

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Ինճիկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մառնիճյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-
բանդյան (*գլխ. խմբագրի*), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տիր-Դանիելյան (*պատ. քարտուղար*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51 : 541.128 : 541.183

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМИ —OD ГРУППАМИ ПЛАТИН-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Т. М. ДАНГЯН, Р. К. АЛИЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VIII 1984

Показано, что на Pt/Al_2O_3 , в отличие от Al_2O_3 , в зависимости от температуры вакуумирования образца может наблюдаться не только последовательный, но и множественный дейтерообмен CH_4 с —OD группами носителя. При давлении метана, равном 10^{-2} тор, измеримая скорость реакции в случае Pt/Al_2O_3 достигается при 70° , тогда как на чистой Al_2O_3 —при 200° .

Предположено, что в механизме дейтерообмена на Pt/Al_2O_3 существенную роль играет спилlover водорода.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Реакции изотопного обмена углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов являются одним из информативных методов изучения механизма гетерогенных каталитических процессов [1, 2].

Гетерогенный изотопный обмен чаще всего проводится в трех вариантах—между углеводородом и дейтерием [3], простыми и их дейтерозамещенными углеводородами [4] и, наконец, в случае окисных катализаторов между углеводородом и поверхностными гидроксильными группами [4, 5].

Изотопный обмен метана с поверхностными дейтероксильными группами намного быстрее протекает на окиси алюминия, чем на поверхности алюмосиликатных катализаторов [4]. В работе [5] для выяснения роли различных —OH групп в превращениях углеводородов на платин-алюминиевых катализаторах методом ИК спектроскопии изучен обмен между CD_4 и поверхностными гидроксильными группами окиси алюминия. Нанесение Pt как на Al_2O_3 , так и на SiO_2 приводит к тому, что обмен между D_2 и поверхностными гидроксильными группами наблюдается при более низких температурах [6]. Можно предположить, что и в случае дейтерообмена CH_4 с поверхностными —OD группами нанесение Pt на поверхность окиси алюминия приведет к изменению кинетики и механизма реакции, что и явилось целью представленной работы.

Экспериментальная часть

Образец 0,3% $Pt/\gamma-Al_2O_3$ готовили пропиткой окиси алюминия ($S_{уд} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$) платинохлористоводородной кислотой и затем сушили при 120° в токе воздуха в течение 2 ч с последующим восстановлением в токе водорода в течение 2 ч при 350° и прогревом в вакууме при 550° . Дейтерирование гидроксильных групп образцов окиси алюминия и пла-

тин-алюминиевого катализатора (навески по 0,2 г) проводили при 100° многократным обменом с парами тяжелой воды, после чего образцы вакуумировали при различных температурах до давления 10^{-4} тор.

Реакция обмена изучалась на высоковакуумной установке с предельным разрежением $1 \cdot 10^{-7}$ тор. Продукты реакции анализировались омегатронным масс-спектрометром ИПДО-2А. Обмен проводили в статическом реакторе, откуда с помощью диффузионного и молекулярно-ситового насосов через вентиль-дозатор и датчик масс-спектрометра при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ тор непрерывно откачивалась небольшая часть реакционной смеси. Изучение кинетики проводилось при давлении метана в реакторе 10^{-2} тор. Реакционный объем составлял 0,725 л.

Результаты экспериментов

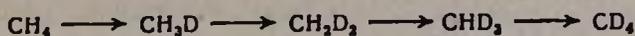
В предварительных опытах была изучена кинетика обмена CH_4 с поверхностными—OD группами чистой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После дейтерирования поверхности образец откачивался при 550° в вакууме 10^{-4} тор в течение одного часа. Реакция обмена начинала идти с заметной скоростью с 200°. При давлении метана 1 тор и температуре 340° была определена концентрация поверхностных —OD групп, способных к дейтерообмену. По сумме атомов дейтерия, заместивших атомы водорода в метане, она равнялась $1,9 \cdot 10^{14}$ OD/см². Это значение близко к полученному в работе [7]. При давлении метана 10^{-2} тор количество поверхностных —OD групп взятой навески более чем в 100 раз превышало число молекул CH_4 в реакторе, что позволяло при изучении кинетики пренебречь изменением концентраций дейтерокислых групп вплоть до самых глубоких превращений.

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования метана и образования его изотопов при 340°. Как видно из этого рисунка, обмен происходит путем последовательного замещения атомов водорода в молекуле метана дейтерием. Порядок реакции, определенный из зависимости начальной скорости расходования метана от его давления, оказался равным $\approx 0,9$.

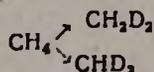
Скорость обмена зависит от температуры предварительного вакуумирования образца после дейтерирования поверхности. Она имеет максимальное значение при 550°, а заметный обмен начинается при обработке выше 400°. Характер обмена (последовательный) остается неизменным при варьировании как температуры предварительной обработки, так и температуры самой реакции.

На платин-алюминиевом катализаторе реакция обмена, при прочих одинаковых условиях, протекает при более низких температурах. Она идет с заметной скоростью, начиная с 70°. Это на 130° ниже по сравнению с наблюдаемой в случае чистой окиси алюминия. После высокотемпературной вакуумной обработки (550°) характер реакции остается таким же, как и в случае чистой окиси алюминия—т. е. на поверхности наблюдается последовательный обмен. Однако картина обмена меняется, если катализатор после дейтерирования вакуумировать

при более низких температурах. Оказалось, что после такой обработки наряду с последовательным



наблюдается множественный



и полный обмен



По результатам экспериментов можно выделить две температурные области предварительной вакуумной обработки: низкотемпературную—150—230° и высокотемпературную—250—550°. После низкотемпературного вакуумирования образца наблюдаются все три вида обмена (рис. 2). В этой области обработки характер обмена не зависит от температуры вакуумирования, однако зависит от температуры реакции и при ее повышении сдвигается в сторону множественного и полного обмена (табл. 1). В высокотемпературной области вклад множественного и полного обмена с повышением температуры обработки уменьшается и при вакуумировании выше 370° на поверхности происходит только последовательный обмен (табл. 2).

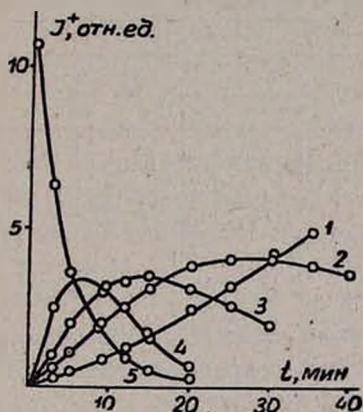


Рис. 1. Кинетика реакции дейтерирования метана на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T=340^\circ\text{C}$: 1 — CD_4 , 2 — CHD_3 , 3 — CH_2D_2 , 4 — CH_3D , 5 — CH_4 .

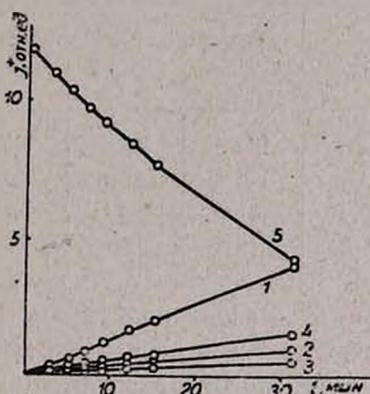


Рис. 2. Кинетика реакции дейтерирования метана на 0,3% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 110°C . Вакуумная обработка при 200°C . Обозначения кривых как и на рис. 1.

Кроме того, был выявлен ряд других отличий по отношению к дейтерообмену между окисью алюминия и платин-алюминиевым катализатором. Для последнего интересным оказалось наличие «периода индукции». Из рис. 3 видно, что сразу после обработки тяжелой водой и вакуумирования образца с напуском первой порции метана скорость обмена вначале растет, т. е. происходит активация катализатора. После откачки и повторного напуска метана «период индукции» не наблюдается.

После проведения реакции при 110° и последующей откачки реакционной смеси в реактор при этой же температуре было напущено небольшое количество D_2 . При этом было обнаружено мгновенное выделение в газовую фазу CD_4 , что говорит о наличии способных к гидрированию атомов углерода на поверхности платиновых кластеров.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на распределение изотопов метана после низкотемпературной вакуумной обработки при конверсии метана $\approx 14\%$ (распределение пересчитано на 100 единиц концентрации изотопа CH_3D)

CH_nD_{4-n}	T, °C				
	200	175	150	117	77
CH_3D	100	100	100	100	100
CH_2D_2	56,2	45,2	35,1	40	48,5
CHD_3	175	134	70,2	80	50
CD_4	631	480	272	224	50

Таблица 2

Влияние термической вакуумной обработки на распределение изотопов метана (температура реакции 110° , распределение пересчитано на 100 единиц концентрации изотопа CH_3D , конверсия метана $\approx 25\%$)

CH_nD_{4-n}	T, °C						
	220	245	270	295	320	345	370
CH_3D	100	100	100	100	100	100	100
CH_2D_2	44,5	56,5	86,7	78,5	47,8	28,2	25,2
CHD_3	61	94	87	47,4	15,9	3,4	2,2
CD_4	218	160	49,6	7,5	—	—	—

В целом реакция обмена на платин-алюминиевом катализаторе имеет хорошую воспроизводимость, однако при определенных условиях можно наблюдать обратимое отравление катализатора.

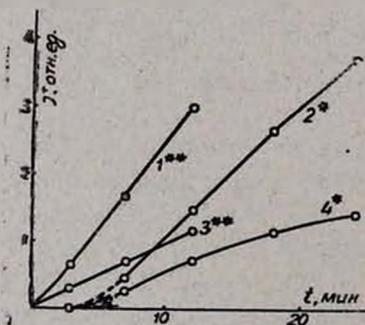


Рис. 3. Зависимость образования дейтероизотопов CH_4 и CH_3D от времени при $T=110^\circ C$; * — первый напуск CH_4 , ** — второй напуск CH_4 . 1, 2 — CD_4 , 3, 4 — CH_3D .

После предварительной низкотемпературной обработки при 200° и проведения реакции при 110° реактор был вновь откачан при 200° . При повторном напуске метана при 110° оказалось, что скорость обмена

уменьшилась примерно в 7 раз. Активность катализатора восстанавливается после обработки парами тяжелой воды.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, нанесение платины на поверхность окиси алюминия приводит к изменению картины дейтерообмена метана с поверхностными —OD группами. На Pt/Al₂O₃ по сравнению с Al₂O₃ происходит понижение температуры реакции. На первом из этих катализаторов после предварительной низкотемпературной обработки реакция смещается в сторону множественного и полного обмена, в то время как после подобной обработки чистой окиси алюминия реакция вообще не имеет места.

Наличие «периода индукции» при обмене на Pt/Al₂O₃ и обнаружение на поверхности атомарно-дисперсного углерода позволяет предположить, что последний активирует поверхность платиновых кластеров. Аналогичный результат был получен и в работе [8] по гидрированию этилена. Тот факт, что вакуумная обработка при более высокой температуре «карбидизированного» катализатора приводит к снижению активности, можно объяснить, предположив наличие миграции атомов углерода и их агрегацией или обратимым изменением структуры поверхности металла в присутствии углерода [9].

Понижение температуры реакции и наличие множественного и полного обмена на платин-алюминиевом катализаторе можно было бы объяснить, предположив, что на платине после дейтерообмена с тяжелой водой остаются собственные дейтероксильные группы, которые очень активны. Однако расчеты показывают, что во взятой навеске (0,2 г) катализатора существуют ~5,10¹⁶ атомов платины, в то время как в образовании дейтероизотопов метана при давлении 1 тор во множественном обмене участвуют свыше 10¹⁹ атомов дейтерия, откуда видно, что не —OD группы на платине обеспечивают множественный или полный обмен. Данный расчет одновременно указывает и на то, что —OD группы, расположенные на границе металла с носителем, также не могут обеспечить столь высокой степени обмена. Отсюда следует, что механизм обмена должен включать в себя миграцию водорода по поверхности катализатора. Таким процессом, по-видимому, является спилловер активного водорода, образующегося при диссоциации метана на поверхности платиновых кластеров, и его обмен с поверхностными дейтероксильными группами. Для протекания реакции, очевидно, требуется возврат дейтерия на поверхность металла.

Отсутствие в литературе достоверных данных о природе спилловера [10] не дает возможности четко представить картину миграции водорода и механизм реакции обмена. Данные табл. 2, из которых видно, что с повышением температуры реакции преобладает полный обмен, можно объяснить как увеличением скорости распада метана на поверхности, так и увеличением скорости миграции и обмена водорода.

В области высокотемпературной обработки с повышением температуры вакуумирования наблюдается тенденция к последовательному

обмену (табл. 2), что может быть связано с дегидратацией поверхности. Имеющиеся в литературе данные не исключают возможности объяснения такого смещения изменением поверхностной структуры самого металла [11].

В области низкотемпературной обработки соотношение дейтериевых изотопов метана не зависит от температуры вакуумирования, а наблюдаемые изменения каталитической активности, как указывалось выше, определяются структурой и составом поверхности частиц нанесенного металла.

ՄԵԹԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈՆԱՆԱԿՈՒՄԸ ՊԼԱՏԻՆ-ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ —OD ԽՄԲԵՐԻ ԴՅՑ

Տ. Մ. ԴԱՆԴՅԱՆ, Ռ. Կ. ԱԼԻԵՎ և Ա. Բ. ՆԱԼԵԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ Pt/Al₂O₃-ի վրա, ի տարբերություն Al₂O₃-ի, կախված չերմաստիճանից դիտվում է դեյտերիումի ոչ միայն հաջորդական, այլև բազմակի փոխանակում CH₄-ի և կրիչի—OD խմբերի միջև:

Մեթանի 10⁻² տոր ճնշման դեպքում Pt/Al₂O₃-ի վրա ռեակցիայի արագությանը շահելի է դառնում սկսած 70°-ից, այն ժամանակ, երբ Al₂O₃-ի վրա՝ 200°-ից: Ենթադրվում է, որ Pt/Al₂O₃-ի վրա դեյտերիումի փոխանակման մեխանիզմում զգալի դեր է խաղում ջրածնի սպիլովեր էֆեկտը:

ISOTOPIC EXCHANGE OF METHANE BY OD GROUPS ON PLATINUM-ALUMINA CATALYST SURFACES

T. M. DANGHIAN, R. A. ALIEV and K. B. NALBANDYAN

It has been shown that contrary to Al₂O₃ surfaces not only subsequent, but also multiple deuterium exchange is observed between methane and —OD groups of the carrier on Pt/Al₂O₃ surfaces depending on the vacuum temperature treatment of the sample. In the case of methane pressures of 10⁻² torr the reaction rate becomes measurable on Pt/Al₂O₃ surfaces when a temperature of 70°C has been reached, while on those of Al₂O₃ the same rate is reached at 200°C. The hydrogen spillover is supposed to play a significant role in the deuterium exchange mechanism on Pt/Al₂O₃.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Э. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956.
2. С. Kemball, Advan. Catal., 11, 223 (1959).
3. Ч. Кембал, с сб. «Основы предвидения каталитического действия», Изд. «Наука», М., т. 2, 1970.
4. J. G. Larson, W. K. Hall, J. Phys. Chem., 69, 3080 (1965).
5. В. Н. Гавский, А. К. Потапович, Л. И. Лафер, В. И. Якерсон, Изв. АН СССР, ХИ, 2, 275 (1984).
6. P. Mukherji, K. Gadgil, R. D. Gonzalez, J. Indian Chem. Soc., 55, 943 (1978).

7. W. K. Hall, H. P. Leftin, F. J. Cheselso, D. E. O'Relly, J. Catal., 2, 506 (1963).
8. S. J. Tomson, J. L. Wislode, Trans. Faraday Soc., 58, 1170 (1962).
9. D. W. Blakely, G. A. Somorjai, Surface Sci., 65, 419 (1977).
10. X. M. Микачев, P. B. Дмитриев, A. H. Детюк, K. Г. Штейнберг, Г. А. Бремер, Изв. АН СССР, ХН, 12, 2682 (1978).
11. J. R. Anderson, R. J. McDonald, J. Catal., 13, 345 (1969).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 349—355 (1985 г.)

УДК 543.42+543.123.23

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ХЛОРОФОРМА С ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и В. С. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1984

Методами ЯМР-¹H и ИКС изучено комплексообразование хлороформа с диметил-, диэтил- и дибутилсульфоксидами. С помощью количественной обработки данных ЯМР рассчитаны термодинамические параметры 1:1 комплексов R₂SO---HCCl₃ в тетрахлоруглероде. В ИК спектрах образование комплексов приводит к усилению интенсивности и смещению полосы SO колебания в сторону низких частот.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 14.

Протоноакцепторные свойства сульфоксидов, изученные спектральными методами, проявляются в образовании водородной связи сульфоксидной группы с водой, аминами, фенолами и кислотами. Перечисленные выше молекулы протонодоноров способны сами образовывать межмолекулярные водородные связи. Это обстоятельство требует более точного выбора концентрационного интервала для расчета термодинамических характеристик комплексов 1:1 (S=O---HX) в нейтральных растворителях.

Выбор хлороформа в качестве протонодонора для определения протоноакцепторной способности сульфоксидов выгоден именно тем, что он слабо самоассоциирован. В этом смысле хлороформ является удобным модельным протонодонором для изучения электронодонорных свойств оснований методом водородных связей [1]. Согласно данным ЯМР-¹H, уже при концентрации меньше 0,1 М химический сдвиг протона хлороформа в нейтральном растворителе ($\delta_{\text{СНСI}_3}$) остается практически неизменным [2, 3]. В работах [1, 2, 4] методами ЯМР-¹H и ИКС было изучено комплексообразование хлороформа с большим числом органических оснований. В данном сообщении с помощью методов ЯМР-¹H и ИКС изучено комплексообразование диалкил (диметил-, диэтил-, дибутил-)сульфоксидов с хлороформом и сделано сравнение их основности в этом ряду.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР-¹H записаны на спектрометре «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» (60 МГц). Часть спектров снята на спектрометре «TESLA

BS-497» (100 МГц). В этом случае стабилизация поля была произведена по ^2H с использованием ацетона- d_6 в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги в тройных системах сульфоксид—хлороформ— CCl_4 измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. Температурный интервал измерений от -10 до $+54^\circ$. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20. Приготовленные образцы с определенными концентрациями помещались между пластинками из NaCl , следовательно, толщина слоя не фиксировалась. Сульфоксиды были очищены и перегнаны в атмосфере азота.

Результаты и обсуждения

Для расчета из данных ЯМР- ^1H термодинамических параметров комплексообразования изучена зависимость δ_{HCl_3} от концентрации сульфоксида в тетрахлоруглероде. Добавление сульфоксида приводит к сдвигу сигнала хлороформа в сторону слабого поля, обусловленному

образованием водородной связи $\text{>S=O} \cdots \text{HCCl}_3$. Следует отметить, что сульфоксиды также самоассоциированы. В частности, нами было показано, что диэтилсульфоксид ассоциирован за счет межмолекулярных водородных связей $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdots \text{HC} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ [5, 6]. Поэтому

количество сульфоксида варьировалось в области сравнительно меньших концентраций. Концентрация хлороформа поддерживалась постоянной 0,05 моль/л, а сульфоксида изменялась в интервале от 0,4 до 1,2 моль/л. При этих условиях можно применять уравнение для расчета константы комплексообразования состава 1 : 1 [2, 3]:

$$\frac{1}{\delta_A^m - \delta_A} = \frac{1}{k \Delta \delta m} + \frac{1}{\Delta \delta}$$

δ_A — химический сдвиг хлороформа в мономерном состоянии; δ_A^m — наблюдаемый химический сдвиг хлороформа; $\Delta \delta = \delta_{\text{AD}} - \delta_A$, где δ_{AD} = хим. сдвиг хлороформа в комплексе; m — мольная доля электронодонора, в данном случае, сульфоксида.

Это уравнение после преобразования можно изобразить следующим образом:

$$\frac{\delta_A^m - \delta_A}{m} = k \cdot \Delta \delta - k (\delta_A^m - \delta_A)$$

Полученные данные приведены в табл. 1.

Из графической зависимости в координатах $\frac{\delta_A^m - \delta_A}{m}$ от $\delta_A^m - \delta_A$ были определены константы комплексообразования в мольных долях, а из температурной зависимости констант комплексообразования вычислены величины энтальпии и энтропии комплексообразования. Из данных

Таблица

Данные химических сдвигов хлороформа (60 МГц) в зависимости от мольной доли сульфоксидов при трех температурах

R ₂ SO	t, °C	+34				+44				+54			
ДМСО	m, мол. доля	0,038	0,057	0,076	0,093	0,038	0,057	0,076	0,093	0,038	0,057	0,076	0,093
	$\delta_A^H - \delta_A$, Гц	17,33	22,86	25,86	29,16	15,96	20,94	25,02	27,96	14,59	19,38	23,76	26,40
ДЭСО	m, мол. доля	0,039	0,058	0,078	0,098	0,039	0,058	0,078	0,098	0,039	0,058	0,078	0,098
	$\delta_A^H - \delta_A$, Гц	19,50	26,55	29,25	34,15	17,10	22,50	26,25	31,13	15,45	19,50	23,78	30,15
ДБСО	m, мол. доля	0,040	0,055	0,072	0,088	0,040	0,055	0,072	0,088	0,040	0,055	0,072	0,088
	$\delta_A^H - \delta_A$, Гц	19,88	24,75	29,25	33,00	16,13	21,00	25,50	29,25	15,00	18,75	24,00	27,00

табл. 2 следует, что удлинение углеводородного радикала в этом ряду сульфоксидов приводит к увеличению их основности (согласно значениям ΔH). Этот результат согласуется с данными, полученными на основании УФ и ИКС измерений большого ряда сульфоксидов [7]. Для сравнения отметим, что энтальпия комплексообразования хлороформа с ацетоном в циклогексане, определенная методом ЯМР, имеет меньшую величину. В литературе приводятся как значение 2,3 [2], так и 3,5 ккал/моль [4]. В работе [1] приведены термодинамические характеристики водородных связей большого ряда трехзамещенных метанов как с ацетоном, так и с ДМСО. Практически во всех случаях значение энтальпии комплексообразования для ДМСО больше. Большее значение энтальпии комплексообразования в случае сульфоксидов, очевидно, обусловлено их большей протонакцепторной способностью по сравнению с ацетоном.

Таблица 2

Термодинамические параметры комплексообразования хлороформа с дивалкилсульфоксидами

R_2SO	$K_m (K_c) (34^\circ)$	$K_m (K_c) (44^\circ)$	$K_m (K_c) (54^\circ)$	$-\Delta H,$ ккал/моль	$-\Delta S.$ э. е.
ДМСО	12,7 (1,1)	9,8 (0,93)	7,9 (0,8)	4,7 + 0,2	10,16
ДЭСО	10,7 (1,05)	8,8 (0,75)	6,1 (0,54)	5,58 + 0,4	13,23
ДБСО	8,7 (1,0)	6,0 (0,67)	4,7 (0,46)	6,2 + 0,3	15,74

Следует отметить, что в работе [8] методом ЯМР- 1H были определены термодинамические параметры комплексообразования хлороформа с ДМСО в CCl_4 . В частности, для состава 1 ДМСО : 1 хлороформ было найдено значение энтальпии комплексообразования 1,6 ккал/моль. Это, заниженное в сравнении с полученными нами, значение ΔH было получено для более низких температур в интервале от $+30$ до -9° . Для объяснения этого расхождения и подтверждения достоверности полученных результатов система ДМСО—хлороформ в CCl_4 нами была изучена и при этих низких температурах. На рис. 1 приведена зависимость изменения $\delta_A'' - \delta_A'$ для водородной связи хлороформа с ДМСО в CCl_4 при четырех разных концентрациях ДМСО в температурном интервале -10 — $+54^\circ$. Как видно из рисунка, эта зависимость характеризуется двумя областями с разными наклонами a и b . Найденное нами для низкотемпературной области a значение ΔH практически совпало со значением, полученным в работе [8]. Изменение наклона зависимости $\delta_A'' - \delta_A'$ и уменьшение величины ΔH при низких температурах можно трактовать исходя из способности сульфоксидов образовывать самоассоциаты. Очевидно, что при более низких температурах самоассоциация (в частном случае, димеризация) становится заметней. Это приводит к снижению концентрации свободных молекул ДМСО и в этом случае применение уравнения для комплексов состава 1 : 1 будет неточным [2]. Поэтому выбранный нами температурный интервал для расчета ΔH комплекса состава 1 : 1 более правилен. Отметим также, что, согласно ЯМР- 1H (400 МГц) данным, приведенным в работе [9], в этом

же температурном интервале (от $+26$ до $+54^\circ$) не происходит резких изменений в ассоциативной структуре ДМСО.

Взаимодействие хлороформа с сульфоксидами изучено и методом ИКС. Известно, что сульфоксиды характеризуются поглощением в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$. При этом влияние концентрации и типа растворителя на частоту и интенсивность полос поглощения SO группы объясняется разрушением ассоциатов между молекулами сульфоксида или образованием водородной связи между сульфоксидом и протонодонорным растворителем [10—13]. Это обстоятельство наиболее наглядно иллюстрируется на примере диэтилсульфоксида. Недавно нами было показано, что разбавление диэтилсульфоксида тетрахлоруглеродом приводит к взаимному изменению соотношения интенсивностей полос поглощения при 1069 и 1025 см^{-1} (рис. 2а). При этом происходит уменьшение интенсивности полосы, обусловленной ассоциированной формой ДЭСО (1025 см^{-1}), и увеличение интенсивности полосы при 1066 см^{-1} , обусловленной неассоциированной, мономерной формой ДЭСО [6].

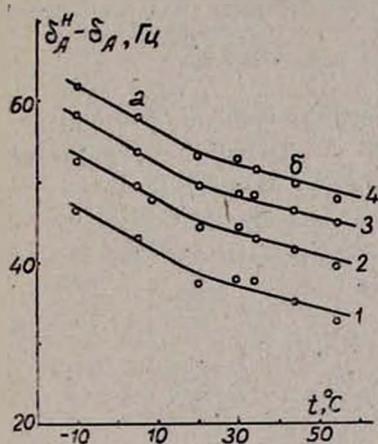


Рис. 1. Зависимость изменения хим. сдвига хлороформа (100 МГц) от температуры при разных концентрациях ДМСО в CCl_4 : 1—0,6, 2—0,8, 3—1,0, 4—1,2 моль/л.

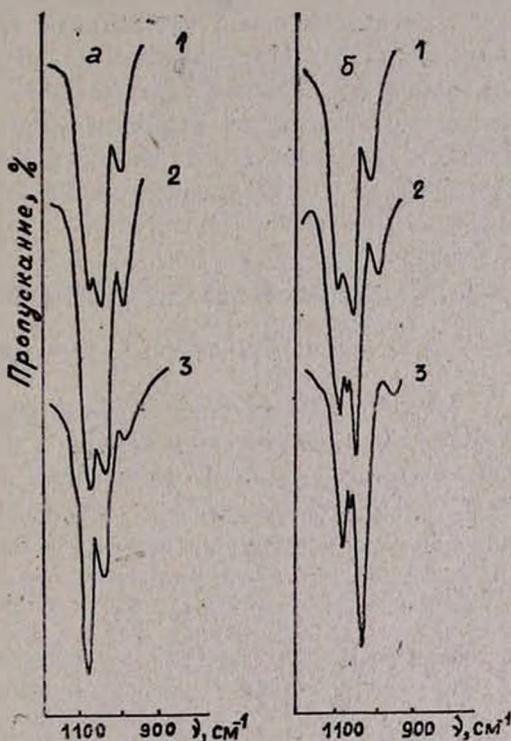


Рис. 2. Изменение интенсивностей поглощения SO колебаний в системах: а — ДЭСО— CCl_4 , б — ДЭСО— CHCl_3 . На обоих рисунках: 1 — чистый ДЭСО, 2 — 1 моль/л ДЭСО, 3 — 0,1 моль/л ДЭСО.

Такие апротонные растворители, как гексан, ацетон и ацетонитрил, хотя и отличаются своими значениями диэлектрической проницаемости, имеют практически одинаковое с тетрахлоруглеродом влияние на соотношение интенсивностей этих полос. Такая же ситуация имеет место и для диизопропилсульфоксида [10]. Добавление хлороформа не приводит к взаимному изменению соотношения интенсивностей, а наоборот, происходит некоторое увеличение интенсивности низкочастотной полосы (1025 см^{-1}) (рис. 2б). Этот результат, несомненно, указывает на

образование комплекса с водородной связью $(C_2H_5)_2SO \cdots HCCl_3$. Полоса поглощения этого комплекса, по-видимому, частично перекрывается полосой поглощения существующих ассоциатов ДЭСО-ДЭСО.

Как видно из рис. 26, в области 1042 см^{-1} имеет место слабое поглощение. Подобная картина наблюдалась и в работе [10]. Появление этой новой полосы может быть результатом взаимодействия комплексов хлороформ-сульфоксид, происходящего по диполь-дипольному механизму. Такое толкование было применено в работе [14] для объяснения триплетной структуры полос поглощения SO колебания в ИК спектрах растворов ДМСО с карбоновыми кислотами. Три полосы поглощения в области SO колебания образуются не только в присутствии кислот, но и в присутствии других протонодоноров, например, в системе ДМСО—вода [13].

Разбавление ДБСО тетрахлоруглеродам приводит к незначительному смещению одной интенсивной полосы поглощения SO в сторону высоких частот. При уменьшении концентрации ДБСО в CCl_4 от 6 до $0,1 \text{ моль/л}$ эта полоса соответственно смещается от 1032 до 1040 см^{-1} , что также объясняется разрывом ассоциатов ДБСО под действием CCl_4 . Такой же эффект наблюдался для ДМСО. Добавление CCl_4 приводит к постепенному перемещению основной частоты SO группы ДМСО от 1048 до 1070 см^{-1} [12, 13].

ԳԻԱԿԻՆՍՈՒԼՅՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՔԼՈՐՈՖՈՐՄԻ ԿՈՄՊԼԵՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ և Վ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ

$U^{13}C$ - 1H և 1H սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է բրոմ-ֆորմի կոմպլեքսագոյացումը դիմեթիլ-, դիէթիլ- և դիբուտիլ-սուլֆօքսիդների հետ: $U^{13}C$ - 1H տվյալների քանակական մշակմամբ հաշվված են $R_2SO \cdots HCCl_3$ կոմպլեքսների թերմոդինամիկական պարամետրերը: Իկ սպեկտրներում կոմպլեքսների առաջացումը բերում է SO տատանման շերտի ինտենսիվության ուժեղացման և շեղման ցածր հաճախականությունների կողմը:

ON THE COMPLEX FORMATION OF DIALKYL SULPHOXIDES WITH CHLOROFORM

Sh. A. MARKARIAN, N. M. BEYLERIAN and V. S. DAVTIAN

By the use of 1H NMR and IR spectral methods the complex-formation of dimethyl, diethyl and dibutyl sulphoxides with chloroform has been investigated. On the basis of 1H NMR data thermodynamic parameters of the complexes $R_2SO \cdots HCCl_3$ have been estimated. In IR spectra the complex formation leads to a change of frequencies and intensities in the $S=O$ stretching band.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. К. Погорелый, Т. Б. Вишнякова, Усп. хим., 53, 1985 (1984).
2. G. R. Willey, S. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 94, 3287 (1972).
3. Б. А. Геллер, Л. К. Скрунц, ТЭХ, 9, 556 (1973).

4. *L. Lunazzi, F. Taddel*, Spectrochim. Acta, 24A, 1479 (1968).
5. *Ш. А. Маркарян, В. С. Даотян, Н. М. Бейлерян*, ЖСХ, 25, 155 (1984).
6. *Ш. А. Маркарян, В. С. Даотян, Н. М. Бейлерян*, Арм. хим. ж., 37, 343 (1984).
7. *Ю. Л. Фролов, Л. М. Синеговская, Н. К. Гусарова, В. В. Кейко, Г. Г. Ефремова, С. В. Амосова, Б. А. Трофимов*, в сб. «Реакционная способность орг. соединений», т. 13, вып. 2 (46), 1976, стр. 257.
8. *У. Н. Shaw, N. C. Li*, Canad. J. Chem., 48, 2090 (1970).
9. *R. T. M. Bicknell, D. B. Davies, K. G. Lawrence*, J. Chem. Soc. Far. Trans., 78, 1595 (1982).
10. *T. Cairns, G. Eglington, D. T. Gibson*, Spectrochim. Acta, 20, 31 (1964).
11. *G. Fini, P. Mirone*, Spectrochim. Acta, 32A, 625 (1976).
12. *M. T. Forel, M. Tranquille*, Spectrochim. Acta, 26A, 1023 (1970).
13. *A. Bertoluzza, S. Bonora, M. A. Battaglia, P. Monti*, J. Raman. Spectr., 8, 231 (1979).
14. *Г. В. Гусакова, А. Л. Смолянский*, Опт. и спектр., 32, 509 (1972).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 355—360 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546 : 72 : 66.021.97546.881 : 661.888

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМ. ССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Поступило 12 I 1984

Проведены ориентировочные термодинамические расчеты для взаимодействия сложных оксидов (магнетит, титаномгнетит и оливин), входящих в состав концентрата магнетит-оливинитовой руды с минеральными кислотами HCl, H₂SO₄, HNO₃, в температурном интервале 298—373 К. Расчеты показали принципиальную возможность отделения магнетита от породообразующих минералов (оливин) путем разложения концентрата серной и разбавленной азотной кислотами.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Сваранцское месторождение магнетит-оливинитовой руды является одним из перспективных месторождений железных руд Арм.ССР [1]. Однако содержание железа в среднем составляет ~20% [1—3], что является основным его недостатком. Руда физическими способами обогащается с трудом—трехстадийной мокрой магнитной сепарацией удалось получить концентрат с содержанием 55% железа [2]. Это содержание не является кондиционным, и концентрат нуждается в дальнейшем обогащении.

В этих рудах содержится также ванадий (V ≈ 0,13%), который при обогащении в основном переходит в концентрат и таким образом концентрат становится сырьем для получения соединения ванадия.

Целью настоящей работы является исследование принципиальной возможности переработки концентрата магнетит-оливинитовой руды путем химического обогащения для дальнейшего повышения в нем содержания железа и ванадия.

Концентрат подвергался спектральному исследованию (табл.).

*Таблица**

Результаты спектрального анализа концентрата
(55% Fe) Сваранцской руды

Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
Si	> 5,000	V	> 0,100
Al	> 1,000	Zr	< 0,001
Mg	> 1,000	Zn	0,100
Ca	> 0,100	Pb	< 0,001
Fe	> 5,000	Ba	0,010
Mn	0,300	Ga	< 0,001
Ni	0,010	Cr	0,020
Ti	0,030		

Минералогические исследования показали, что исходная руда в основном состоит из магнетита (Fe_3O_4), титаномагнетита ($FeTiO_3$) и оливина [$(Fe, Mg)_2SiO_4$] [2].

После мокрой магнитной сепарации основная часть оливина переходит в хвосты, т. е. меняется количественное соотношение минералов. Полученный концентрат содержит: магнетита $\sim 60 \div 70\%$, титанооливина [$(Fe, Mg)_2SiO_4$] [2].

Однако в полученном концентрате несущей породой остается оливин, в котором мелко вкраплен магнетит. Концентрат трудно обогащается физическими методами и требует более активных химических методов.

Ванадий сконцентрирован в рудных минералах, главным образом, титаномагнетите и магнетите, где он изоморфно замещает основное трехвалентное железо ($r_{Fe^{+++}} = r_{V^{+++}} = 0,67 \text{ \AA}$ [4]). Следовательно, при уменьшении содержания пустой породы в концентрате содержание ванадия увеличится.

Предварительные опыты показали, что при химической переработке концентрата магнетит-оливинитовой руды Сваранцкого месторождения минеральными кислотами в раствор переходят соответствующие соли магния и железа, при этом растворяется также магнетит. Однако плотность магнетита (5,2) значительно больше плотности оливина (3,0), что вместе с другими факторами и приводит к разности скорости растворения этих двух минералов.

Для выяснения возможности дальнейшего повышения содержания магнетита в концентрате с удалением пустой породы (оливина) путем

* Прimesи кобальта, олова, бериллия, меди не обнаружены в пределах чувствительности спектрографического метода анализа.

разложения кислотами проведены предварительные термодинамические расчеты. Расчеты проводились для реакций Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 соответственно с минеральными кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 в температурном интервале от 298 до 373 К для водных растворов.

Сравнение значений энергии Гиббса (ΔG_T^0) для этих реакций позволяет определить предпочтительность протекания одной реакции перед другими. Расчет значений ΔG_T^0 можно провести при помощи уравнения:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1)$$

Имея в виду, что изменение энтропии и энтальпии в температурном интервале 298—373К незначительно, $\int_0^T \Delta C_p dT$ и $T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$, можно пренебречь и выразить ΔG_T^0 в виде простого уравнения;

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (2)$$

Расчетные значения теплоемкостей ΔC_p для рассмотренных реакций в исследуемом температурном интервале оказались очень маленькими. Поэтому вклад температурных составляющих энтальпии и энтропии незначителен, что дает основание применять уравнение 2.

Для наглядности сравнения относительного сродства минералов с минеральными кислотами расчеты проведены для 1 моля реагента. Так как процесс протекает в водном растворе, расчеты проведены для ионно-молекулярных уравнений.

В принятом температурном интервале фазовых изменений в энтропии и теплосодержании не наблюдается.

В расчетах использованы термодинамические константы, опубликованные за последнее время в отечественной и зарубежной литературе [5, 6]**.

На рисунке приводится график зависимости ΔG_T^0 от температуры.

Сопоставление значений ΔG_T^0 для реакций Fe_3O_4 , Fe_2SO_4 и Mg_2SiO_4 с кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 (рис. а, в, с) показывает принципиальную возможность отделения магнетита от силикатов железа и магнезия. В исследуемом температурном интервале почти все реакции термодинамически возможны, но ΔG_T^0 для реакций разложения Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 указанными кислотами имеют более отрицательные значения по сравнению с ΔG_T^0 для реакции разложения магнетита. Сравнение хода кривых (а, в, с) показывает возможность выщелачивания H_2SO_4 или HNO_3 , т. к. при разложении силикатов магнезия и железа этими кислотами получают более отрицательные значения ΔG_T^0 по сравнению с ΔG_T^0 для реакции разложения Fe_3O_4 .

* Так как в литературе отсутствуют термодинамические значения $[(\text{Fe Mg})_2\text{SiO}_4]$, расчеты проведены в отдельности для Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 .

** Для NO_3^- отсутствует значение ΔS_{298}^0 , оно определено из уравнения реакции $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$.

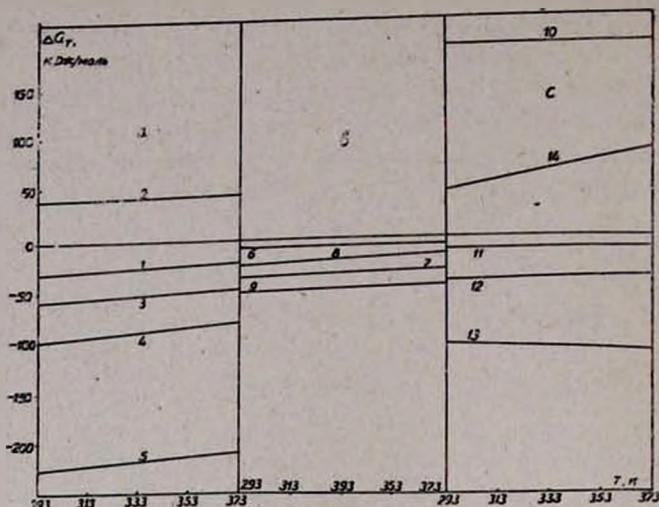
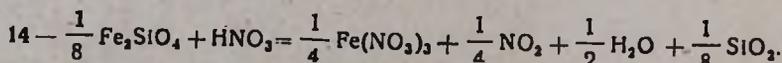
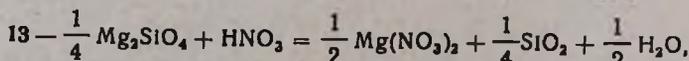
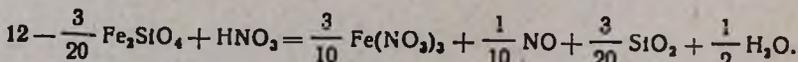
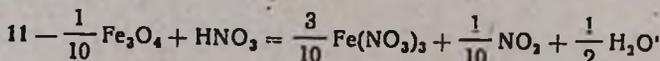
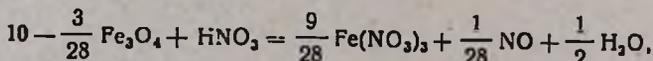
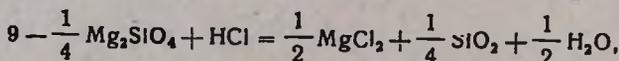
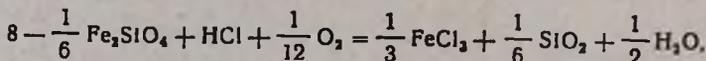
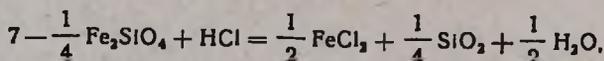
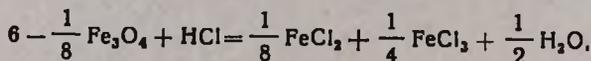
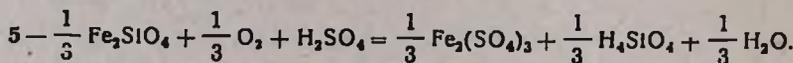
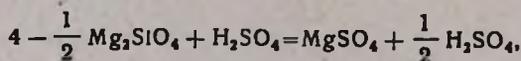
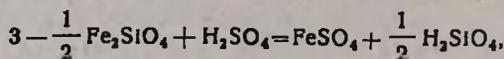
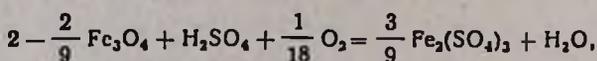
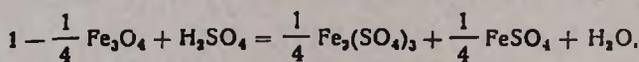


Рис. График зависимости изменения значения ΔG_T^0 от температуры.



В случае HNO_3 менее вероятны реакции с образованием NO_2 , чем NO , что подтверждает целесообразность использования для лучшего отделения магнетита от пустой породы разбавленной азотной кислоты, при котором выделяется NO .

В случае же соляной кислоты все реакции одинакового порядка (по значению ΔG_T^0), т. е. все они термодинамически вероятны.

Таким образом, термодинамический анализ подтверждает возможность отделения магнетита от пустой породы путем разложения серной и разбавленной азотной кислотами.

ՄԱՐԱՆՑԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ (ՀԱՅԿ. ՍՍՀ.) ՄԱԳՆԵՏԻՏ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ
ՀԱՆՔԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՄԻՆԵՐԱԼԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

1. ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԻՄՈՒՆԵՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴԻԱՆ Ե Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Կատարված են նախնական հաշվարկներ մագնետիտ-օլիվինիտային հանքավայրի բաղադրության մեջ մտնող բարդ օքսիդների և միներալային թթուների (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) փոխազդեցության համար 298—373K ջերմաստիճանային միջակայքում: Հաշվարկներով ցույց են տրված մագնետիտի պտման հնարավորությունները սին ապառներից կոնցենտրատը ծծմբական և նոսր ազոտական թթուներով մշակելով:

INVESTIGATION OF THE LEACHING PROCESS OF
THE MAGNETITE-OLIVINITE ORE CONCENTRATE OF
THE SVARANTS DEPOSITS (ARM. SSR) WITH MINERAL ACIDS

I. THERMODYNAMIC GROUNDS OF THE PROCESS

A. A. GYULZADIAN and V. H. MARTIROSIAN

Approximate thermodynamic calculations have been performed for the interaction of complex oxides (magnetite, titanomagnetite and olivine) involved in the composition of the magnetite-olivine concentrate with mineral acids, such as: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , within a temperature range of 293—373 K. The calculations demonstrate a principle possibility of separating the magnetite from rock-forming minerals (olivine) by means of decomposing the concentrate with sulphuric and dilute nitric acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Саградян, Обогащение руд Армении, Изд. «Айастан», Ереван, 1973.
2. А. А. Алчуджян, Б. О. Будагян, А. А. Гюльзадян, Научно-техн. сб. Госкомитета по координации научно-исслед. работ при АН Арм.ССР (серия геология, горное дело и металлургия), 1, 29 (1962).
3. А. А. Алчуджян, А. А. Гюльзадян, Б. О. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Аишкян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 17, 5 (1964).

4. Н. Г. Слотвинский-Сидак, В. К. Андреев. Вападий в природе и технике, Изд. «Зна-
ние», М., 1979.
5. А. Г. Булах, Методы термодинамики и минералогии, Изд. «Недра», Л., 1974.
6. М. Х. Каралетянц, Химическая термодинамика, Изд. «Химия» М., 1975.

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 360—363 (1985 г.)

УДК 546 : 72 : 66.021.97546.881 : 661.888

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМ. ССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

II. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, Н. А. КИРАКОСЯН,
Р. Г. АЛИХАНИЯН и М. А. АШИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 I 1984

Исследован процесс выщелачивания концентрата, полученного после 3-кратной мокрой магнитной сепарации магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (55% Fe, 0,35% V_2O_5) минеральными кислотами HCl, H_2SO_4 , HNO_3 в температурном интервале 298—373 К, с целью дальнейшего повышения в нем содержания железа и ванадия. Показана возможность химического обогащения с селективным удалением из состава концентрата основной массы оливина и увеличением содержания железа и ванадия (V_2O_5) соответственно до 61—65% и 0,45%.

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

Предварительные термодинамические расчеты, проведенные для реакций входящих в состав концентрата сложных оксидов Fe_3O_4 (магнетит), $FeTiO_3$ (титаномагнетит) и $[(Fe, Mg)_2SiO_4]$ (оливин) с минеральными кислотами в температурном интервале 298—373 К, показали принципиальную возможность отделения магнетита от оливина [1].

Исследован процесс выщелачивания оливина минеральными кислотами с выяснением разности скоростей химического растворения составных частей концентрата.

Ввиду того, что природный магнетит труднее растворяется в серной кислоте, чем в других, [2], в первую очередь опыты проведены с этой кислотой.

Состав концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав концентрата руды Сваранцского месторождения

Оксиды	FeO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	CaO	TiO_2	SiO_2	MnO	V_2O_5	вл.	п. п. п.	Всего
Колич. %	28,50	46,13	7,56	4,03	0,35	3,09	7,76	1,00	0,35	0,08	—	98,85

Как видно из данных таблицы 1, содержание ванадия больше кларкового ($K_V = 0,015$) и при обогащении он полностью переходит в кон-

центрат, поскольку минералогически связан с магнетитом и титаномагнетитом. Содержание ванадия (0,02%) в концентрате делает его ценным для получения соединения ванадия.

Опыты проводились на лабораторной установке, описанной в [3]. Определенная навеска концентрата вводилась через трубку в колбу, которая нагревалась до температуры опыта, затем через тубус заливалось рассчитанное количество кислоты и одновременно включалась мешалка. После заливки кислоты температура растворения восстанавливалась в течение 1—2 мин. Через определенное время мешалка останавливалась и содержимое колбы переносилось в стакан. Нерастворившейся остаток отфильтровывался и промывался водой. Промывные воды добавлялись к фильтрату. Остаток высушивался при 105—110° до постоянного веса. Остаток и фильтрат подвергались химическому анализу. Количество кислоты было определено в расчете на полное удаление оливина.

Одновременно изучался переход в раствор магнетита, т. е. определялось соотношение Fe^{+++}/Fe^{++} .

В первой серии опытов изучалась кинетика растворения концентрата в зависимости от концентрации серной кислоты.

Результаты анализов фильтрата и промывных вод нерастворимого остатка представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа фильтрата и промывных вод при навеске 20 г, продолжительности растворения 60 мин, объеме кислоты 400 мл и концентрациях H_2SO_4 2, 5, 10, 50% при разных температурах

Конц. H_2SO_4 , %	t, °C	Выход Fe, %	Fe^{+++}/Fe^{++}
2	20	0,69	2,35
	30	1,22	2,22
	50	2,39	1,76
	70	5,25	2,01
5	20	0,75	2,04
	30	1,40	1,91
	50	4,34	2,13
	70	10,72	2,06
10	20	1,0	2,48
	30	1,9	2,00
	50	6,4	1,82
	70	17,8	2,01
50	20	9,5	1,87
	30	17,0	1,70
	50	28,0	0,42
	70	46,3	0,55

Как видно, во всех случаях при повышении температуры и концентрации H_2SO_4 увеличивается переход железа в раствор. Одновременно замечается уменьшение Fe^{+++}/Fe^{++} , что показывает увеличение скорости растворения оливина. При 50° и концентрации серной кислоты 50% количество двухвалентного железа сильно возрастает, т. е. оливин растворяется быстрее.

Для определения оптимального количества серной кислоты выполнена серия опытов при навеске 20 г, t 50°, продолжительности опыта 50 мин, концентрации кислоты 50% (табл. 3).

Таблица 3

Объем H_2SO_4 , мл	Выход $Fe_{обм}$ в фильтрате, %
75	48,9
50	46,4
25	42,1

В каждом опыте нерастворимый остаток высушивался и подвергался мокрой магнитной сепарации. Высушивались как концентрат, так и пустая порода, и определялось содержание железа во всех образцах. Сепарацию проводили при $H=2000$ Э.

Результаты анализа продуктов химического обогащения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Анализ концентрата после мокрой магнитной сепарации

№ опыта	Кол-во осадка, %	Концентрат, г	Хвосты, г	Содержание железа в концентрате, %	Выход концентрата, II, %	Степень извлечения, %
1	10,99	9,16	1,83	70,52	45,82	59,2
2	11,44	9,64	1,80	65,60	48,18	58,0
3	12,73	11,41	1,32	60,09	57,05	62,8

Определено также содержание ванадия во всех полученных концентратах. Наилучшие результаты получены в опыте 3 с содержанием железа 60%. Этот показатель немного ниже данных опыта 1, где содержание железа высокое, но извлечение низкое ($\sim 60\%$). Низки также содержание и степень извлечения V_2O_5 . В опыте 3 содержание V_2O_5 составляет 0,45%.

Далее была приготовлена большая партия (500 г) концентрата по условиям опыта 3 химического состава:

Оксиды	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	V_2O_5	Всего
Колич., %	3,96	86,70	2,43	2,34	0,36	4,10	0,45	100,34

Растворы, полученные после кислотного выщелачивания, содержат соли железа, магния, алюминия и т. д., которые можно использовать в качестве мелиоранта для засоленных земель Араратской равнины Арм.ССР. Одновременно можно получить оксиды железа и соединения магния. При этом увеличивается степень извлечения железа.

Предварительные опыты показали, что полученный концентрат (табл. 4) легко восстанавливается водородом и подвергается магнитной сепарации.

Таким образом, экспериментально показана возможность химического обогащения с селективным удалением из состава концентрата основной массы оливина и увеличением тем самым содержания железа и ванадия (V_2O_5) соответственно до 60—70 и 0,45%.

ՍՎԱՐԱՆՑԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ (ՀԱՅԿ. ՍՍՀ) ՄԱԳՆԵՏԻՏ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՑԻՆ
ՀԱՆՔԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՄԻՆԵՐԱԼԱՑԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ
ԳՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ՄՇԱԿՄԱՆ ԳՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼՉԱԴՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ն. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ,
Ր. Գ. ԱԼԻԽԱՆՅԱՆ և Մ. Ս. ԱՇԻԿՅԱՆ

Հանքավայրը, տեղ դասվում է մագնիտիտ-օլիվինիտային խմբին, դժվարությամբ է ենթարկվում մագնիսական հարստացման և լավագույն դեպքում կոնցենտրատում երկաթի պարունակությունը հասնում է 55% (72,4% տեսականի նկատմամբ), Կարևոր բաղադրամասերից մեկն էլ վանադիումն է կոնցենտրատում, Կոնցենտրատից պողպատի ստացման ոչ դոմնային եղանակի դեպքում անհրեաժեշտություն է զգացվում գտնել ուղիներ կոնցենտրատում ինչպես երկաթի, այնպես էլ վանադիումի պարունակությունը մեծացնելու համար:

Ներկա աշխատանքում բերված են հանքի հարստացման քիմիական եղանակի փորձնական տվյալները: Մծմբական թթվի ներգործությամբ 298—373° ջերմաստիճանային տիրույթում պրակտիկորեն ստացվել է 61—65% երկաթ և 0,45% վանադիումի օքսիդ պարունակող կոնցենտրատ:

INVESTIGATION OF THE LEACHING PROCESS OF
THE MAGNETITE-OLIVINITE ORE CONCENTRATE OF
THE SVARANTS DEPOSITS (ARM. SSR) WITH MINERAL ACIDS

II. A STUDY OF THE LEACHING PROCESS

A. A. GYULZADIAN, V. H. MARTIROSIAN, N. A. KIRACOSIAN.
R. C. ALIKHANIAN and M. A. ASHIKIAN

Experimental studies have been carried out concerning the leaching process of the concentrate obtained after a triple humid magnetic separation of magnetite-olivinite ores of Svarants deposits (55% Fe, 0,2 V_2O_5) with mineral acids, such as HCl H_2SO_4 and HNO_3 within a temperature range of 298—373°K with the purpose of a further rise in iron and vanadium contents in it. The possibility of chemical enrichment with a selective removal of the main mass of olivine from the concentrate composition by increasing the contents of iron and vanadium (V_2O_5) in the concentrate to 61—65% and 0.45%, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Гюльзадян, В. А. Мартиросян, Арм. хим. ж., 38, 355 (1985).
2. Б. В. Некрасов, Основы, общей химии, Гос. научно-технич. изд. химич. лит-ры, М., 1970, стр. 161.
3. А. А. Алчуджян, А. А. Гюльзадян, Б. О. Будагян, Е. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 17, 5 (1964).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.364+547.233

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХIII. ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ АЛЛЕНОВЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ ПРИ РЕАКЦИИ ЕНИНОЛОВ СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Р. Г. АГАБАБАЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

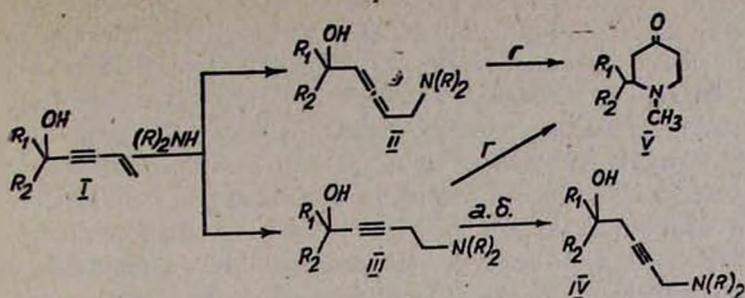
Поступило 11 XII 1984

Присоединение диметиламина и пиперидина к винилацетиленовым спиртам осуществляется по 1,2- и 1,4-положениям ениновой системы. В случае 4-пентен-2-ин-1-ола и 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола выделяются аминоспирты пропаргильного типа, свидетельствующие о возможности прототропных превращений в ходе присоединения.

Библ. ссылок 4.

Региоселективность присоединения аминов к енинам на протяжении ряда лет являлась предметом интенсивного исследования [1—3]. Согласно большинству данных, присоединение протекает по 1,4- и 1,2-направлениям с преобладанием первого. Менее изучены взаимопревращения аддуктов и пути образования аминов пропаргильного типа в условиях реакции.

В настоящей работе упомянутые вопросы рассмотрены на различных непредельных спиртах I. Изучение реакции 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола (Ia) с диметиламином на ранней стадии превращения (100°, 40 мин) показало, что наряду с алленовым изомером IIa образуется продукт 1,2-присоединения, IIIa, образующий в спектре ПМР характерный мультиплет при 2,35 м. д. от $C \equiv CCH_2CH_2$ группировки [3]. При увеличении продолжительности реакции (10—20 ч) аминоспирт IIIa исчезает, и вместо него образуется аминоспирт пропаргильного типа, IVa [4]. Аналогично при взаимодействии 4-пентен-2-ин-1-ола с диметиламином были выделены продукты 1,2- и 1,4-присоединения, IIIб и IIб, а также изомерный аминоспирт IVб. Контроль за составом реакционной смеси, проведенный с помощью ГЖХ, показал, что в этом случае также первоначально образующийся ацетиленовый изомер IIIб со временем исчезает и взамен получается пропаргильный аминоспирт IVб, отсутствующий на ранней стадии превращения. Показано, что индивидуальные IIб и IVб не переходят друг в друга в условиях реакции, а аминоспирт IIIб быстро изомеризуется в IIб и IVб.



- а. $R_1=R_2=CH_3$; б. $R_1=R_2=H$, $R=CH_3$; в. $R_1=R_2=H$, $(R)_2=(CH_2)_5$;
 г. $R_1=изо-C_3H_7$, $R_2=H$, $R=CH_3$; д. $R_1=изо-C_3H_7$, $R_2=H$, $(R)_2=(CH_2)_5$;
 е. $R_1=C_2H_5$, $R_2=R=CH_2$; ж. $R_1=C_4H_9$, $R_2=R=CH_2$; з. $R_1, R_2=(CH_2)_5$, $R=CH_3$.

Вторичный ениновый спирт Iг при взаимодействии с диметиламином и пиперидином также образует алленовый, IIг, и ацетиленовый, IIIг, изомеры. Соотношение 1,2- и 1,4-аддуктов зависит от среды. При проведении реакции в воде оно составляет 37 : 52, в гликоле—60 : 40. Преимущественное образование ацетиленового изомера в гликолевой среде отличает ениновый спирт Iг от вышеупомянутых аналогов Ia и Ib, приводящих в основном к алленовому изомеру. Соединение IIг было выделено в виде смеси диастереомеров, имеющих различные времена удерживания при газо-жидкостном хроматографировании на сагдовах 20 М. Диастереомеры различаются также химсдвигами групп $(CH_2)_2CH$ и $(CH_2)_2N$ —(см. экс. ч.). Контроль за ходом реакции Iг с диметиламином показал, что со временем изменяется соотношение IIг и IIIг и образуется вторичный продукт, идентифицированный как 1-метил-2-изопропил-4-пиперидон (V). Исследованием поведения индивидуальных изомеров IIг и IIIг в условиях реакции показано, что пиперидон V является результатом циклогидратации указанных соединений. При этом ацетиленовый изомер легче подвергается этой побочной реакции, чем и объясняется изменение соотношения IIг и IIIг со временем. Показано, что IIг и IIIг не переходят друг в друга и, следовательно, являются кинетическими продуктами реакции Iг с диметиламином.

Поведение двух третичных спиртов Iе,з в реакции с диметиламином в основном сходно с Iг, т. е. образуется смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения с преобладанием последнего. Аминоспирт IV при этом не обнаружен, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах ПМР триплета с $J=2$ Гц при 3,12—3,15 м. д. Низкокипящие продукты, образованные в результате дальнейших превращений аддуктов II и III, не были исследованы.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборах ЛХМ-8 МД 5-модели и ЛХМ-72 с катарометром. Колонка 1 м×3 мм, насадка 10% сагдовах 20 М на инертоне AW-HMDS, 0,20—0,25 мм. Приведены времена удерживания (t удерж.), (t° колонки) относительно ацетона. Газ-носитель—гелий (40 мл/мин). ТСХ анализ осуществлен на

пластинах silufol UV-254, обнаружение—парами йода. Колоночная хроматография проведена на силикагеле L 40/100 μ . ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц и «Tesla» с частотой 100 МГц (в случае IIг).

Взаимодействие Ia с диметиламином. Смесь 4,4 г (0,02 моля) Ia и 16 г 33% водного диметиламина нагревали в ампуле 40 мин при 100°. Ампулу охладили, вскрыли, содержимое вылили на сухой NaCl и экстрагировали эфиром. Эфирный слой высушили над сернистым магнием и концентрировали в вакууме. По данным ГЖХ, сырая смесь состояла из 0,86% IIIa, 2,55% IIa и 96,6% исходного Ia. Смесь разделили на колонке. Выделено: I фр.—63 мг IIIa, $t_{\text{удерж.}}$ 10'00" (118°). Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,32 с [$(\text{CH}_2)_2\text{CONH}$], 2,18 [$(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 2,35 м (CH_2CH_2), 3,42 (OH); II фр.—113 мг смеси IIa [4] и IIIa в соотношении 3:1.

Взаимодействие Ib с диметиламином. а) 4,1 г (0,05 моля) Ib и 20,4 г 33% водного диметиламина нагревали 20 ч при 100°. Смесь подкислили при 0° 20% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, водную часть обработали сухим поташом, выделившиеся органические основания вновь экстрагировали эфиром. Из нейтрального экстракта выделили обратно 1,5 г карбинола Ib. Основной экстракт высушили над MgSO_4 и перегнали. Выделено 2,7 г (42%) смеси IIб и IVб, т. кип. 73—74°/1 мм, n_D^{20} 1,4860. Найдено %: С 65,75; Н 10,11; N 10,91. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$. Вычислено %: С 66,14; Н 10,23; N 11,02. Соотношение IIб и IVб 54,5:45,5. 1 г смеси разделили на колонке, содержащей 70 г сорбента, элюент—метанол. Выделено: I фр.—250 мг IVб, $t_{\text{удерж.}}$ 10'40" (132°). ИК спектр (CD_3OD), см^{-1} : 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3300 (OH). Спектр ПМР (CD_3OD), δ , м. д.: 2,18 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 2,35 м ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3,12 т (CH_2N , $J=2,0$ Гц), 3,58 т (CH_2OH , $J=7,0$ Гц); II фр.—312 мг, IIб, $t_{\text{удерж.}}$ 9'00" (132°). ИК спектр (CD_3OD), см^{-1} : 1970 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 3300 (OH). Спектр ПМР (CD_3OD), δ , м. д.: 2,18 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 2,90 д. д. (CH_2N , $J_1=7,0$, $J_2=3,0$ Гц), 3,98 д. д. (CH_2OH , $J_1=7,0$, $J_2=3,0$ Гц), 5,2 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

б) 3 г карбинола Ib нагревали с 15 г 33% водного диметиламина 45 мин при 100°. После обработки, указанной в эксперименте с Ia, выделено 3 г смеси Ib, IIб, IIIб в соотношении 70,4:25,3:4,6. Смесь хроматографировали на колонке, элюент—метанол. Выделено: I фр.—Iб; II фр.—30 мг IIIб, $t_{\text{удерж.}}$ 13'10" (135°). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,19 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 2,39 м (CH_2CH_2), 4,05 м (CH_2OH), 4,50 (OH); III фр.—837 мг смеси IIб и IIIб.

в) Смесь 0,3 г Ib и 1,5 г 33% водного диметиламина разделили на 8 равных по объему частей и нагревали при 100 и 120°. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывали и содержимое анализировали с помощью ГЖХ. Аналогичным образом проверяли поведение индивидуальных IIб и IIIб в условиях реакции.

Взаимодействие Iv с пиперидином. Смесь 4,1 г (0,05 моля) карбинола Ib, 25,5 г (0,3 моля) пиперидина и 51,8 г воды нагревали в запаянной ампуле 30 ч при 100°. После обычной обработки из основного экстракта выделено 4,8 г (57%) смеси IIв и IVв в соотношении 85,1:14,9,

т. кип. $114^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5175, $t_{\text{удерж.}}$ Пв $13'15''$ (165°), IVв $16'05''$ (165°). Найдено %: С 71,43; Н 9,98; N 8,71, $C_{10}H_{17}NO$. Вычислено %: С 71,85; Н 10,17; N 8,38. ИК спектр, cm^{-1} : 1970 ($CH=C=CH$), 2230 ($C\equiv C$ сл.), 3200, 3400 (ОН). ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,47 м [6H, $(CH_2)_3$], 2,40 м (4H, CH_2NCH_2), 2,93 д. д. (CH_2N , Пв, $J_1=7,0$, $J_2=3,0$ Гц), 3,10 т (CH_2N , IVв, $J=2,0$ Гц), 2,20 м ($CH_2CH_2C\equiv C$), 3,58 т (CH_2OH , IVв, $J=7,0$ Гц), 4,0 д. д. (CH_2OH Пв), 4,70 (ОН), 5,20 м ($CH=C=CH$).

Взаимодействие I г с диметиламином. а) 12,4 г (0,1 моля) карбинола I г нагревали с 40,8 г 33% водного диметиламина 20 ч при 100° . После обычной обработки из нейтрального экстракта выделено 2,0 г низкокипящей фракции, т. кип. $69^{\circ}/10$ мм n_D^{20} 1,4760. Из основного экстракта выделено 8,5 г (50%) смеси IIг и IIIг в соотношении 69,3 : 30,7, т. кип. $89-90^{\circ}/2$ мм. n_D^{20} 1,4818. Найдено %: С 70,86; Н 11,12; N 8,81. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: С 71,00; Н 11,24; N 8,28. 500 мг этой смеси хроматографировали на колонке, элюент—метанол: эфир, 1 : 1. Выделено: 1 фр—130 мг IIIг, $t_{\text{удерж.}}$ $19'30''$ (128°). ИК спектр (CCl_4), cm^{-1} : 2230 ($C\equiv C$), 3200, 3380 (ОН). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,9 д [$(CH_3)_2$, $J=6,0$ Гц], 1,65 м [$CH(CH_3)_2$], 2,2 с [$(CH_3)_2N$], 2,4 м (CH_2CH_2), 3,95 д. т ($CHON$, $J_1=5,0$, $J_2=2,0$ Гц), 4,1 (ОН); I фр, —107 мг алленового изомера IIг, $t_{\text{удерж.}}$ $14'35''$ и $16'25''$ (125°) для двух диастереомеров. ИК спектр (CCl_4), cm^{-1} : 1950, 860, 880 ($CH=C=CH$), 3200, 3400 (ОН). ПМР спектр [$(CD_3)_2CO$], δ , м. д.: 0,91 и 0,88 д. д. [$(CH_3)_2$, $J=7,0$ Гц], 1,65 д. к. [$(CH_3)_2CH$, $J_1=J_2=7,0$ Гц], 2,16 и 2,20 с. с. [$(CH_3)_2N$], 2,90 м (NCH_2), 3,76 м ($CHON$), 4,7 (ОН), 5,15 м ($CH=C=CH$).

Тестирование индивидуальных изомеров в условиях реакции в водной и гликолевой среде, а также контроль реакции Iг с диметиламином проводили аналогично примеру Iб.

б) 12,4 г (0,1 моля) Iг нагревали с 40,8 г 33% диметиламина 33 ч при 120° . После обычной обработки из основной фракции выделено 2,2 г (14%) пиперидона V с т. кип. $77-78^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4530. Найдено %: С 69,61; Н 10,60; N 8,86. $C_9H_{17}NO$. Вычислено %: С 69,67; Н 10,96; N 9,03. ИК спектр, cm^{-1} : 1700, 1710 ($C=O$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,95 и 0,98 д. д. [$(CH_3)_2$, $J=7,0$ Гц], 1,5—2,2 м [5H, CH_2COCH_2 и $CH(CH_3)_2$], 2,22 с (NCH_2), 2,55—3,25 м (CH_2N и CHN).

Взаимодействие Iг с пиперидином. Смесь 6,2 г (0,05 моля) Iг, 25,5 г (0,3 моля) пиперидина и 51,8 г воды нагревали 30 ч при 100° . Выделено 3,3 г смеси IIд и IIIд с соотношением 55 : 45, т. кип. $115^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,5040. Iг этой смеси хроматографировали на колонке (Al_2O_3 , нейтр. II степ. акт., хлороформ, насыщенный водным аммиаком: гексан, 20 : 1). Выделено I фр—40 мг IIд, в виде двух диастереомеров, $t_{\text{удерж.}}$ $18'20''$ и $19'40''$ (185°). ИК спектр (CCl_4), cm^{-1} : 1955 ($CH=C=CH$), 3200—3400 (ОН). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,87 д [$(CH_3)_2$, $J=6$ Гц, уш.], 1,32—1,72 м [7H, $CH_2(CH_2)_3CH_2$, $CH(CH_3)_2$], 2,35 м (4H, CH_2NCH_2), 2,85 м ($=CHCH_2N$), 3,75 м ($CHON$), 4,65 (ОН), 5,17 м (2H, $CH=C=CH$), II фр. —67 мг ацетиленового изомера IIIд, $t_{\text{удерж.}}$ $22'50''$ (185°).

ИК спектр (CCl_4), см^{-1} : 2240, 2260 (см). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,90 д [(CH_3)₂, $J = 6,5$ Гц], 1,3—1,7 м [7H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2,27—2,50 м (4H, CH_2NCH_2), 2,40 м (4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,85 (OH), 3,90 д. т. (CHOH , $J_1 = 5,0$, $J_2 = 2,0$ Гц).

Взаимодействие карбинолов I е, ж, з с диметиламином. 0,1 моля карбинола I нагревали с 0,3 моля водного диметиламина 20 ч при 100°. После обычной обработки выделены смеси II и III. В случае Iе выход 67%, т. кип. 75°/2 мм, n_D^{20} 1,4810, соотношение IIе и IIIе 65:35, $t_{\text{удерж.}}$ 7'00" IIе, 8'35" IIIе (130°). Найдено %: С 70,68; Н 11,02; N 8,09. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$. Вычислено %: С 71,00; Н 11,24; N 8,28. ИК спектр, см^{-1} : 1970 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3200, 3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,86 т. наруш. (CH_2CH_2 , IIе), 0,92 т. наруш. (CH_2CH_2 , IIIе), 1,18 с (CH_2CONH , IIе), 1,30 с (CH_2CONH , IIIе), 1,45 кв. (CH_2CH_2 , IIе, IIIе), 2,20 с [(CH_3)₂N, IIе, IIIе], 2,38 м (4H, CH_2CH_2 , IIIе), 2,92 д. д. (CH_2N , IIе, IIIе), $J_1 = 7,0$, $J_2 = 3,5$ Гц), 4,32 (OH), 5,20 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Отсутствует сигнал при 3,15, характерный для изомера IV.

В случае Iж выход 40%, т. кип. 96°/2 мм, n_D^{20} 1,4769. Соотношение IIж и IIIж 55,8:44,2. $t_{\text{удерж.}}$ 4'10" и 4'40" IIIж (164°). Найдено %: С 72,70; Н 11,45; N 7,01. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено %: С 73,09; Н 11,67; N 7,10. ИК спектр, см^{-1} : 1970 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3200—3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,88 т. наруш. (CH_2CH_2 , IIж, IIIж), 1,18 с (CH_2CONH , IIж), 1,28 с (CH_2CONH , IIIж), 1,2—1,5 м [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$, IIж, IIIж], 2,18 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, IIж, IIIж], 2,35 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, IIIж), 2,90 д. д. (CH_2N , IIж, IIIж), $J_1 = 7,0$, $J_2 = 3,0$ Гц), 3,6 (OH), 5,20 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

В случае IIз выход 59%, т. кип. 118°/3 мм, соотношение IIз и IIIз 42:55, $t_{\text{удерж.}}$ 28'10" для IIз и 35,45" для IIIз (138°). Найдено %: С 73,45; Н 10,65; N 6,93. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено %: С 73,84; Н 10,65; N 7,17. ИК спектр, см^{-1} : 1970 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3200, 3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,5 м [(CH_3)₂], 2,20 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, IIз, IIIз], 2,38 м (NCH_2CH_2 , IIIз), 2,90 д. д. (CH_2N , IIз, IIIз), $J_1 = 7,0$, $J_2 = 3,0$ Гц), 4,6 (OH), 5,25 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

ՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

ՇՊՄՄ. ԻՋՈՄԵՐ ԱԵՆԱՑԻՆ ԵՎ ԱՅԵՏԻՍԵՆԱՑԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՌԻԿՆԵՐԸ ԵՆԻՆԱՑԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ռ. Գ. ԱՂԱԲԱՐՏԱՆ, Ա. Գ. ԿՐԻՄՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Դիմեթիլամինի և պիպերիդինի միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների տեղի է ունենում ենինային սիստեմի 1,2- և 1,4- դիրքերին: 4-Պենտեն-2-ին-1-ոլի և 2-մեթիլ-5-հեքսեն-3-ին-2-ոլի դեպքերում անջատվել են պրոպար-վիլային կառուցվածք ունեցող ամինոսպիրտներ, որոնք վկայում են միացման ռեակցիայի պայմաններում պրոտոտրոպային վերախմբավորման հնարավորության մասին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXIII. ROUTES OF ISOMERIC ALLENIC AND ACETYLENIC AMINOALCOHOLS FORMATION DURING THE REACTION OF ENYNOLS WITH SECONDARY AMINES

R. G. AGHABABIAN, A. P. KHRIMIAN and Sh. O. BADANIAN

The addition of dimethylamine and piperidine to vinylacetylenic alcohols takes place at the 1,2- and 1,4-positions of the enynic system. In the case of 4-penten-2-yn-1-ol and 2-methyl-5-hexen-3-yn-2-ol propargyl type aminoalcohols have been isolated, indicating the possibility of a prototropic rearrangement under addition reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, в кн. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
3. А. А. Ахрем, Л. Н. Ухова, А. П. Марочкин, В. М. Горюлько, Н. И. Гарбуз, ХГС, 1976, 940.
4. Р. Г. Агабабян, А. П. Хримян, Р. Г. Григорян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 378 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 369—377 (1985 г.)

УДК 547.241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФОНАТОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. А. ОВСЕПЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, Г. А. ПАНОСЯН
и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 IV 1985

Разработан способ получения фосфонатов, содержащих β,γ - или α,β -непредельные группы, алкилированием диэтилфосфата соответствующими галогенидами в присутствии межфазных катализаторов. Установлено, что при алкилировании бромистым аллилом в зависимости от природы применяемого основания может быть выделен либо первоначальный продукт нуклеофильного замещения—О,О-диэтилаллилфосфонат, либо продукт его прототропной изомеризации—О,О-диэтил-*транс*-пропенилфосфонат. Реакция с бромистым пропаргилом сопровождается двойственной реакционной способностью субстрата и прототропной изомеризацией.

Библ. ссылок 18.

Благодаря фундаментальным исследованиям Макоши [1] в последние годы в органическую химию прочно вошел принцип межфазного катализа (МФК), внесший коренное изменение проведения самых разнообразных реакций синтетической органической химии. С помощью этого принципа в значительной степени упростились методы реакций алкилирования, элиминирования, требовавшие до этого применения ще-

лочных металлов, их алкоголятов, амидов и др., циклопропанирования, дегалондирования, окисления, поликонденсационных процессов и т. д.

Сравнительно мало исследованы возможности катализаторов межфазного переноса в синтезе фосфорорганических соединений. Основная часть малочисленных исследований в этой области посвящена α -С-алкилированию фосфонатов [2]. Работы же по созданию С—Р связи в двухфазной каталитической системе весьма ограничены.

Макошей в числе многих соединений других классов было описано алкилирование диэтилфосфита хлористым бензилом в присутствии тетрабутиламмонийбромида [3]. В 1981 г. метод МФК нами был успешно применен в синтезе третичных фосфинов [4], фосфонатов [5], а Кабачником и др.—в синтезе насыщенных фосфиноксидов [6]. Несколько позже нами было сообщено и о возможности получения этим методом ненасыщенных фосфиноксидов [7].

Настоящая работа посвящена использованию метода МФК в синтезе диэтиловых эфиров аллил-(I), *транс*-1-пропенил-(II), 2-бутенил-(III), 3-метил-2-бутенил-(IV), 3-хлор-2-бутенил-(V), 2-бутинил-(VI) и фенилэтинилфосфоновых кислот (VII) алкилированием диэтилфосфита соответствующими ненасыщенными галогенидами. Во избежание гидролиза исходных и конечных продуктов реакции проводились в системе жидкость—твердая фаза.

Проведенные исследования показали, что диэтилфосфит успешно алкилируется указанными галогенидами в этой системе в присутствии катамина АБ с образованием ненасыщенных фосфонатов с высокими выходами.

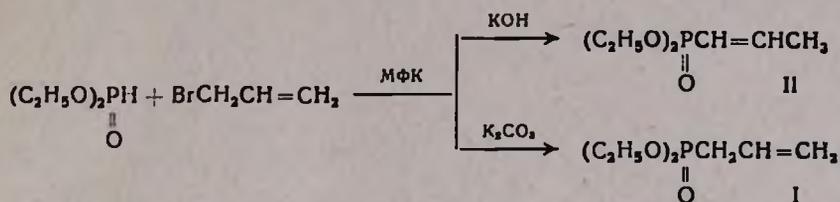
Реакция была детально изучена на примере бромистого аллила. Исследовалось влияние различных факторов: природы растворителя, температуры реакционной среды, продолжительности реакции, природы основания, количества катализатора и основания, а также соотношения реагентов на выходы конечных продуктов. Контроль проводился с помощью ГЖХ реакционной смеси.

Установлено, что реакция практически заканчивается после завершения прикапывания диэтилфосфита к смеси остальных компонентов. Наилучшие выходы были получены при применении 10% избытка бромистого аллила. Опыты по изучению влияния количества катализатора показали, что наиболее высокие выходы достигаются при его применении в количестве 2—4 г на 0,1 моля диэтилфосфита. Большие количества катализатора, как и в случае увеличения количества основания, к существенным изменениям не приводят.

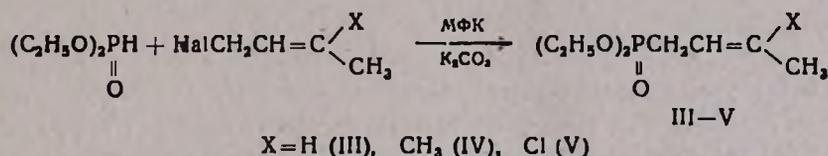
Из использованных растворителей (бензол, эфир, ТГФ, петролейный эфир, гексан) наилучшие выходы были получены в бензоле. Оптимальная температура оказалась при применении едкого кали 20—25°, а поташа—73—75°. Природа основания оказывает существенное влияние не только на выходы полученных продуктов, но и на их строение. Так, при применении едкого кали в указанных выше оптимальных условиях в качестве единственного продукта взаимодействия диэтилфосфита с бромистым аллилом был выделен диэтиловый эфир 1-пропенилфосфоновой кислоты (II) с выходом 78%, образовавшийся в результате про-

тотропной изомеризации первоначального продукта нуклеофильного замещения в условиях реакции. Согласно данным ПМР, выделенный продукт является исключительно *транс*-изомером.

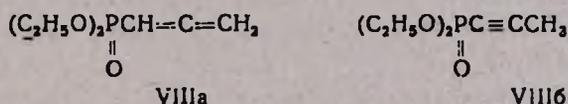
Замена в описанной реакции едкого кали более мягким основанием—поташом—даже при 80—85° полностью предотвращает прототропную изомеризацию, приводя к О,О-диэтилаллилфосфонату I с выходом 90%.



Аналогично в найденных выше оптимальных условиях были получены и аллилфосфонаты III—V с выходами 50—75%. При этом было установлено, что в случае III и IV замена поташа едким кали не оказывает заметного влияния на ход реакции, лишь несколько увеличивая выход IV, т. е. в этих случаях прототропная изомеризация не имеет места. В отличие от этого при переходе к V использование едкого кали сопровождается побочными процессами, приводящими к трудноразделимой смеси продуктов с низким выходом целевого фосфоната.



Интересные результаты были получены при исследовании взаимодействия в двухфазной каталитической системе в присутствии поташа диэтилфосфита с бромистым пропаргиллом. Оказалось, что в зависимости от метода обработки реакционной смеси по завершении реакции могут быть выделены две пары изомерных фосфорсодержащих продуктов VIIa и VIIIб или VIIIб и VIIIв. Так, обработка водой привела к смеси α-алленового и α-ацетиленового фосфонатов VIIa и VIIIб в отношении 1 : 1 (на основании данных ПМР).

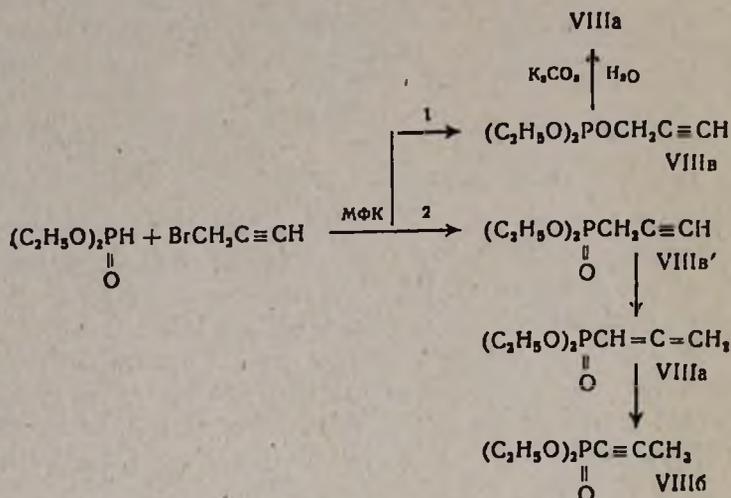


В спектре ПМР смеси VIIa и VIIIб при δ = 2,01 м. д. наблюдается дублетный сигнал с $^4J_{\text{P,H}} = 5,0$ Гц от протонов метильной группы, а в области 4,85—5,35 м. д.—мультиплет, характерный для спиновой системы типа A₂B от трех протонов алленовой группировки.

В отличие от этого при «безводной» обработке реакционной смеси, т. е. непосредственной перегонке после фильтрования, неожиданным образом парно с α-ацетиленовым фосфонатом VIIIб был выделен диэтилпропаргилфосфит (VIIIв) в соотношении 70 : 30 (по ПМР). В спектре

ре ПМР смеси VIIIб и VIIIв имеется дублет при 2,01 м. д. с $J_{P,H} = 5,0$ Гц, соответствующий протонам метильной группы для соединения VIIIб, а при $\delta = 2,83$ и 4,59 м. д.—триплет и дублет дублетов, соответственно, характерные для протонов ацетиленовой и $POCH_2$ групп соединения VIIIв.

На основании полученных данных реакция представляется нам протекающей по схеме:

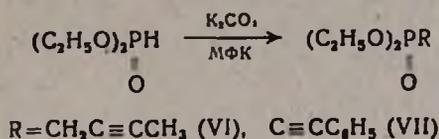


Как видно из схемы, первоначальное взаимодействие компонентов приводит к смеси продуктов, образующихся в результате двух конкурентных реакций О- и Р-алкилирования—пропаргильных соединений VIIIв и VIIIв', из которых первое при обработке реакционной смеси водой подвергается псевдокляйзеновской перегруппировке в алленовый фосфонат VIIIа. Поскольку та же перегруппировка, по-видимому, имеет место и в условиях реакции и перегонки, надо полагать, что О-алкилирование происходит в значительно большей степени, чем можно сказать по выделенному продукту.

По пути 2 тот же алленовый фосфонат VIIIа мог образоваться в результате прототропной изомеризации продукта Р-алкилирования пропаргильного фосфоната VIIIв'. Дальнейшая прототропная изомеризация приводит к α -ацетиленовому фосфонату VIIIб. Не исключена и возможность образования VIIIа в результате реагирования с переносом реакционного центра.

Совершенно иная картина была получена при переходе к 2-бутилбромиду. В результате его взаимодействия с диэтилфосфитом в условиях, аналогичных бромистому пропаргилу, как при обработке реакционной смеси водой, так и без нее, был получен чистый О,О-диэтилбутилфосфонат с выходом 81%, т. е. реакция не сопровождалась прототропной изомеризацией. Отсутствие продуктов прототропной изомеризации объясняется, по-видимому, затрудняющим влиянием метильного заместителя как на протонизацию α -водородного атома, так и на перемещение электронной пары карбанионного центра в сторону, противоположную от фосфора.

Взаимодействие диэтилфосфита с фенилэтинилбромидом в условиях МФК привело к образованию продукта Р-алкилирования—О,О-диэтилфенилэтинилфосфоната (VII) с выходом 60%.



Ранее нами было установлено, что в реакцию с диалкилфосфинистыми кислотами в межфазных условиях в качестве алкилирующих агентов могут быть вовлечены и 1,3-диены [7], в реакцию со вторичными фосфинами—винилацетиленовые углеводороды [8].

Все наши попытки осуществить аналогичные реакции с диэтилфосфитом не увенчались успехом, что объясняется, по-видимому, значительно меньшей нуклеофильностью фосфонит-аниона по сравнению с фосфинистым и фосfidным.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 при 35°. Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно внутреннего стандарта ТМС, ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

Диэтиловый эфир аллилфосфоновой кислоты (I). К смеси 27,6 г (0,2 моля) поташа и 2,5 г безводного катамина АБ в 15 мл бензола добавляют 13,3 г (0,11 моля) свежеперегнанного бромистого аллила. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 30 мл воды. Органический слой отделяют, неорганический экстрагируют эфиром (2×10 мл), эфирные вытяжки присоединяют к органическому слою, сушат над MgSO_4 и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 16,0 г (90%) I, т. кип. 98—99°/12 мм, n_D^{20} 1,4320, d_4^{20} 1,038 [9]. Найдено %: С 47,19; Н 8,43; Р 17,41. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: С 47,01; Н 8,38; Р 18,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650, 960 (дв. связь), 1250 (P=O), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,4—6,2 м (1H₁ =CH), 5,0—5,4 м (2H₁ =CH₂), 4,08 м (4H, РОСН₂), 2,51 д. д. т (2H, РСН₂, $^2J_{\text{P,H}} = 23,3$, $J_{\text{H,H}} = 7,0$ и 1,0 Гц), 1,27 т (6H, РОСН₂СН₂, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир 1-пропенилфосфоновой кислоты (II). К смеси 12,0 г (0,214 моля) порошкообразного КОН и 2 г безводного катамина АБ в 40 мл бензола добавляют 13,3 г (0,11 моля) свежеперегнанного бромистого аллила. При интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 20 мл бензола. Перемешивание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 30 мл воды. После обра-

ботки, аналогичной предыдущей, получено 13,9 г (78%) II, т. кип. 78—79,5°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4325, d_4^{20} 1,0331 [10]. Найдено %: С 47,20; Н 8,50; Р 17,52. $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено %: С 47,01; Н 8,38; Р 18,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (дв. связь), 1250 (P=O), 1165 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 6,67 д. д. к (1Н, =CHCH₂, $^3J_{P,H} = 21,3$, $J_{H,H} = 17,2$, $J_{H,CH_2} = 6,2$ Гц), 5,62 д. д. к (1Н, РСН, $^2J_{P,H} = 17,0$, $J_{H,CH_2} = 1,5$ Гц), 4,00 м (4Н, РОСН₂СН₂), 1,91 д. т (3Н, $^4J_{P,H} = 1,7$ Гц), 1,25 т (6Н, РОСН₂СН₂, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир 2-бутенилфосфоновой кислоты (III). Аналогично I из 27,6 г (0,2 моля) поташа, 2,5г безводного катамина АБ в 15 мл бензола, 14,9 г (0,11 моля) 1-бром-2-бутена и 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 9,6 г (50%) III, т. кип. 96—98°/6 мм, n_D^{20} 1,4380, d_4^{20} 1,0219 [11]. Найдено %: С 50,35; Н 9,01; Р 15,83. $C_8H_{17}O_3P$. Вычислено %: С 50,00; Н 8,85; Р 16,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (дв. связь), 1260 (P=O), 1160 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,28 т (6Н, СН₃), 1,77 м (3Н, =ССН₂), 2,50 м (2Н, СН₂Р), 4,08 м (4Н, ОСН₂), 5—6 м (2Н, СН=СН₂).

Диэтиловый эфир 3-метил-2-бутенилфосфоновой кислоты (IV). Аналогично II из 12 г (0,214 моля) порошкообразного едкого кали, 2 г катамина АБ в 40 мл бензола, 11,5 г (0,11 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена и 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 20 мл бензола получено 14,4 г (70%) IV, т. кип. 112—113°/12 мм, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,0030 [12]. Найдено %: С 52,62; Н 9,76. $C_9H_{19}O_3P$. Вычислено %: С 52,53; Н 9,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (дв. связь), 1260 (P=O), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,13 к. сп. (1Н, =СН, $^3J_{P,H} = J_{H,CH_2} = 7,2$ Гц, $J_{H,CH_3} = 1,3$ Гц), 4,03 м (4Н, ОСН₂), 2,41 д. д. (2Н, РСН₂, $^2J_{P,H} = 22,0$ Гц), 1,6—1,8 м [6Н, =С(СН₃)₂], 1,26 т (6Н, ОСН₂СН₂, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир 3-хлор-2-бутенилфосфоновой кислоты (V). Аналогично I из 27,6 г (0,2 моля) поташа, 2,5 г безводного катамина АБ в 15 мл бензола и 13,75 г (0,11 моля) 1,3-дихлор-2-бутена и 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 17 г (75%) V, т. кип. 99—101°/1 мм, n_D^{20} 1,5022, d_4^{20} 1,1257 [13]. Найдено %: С 42,71; Н 7,40. $C_8H_{16}ClO_3P$. Вычислено %: С 42,38; Н 7,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (дв. связь), 1260 (P=O), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,54 к. к. (1Н, =СН, $^3J_{P,H} = J_{H,CH_2} = 7,0$, $J_{H,CH_2} = 1,5$ Гц), 4,03 д. к. (4Н, ОСН₂, $J_{P,H} = 9,4$, $J_{H,H} = 7,1$ Гц), 2,59 д. д. к. (2Н, РСН₂, $^2J_{P,H} = 22,0$, $J_{CH_2,CH_2} = 1,3$ Гц), 2,14 д. к. (3Н, =ССН₂, $^3J_{P,H} = 4,7$ Гц), 1,26 т (6Н, РОСН₂СН₂).

Диэтиловый эфир 2-бутинилфосфоновой кислоты (VI). Аналогично I из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 8 г (0,06 моля) 1-бром-2-бутина и 6,9 г (0,05 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 7,6 г (80%) VI, т. кип. 98°/3 мм, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 1,0490 [14]. Найдено %: С 50,52; Н 7,95; Р 16,28. $C_8H_{13}O_3P$. Вычислено %: С 49,98; Н 7,96; Р 16,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2235 (С≡С), 1260 (P=O), 1165 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 4,10 м (4Н,

РОСН₂), 2,57 д. к. (2Н, РСН₂, $2J_{P,H} = 23,3$, $J_{CH_2CH_2} = 2,5$ Гц), 1,80 д. т. (3Н, =ССН₃, $^3J_{P,H} = 6,6$ Гц), 1,33 т (6Н, РОСН₂СН₃, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир фенилэтилнлфосфоновой кислоты (VII). Аналогично I из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 10,86 г (0,06 моля) бромфенилацетилена и 6,9 г (0,05 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 7,2 г (60%) VII, т. кип. 149—151°/1 мм, n_D^{20} 1,5315, d_4^{20} 1,1500 [15]. Найдено %: С 60,53; Н 6,22. С₁₂Н₁₃О₃Р. Вычислено %: С 60,50; Н 6,30. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2190 (С≡С), 1260 (Р=О). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,4—7,7 м (5Н, С₆Н₅), 4,20 д. к. (4Н, РОСН₂, $J_{PH} = 9,31$, $J_{HH} = 7,2$ Гц), 1,35 т (6Н, РОСН₂СН₃).

Взаимодействие диэтилфосфита с 1-бром-2-пропином. а) с обработкой водой. К смеси 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола добавляют 7,14 г (0,06 моля) свежеперегнанного 1-бром-2-пропина. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 6,9 г (0,05 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 15 мл воды. Органический слой отделяют, неорганический экстрагируют эфиром (2×10 мм), эфирные вытяжки присоединяют к органическому слою, сушат над серноокислым магнием и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 5,7 г (65%) смеси диэтиловых эфиров 1,2-пропадиенил-(VIIIa) и 1-пропинилфосфоновых кислот (VIIIб) в соотношении 1 : 1 (по ПМР), перегнавшейся при 99—100°/1 мм [16]. Найдено %: С 47,25; Н 7,32; Р 17,95. С₇Н₁₃О₃Р. Вычислено %: С 47,73; Н 7,38; Р 17,61. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1960 (С=С=С), 2225 (С≡С), 1270 (Р=О), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,01 д (3Н, ≡ССН₃, $^4J_{PH} = 5,0$ Гц), 4,08 м (4Н, РОСН₂), 1,29 т (6Н, РОСН₂СН₃, 7,2 Гц), 4,85—5,35 м (3Н, СН=С=СН₂).

б) без обработки водой. Опыт проводился аналогично предыдущему. По завершении реакции после охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь фильтруют, осадок промывают бензолом (2×10 мм). После отгонки растворителя от объединенных фильтратов остаток перегоняют в вакууме. Получено 6,4 г (73%) смеси VIIIб и диэтилпропаргилфосфита (VIIIв) в соотношении 7 : 3 (по ПМР), перегнавшейся при 92—94°/1,5 мм [17, 18]. Найдено %: С 47,35; Н 7,35; Р 18,36. С₇Н₃О₃Р. Вычислено %: С 47,73; Н 7,38; Р 17,61. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2230 (С≡С), 1270 (Р=О), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,01 д (3Н, ≡ССН₃, $^4J_{PH} = 5,0$ Гц), 4,08 м (4Н, РОСН₂), 1,29 т (6Н, РОСН₂СН₃, 7,2 Гц), 4,59 д. д. (2Н, РОСН₂, $^3J_{PH} = 10,4$, $J_{HH} = 2,5$ Гц), 2,83 т (1Н, ≡СН).

ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԸ ԶԷԱԳԵՑԱՄ ՖՈՍՖՈՆԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Մշակված է β - և α, β -լիսազեցած խմբեր պարունակող ֆոսֆոնատների ստացման եղանակ դիէթիլֆոսֆիտի և համապատասխան հալոգենիդների փոխազդեցությամբ միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ալիլբրոմիդի դեպքում, կախված օգտագործվող հիմքի բնույթից, կարելի է անջատել կամ նուկլեոֆիլային տեղակալման արդյունք հանդիսացող O,O-դիէթիլալիլֆոսֆոնատը, կամ նրա պրոտոպրոպային իզոմերիզացիայի արդյունքը՝ O,O-դիէթիլ-տրանս-պրոպենիլֆոսֆոնատը: Պրոպարգիլբրոմիդի դեպքում ռեակցիան ուղեկցվում է սուբստրատի երկակի ռեակցիոնունակությամբ և պրոտոտրոպ իզոմերիզացիայով:

SYNTHESIS OF UNSATURATED PHOSPHONATES UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

R. H. KHACHATRIAN, H. A. HOVSEPIAN, R. K. LULUKIAN,
H. A. PANOSSIAN and M. H. INJIKIAN

A method for the preparation of phosphonates containing β , γ - and α , γ -unsaturated groups by the interaction of diethylphosphite with corresponding halides in the presence of interphase catalysts has been elaborated. It has been demonstrated that in the case of allyl bromide it is possible to isolate either O,O-diethylallylphosphonate, as the result of a nucleophile replacement, or O,O-diethyltrans-propenylphosphonate, as the result of its prototropic isomerization, depending upon the nature of the base used. In the case of propargyl bromide the reaction is accompanied by a twofold reactivity of the substrate and a prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
2. E. D'Incan, J. Seyden-Penne, Synthesis, 1975, 516.
3. Michal Fedorynski, Krzysztof Wejciechowski, Zygmunt Matacz, Mieczyslaw Makosza, J. Org. Chem., 43, 4632 (1978).
4. Ր. Ա. Խաչատրյան, Շ. Վ. Տյադյան, Դ. Ա. Մկրտչյան, Մ. Դ. Ինձիկյան, Արմ. քիմ. ժ., 34, 334 (1981).
5. Ր. Ա. Խաչատրյան, Շ. Վ. Տյադյան, Ա. Մ. Թորգոմյան, Մ. Դ. Ինձիկյան, Արմ. քիմ. ժ., 34, 899 (1981).
6. Մ. Ի. Կապիչնիկ, Ի. Կ. Մալախով, Է. Ն. Շվետկով, Авт. свид. СССР № 808503; Бюлл. изобр. № 3 (1981).
7. Ր. Ա. Խաչատրյան, Շ. Ա. Օվսեպյան, Ր. Կ. Լուլուկյան, Մ. Դ. Ինձիկյան, Արմ. քիմ. ժ., 36, 742 (1983).
8. Ր. Ա. Խաչատրյան, Շ. Վ. Տյադյան, Մ. Դ. Ինձիկյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 690 (1982).
9. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 714.
10. А. Н. Ford-Moore, J. H. Williams, J. Chem. Soc., 1947, 1465.
11. А. Н. Пудовик, М. И. Фролова, ЖОХ, 22, 2052 (1952).
12. А. Н. Пудовик, И. В. Шергина, ЖОХ, 27, 2750 (1957).

13. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакиян, Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 474 (1981).
14. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 2863 (1963).
15. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1006.
16. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. Н. Яковенко, ЖОХ, 35, 1210 (1965).
17. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, ЖОХ, 34, 2410 (1964).
18. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 1174 (1964).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 377—382 (1985 г.)

УДК 547.241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, С. А. ОВСЕПЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 IV 1985

Осуществлен синтез ряда β, γ -непредельных фосфиноксидов из диалкил(арил)фосфинистых кислот в условиях межфазного катализа. В качестве алкилирующих агентов использованы как соответствующие галондопроизводные, так и 1,3-диены. Установлено, что в случае пропаргильных галогенидов реакция сопровождается прототропной изомеризацией. Взаимодействием дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-бутином в мягких условиях получен дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксид с высоким выходом.

Библ. ссылок 7.

Окиси третичных фосфинов находят применение в качестве экстрагентов, комплексообразователей, пластификаторов, биологически активных соединений и т. д. Среди этих соединений особое место занимают их ненасыщенные представители, которые могут быть использованы как мономеры для получения огнестойких материалов и антипирены. Широкое использование ненасыщенных фосфиноксидов до последнего времени в сильной степени тормозилось из-за отсутствия доступных способов их получения, связанных в основном с применением таких сильных оснований как щелочные металлы, их алкоксиды или гидриды.

В 1981-1982 гг. нами были разработаны удобные способы получения третичных фосфинов [1, 2] и ненасыщенных фосфонатов [3], основанные на достижениях межфазного катализа (МФК). В 1983 г. было вкратце сообщено о синтезе диэтил- γ, γ -диметилаллилфосфиноксида алкилированием диэтилфосфинистой кислоты γ, γ -диметилаллилхлоридом или изопреном в присутствии катализатора межфазного переноса—катамина АБ—в системе жидкость—твердая фаза [4].

Необходимо отметить, что в синтезе фосфиноксидов раньше нас указанный метод был применен Кабачником с сотр. [5], сообщившими в 1981 г. о получении дифенилбензил- и дифенилбутилфосфиноксидов алкилированием дифенилфосфинистой кислоты соответствующими галогенидами в присутствии йодистого тетрабутиламмония.

Настоящее сообщение является продолжением исследований в этой области и посвящено синтезу диэтилаллил-(I), дифенилаллил-(II), дифе-

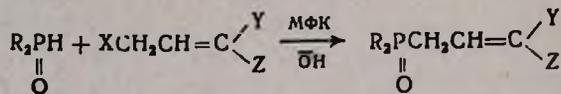
нил-3-метил-2-бутенил-(III), дифенил-3-хлор-2-бутенил-(IV) и дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксидов (V).

Проведенные исследования показали, что диэтилфосфинистая кислота гладко алкилируется бромистым аллилом в бензоле при 60—65° в присутствии порошкообразного едкого кали и каталитических количеств катамина АБ с образованием диэтилаллилфосфиноксида (I) с выходом 82%. В ИК спектре полученного соединения имеются поглощения при 1640 и 970 см⁻¹. характерные для концевой двойной связи, т. е. реакция не сопровождается прототропной изомеризацией.

Аналогичные результаты были получены при переходе к дифенилфосфинистой кислоте.

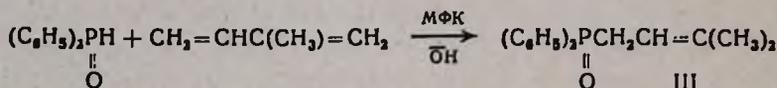
Попытка осуществить те же реакции в суперосновной среде (ДМСО+КОН) привела к смеси изомерных фосфиноксидов с α,β- и β,γ-непредельными группами.

Гладкое протекание реакции алкилирования дифенилфосфинистой кислоты в условиях МФК наблюдалось и в случае 1-хлор-3-метил-2-бутена и 1,3-дихлор-2-бутена. Выходы продуктов реакции—дифенил-3-метил-2-бутенил-(III) и -3-хлор-2-бутенилфосфиноксидов-(IV)—составили при этом 81 и 91%, соответственно.



- I. R=C₂H₅, Y=Z=H, II. R=C₆H₅, X=Z=H,
III. R=C₆H₅, Y=Z=CH₃ IV. R=C₆H₅, Y=Cl, Z=CH₃

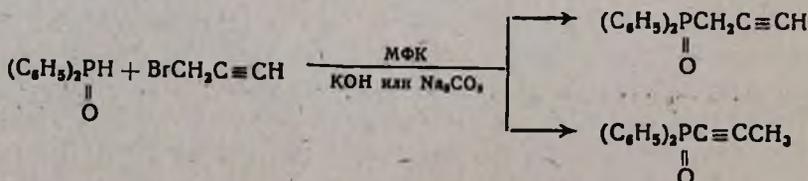
Дифенил-3-метил-2-бутенилфосфиноксид со сравнительно низким выходом (30%) был получен и при использовании в качестве алкилирующего агента изопрена.



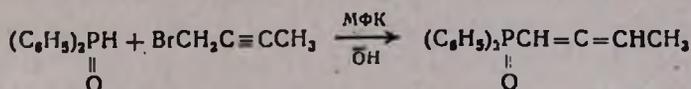
Полученные данные свидетельствуют о 1,4-присоединении. Реакция сопровождается смолообразованием, связанным, по-видимому, с полимеризацией изопрена под действием фосфинит-аниона.

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с бромистым пропаргилом в межфазных условиях при 65° привело к образованию смеси двух изомерных продуктов алкилирования с α,β- и β,γ-ацетиленовыми группировками с общим выходом 83%. α,β-Изомер получается в результате двойной прототропной изомеризации β,γ-изомера в условиях реакции. Алленовый изомер в продуктах реакции не обнаружен, по-видимому, алленообразование является лимитирующей стадией изомеризации.

Попытка предотвратить изомеризацию заменой едкого кали более мягким основанием—содой—оказалась безуспешной.



Реакция бромистого 2-бутинила с дифенилфосфинистой кислотой в условиях МФК в отличие от бромистого пропаргила сопровождалась сильным саморазогреванием, в результате чего при комнатной температуре был получен дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксид с выходом 87%. В ИК спектре имеется поглощение при 1970 см^{-1} , характерное для алленовой группировки, и отсутствуют частоты, присущие тройной связи.



Проведение той же реакции при $60-70^\circ$ привело к смеси двух изомерных продуктов алкилирования с α,β - и β,γ -ацетиленовыми группами с общим выходом 65%. В суперосновной же среде была получена смесь трех изомеров с ацетиленовой, алленовой и сопряженной диеновой группировками.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Чистота полученных продуктов проверялась с помощью ТСХ, проводимой на силуфоле в различных системах растворителей. Все опыты проведены в токе аргона.

Диэтилаллилфосфиноксид (I). К смеси 1,12 г (0,02 моля) порошкообразного КОН и 1 г 50% катамина АБ при комнатной температуре добавляют 2,4 г (0,02 моля) бромистого аллила. Температуру реакционной смеси поднимают до 65° и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин прикапывают 2,1 г (0,02 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 15 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение часа при той же температуре. Реакционную смесь охлаждают, органический слой отделяют и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 2,4 г (82%) I с т. кип. $100-102^\circ/2 \text{ мм}$.

По данным ГЖХ, вещество индивидуально. ТСХ в системе, гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1:1:2:1), R_f 0,52. Найдено %: С 57,53; Н 10,27. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{PO}$. Вычислено %: С 56,85; Н 10,47. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 970, 1640 (дв. связь), 1260 ($\text{P}=\text{O}$).

Дифенилаллилфосфиноксид (II). К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,8 г (0,015 моля) бромистого аллила при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение часа при той же температуре. Растворитель и бромистый аллил удаляют в вакууме водоструйного насоса, остаток экстрагируют эфиром и после сушки эфир удаляют. Получено 2,3 г (95%) II с т. пл. $96-97^\circ$ [6]. ТСХ в системе гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1:1:2:5), R_f 0,52. Найдено %: С 74,95; Н 6,41; Р 12,74. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO}$. Вычислено %: С 74,38; Н 6,20; Р 12,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1640 (дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($\text{P}=\text{O}$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с бромистым аллилом в суперосновной среде. К смеси 0,56 г (0,01 моля) КОН в 0,5 мл воды и 15 мл ДМСО при комнатной температуре добавляют 1,2 г (0,01 моля) бромистого аллила и 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой

кислоты. По окончании реакции добавляют воду, осадок отфильтровывают. Получено 2,3 г (95%) вещества. ТСХ в системе гексан: ацетон (4 : 1), выявлено два пятна, R_f 0,77 (а), R_f 0,88 (б). Найдено %: С 73,68; Н 6,21; Р 11,78. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1620 (α, β -дв. связь), 1655 (β, γ -дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Дифенил-3-метил-2-бутенилфосфиноксид (III). а) К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,37 г (0,015 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают 6 ч при той же температуре. После удаления растворителя и непрореагировавшего галогенида остаток экстрагируют эфиром и после сушки эфир удаляют. Получают 2,2 г (81%) III с т. пл. 155—156° [7], ТСХ в системе гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1 : 1 : 2 : 5), R_f 0,48. Найдено %: Р 11,48. $C_{17}H_{19}PO$. Вычислено %: Р 11,35. ИК спектр ν , $см^{-1}$; 1660 (дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

б) К смеси 1,7 г (0,03 моля) КОН, 1 г катамина АБ и 2,3 г (0,03 моля) изопрена прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 20 мл бензола. Смесь нагревают с обратным холодильником 16 ч. После обработки получают 0,8 г (29%) III с т. пл. 155—156°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте. ТСХ в системе гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1 : 1 : 2 : 5), R_f 0,48.

Дифенил-3-хлор-2-бутенилфосфиноксид. К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,87 г (0,015 моля) 1,3-дихлор-2-бутена при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 6 ч при той же температуре. После обычной обработки получают 2,7 г (93%) дифенил-3-хлор-2-бутенилфосфиноксида с т. пл. 103°. ТСХ в системе гексан: хлороформ (2 : 3), R_f 0,35. Найдено %: С 66,20; Н 5,90. $C_{16}H_{16}POCl$. Вычислено %: С 66,09; Н 5,51. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1655 (дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-пропином.

а) К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,8 г (0,015 моля) 1-бром-2-пропина при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 5 ч при той же температуре. После обычной обработки получают 2 г (83%) вещества. ТСХ в системе, гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1 : 1 : 2 : 5) выявила два пятна. R_f 0,29 (а), R_f 0,76 (б). Найдено %: С 73,62; Н 5,60; Р 12,60. $C_{15}H_{13}PO$. Вычислено %: С 73,00; Н 5,42; Р 12,92. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2130 (монозам. тр. связь), 2215 (дизам. тр. связь), 1590 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

б) К смеси 2,1 г (0,02 моля) соды, 1 г катамина АБ и 2,4 г (0,02 моля) 1-бром-2-пропина при 65° в течение 30 мин прикапывают 4 г (0,02 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 6 ч. После обычной обработки получают 3,8 г (79%)

вещества с теми же данными ТСХ и ИК спектра, что и в предыдущем опыте.

Дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксид. К смеси 0,5 г (0,0097 моля) порошкообразного едкого кали, 1 г катамина АБ и 1,3 г (0,0097 моля) 1-бром-2-бутина при комнатной температуре в течение 1 ч прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 5 ч. После обычной обработки получают 2,2 г (87%) дифенил-1,2бутадиенилфосфиноксида с т. пл. 175°. ТСХ в системе ацетон: бензол (1:1), R_f 0,7. Найдено %: С 75,42; Н 5,83; Р 11,86. $C_{16}H_{15}PO$. Вычислено %: С 75,59; Н 5,90; Р 12,20. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1970 (аллен), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-бутином в условиях МФК при 65°. Из 1,1 г (0,02 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ, 2,7 г (0,02 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола при проведении опыта при 65° после обычной обработки получают 3,1 г (65%) вещества. Найдено %: Р 11,35. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2210 (α,β -тр. связь), 2255 (β,γ -тр. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-бутином в суперосновной среде. К смеси 0,65 г (0,012 моля) КОН в 1 мл воды и 15 мл ДМСО при комнатной температуре добавляют 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты и 1,73 г (0,013 моля) 1-бром-2-бутина. После обычной обработки получают 2,4 г (94%) вещества. Найдено %: Р 12,72. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1970 (аллен), 2210 (α,β -тр. связь), 1610, 1640 (сопр. диен), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

ՄԻՋՅՈՁԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶՐ ԶՁԱԳԵՅԱՄ ՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԻՆԵՐԻ ՍԻՔԵՉՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացված է դիալկիլ-(արիլ)-ֆոսֆինաթթուներից β , γ -չհագեցած խումբ պարունակող ֆոսֆինօքսիդների սինթեզը միջֆազային կատալիզի պայմաններում: Որպես ալիլացնող ազնվածներ օգտագործվել են ինչպես համապատասխան հալոգենածանցյալները, այնպես էլ 1,3-դիենները: Ցույց է տրված, որ պրոպարգիլ հալոգենիդների դեպքում ռեակցիան ուղեկցվում է պրոտոնոպային իզոմերիզացիայով: Մեղմ սլայմաններում դիֆենիլֆոսֆինաթթուն 1-բրոմ-2-բուտենի հետ փոխազդելիս բարձր ելքով ստացվում է դիֆենիլ-1,2-բուտադիենիլֆոսֆինօքսիդ:

SYNTHESIS OF UNSATURATED PHOSPHINE OXIDES UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

R. H. KHACHATRIAN, R. K. LULUKIAN, S. A. HOVSEPIAN
and M. H. INJIKIAN

The synthesis of phosphine oxides containing β,γ -unsaturated groups from dialkyl-(aryl)-phosphinic acids under catalytic conditions has been realized. Both appropriate halogen derivatives and 1,3-dienes have been used as alkylating agents. It has been demonstrated that in the case of

propargyl halides the reaction is accompanied by a prototropic isomerization. On interaction of diphenyl phosphinic acid with 1-bromo-2-butene under mild conditions diphenyl-1,2-butadienylphosphine oxide has been obtained in high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
3. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
4. Р. А. Хачатрян, С. А. Овсепян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 38, 742 (1983).
5. М. И. Кабачник, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Авт. свид. СССР № 808503, Бюлл. изобр. № 8 (1981).
6. М. Ж. Овакимян, Ж. А. Аклян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР № 551337, Бюлл. изобр. № 11 (1975).
7. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР № 988822, Бюлл. изобр. № 2 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 382—386 (1985 г.)

УДК 542.947+547.12+547.333+547.388

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXXVIII. СИНТЕЗ ИМИНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АЛЛИЛЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. М. ГАЛОЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, А. А. ЧЕРКЕЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

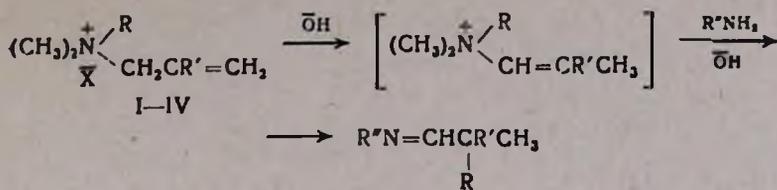
Поступило 26 VI 1984

Установлено, что галоидные соли диметил-диаллил-, -диметаллил-, -фурфурилметаллил- и -2-циклогексенилметаллиламмония под действием первичного амина в присутствии едкой щелочи образуют имины с хорошими выходами. Показано, что в отсутствие едкой щелочи указанная реакция не протекает.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано, что диалкилаллиламмониевые соли, содержащие в качестве потенциальной α -непредельной β -галоидэтильную [1] или пропаргильного типа группу, в водно-щелочной среде под действием первичных аминов в результате перегруппировки-расщепления образуют имины с высокими выходами.

В продолжение этих исследований нами изучено поведение по отношению к первичным аминам аммониевых солей, содержащих в качестве потенциальной α -непредельной группы аллильную или металллильную группу.



Ia-в, IIг, IIIг*, IVа, г, д

I. R=CH₂CH=CH₂, R'=H; II. R=CH₂C(CH₃)=CH₂, R'=CH₃;

III, R=CH₂-, R'=CH₃; IV. R=, R'=CH₃;

I. X=Br; II-IV. X=Cl

R''=CH₂=CHCH₃ (а), C₆H₁₁ (б), C₆H₅CH₂ (в), *трет*-C₄H₉ (г), C₆H₅ (д).

Исследования показали, что в случае этих солей, в отличие от солей с пропаргильной группой, изомеризация β-кратной связи в α-положение протекает при более высокой температуре (100—105°). Выходы полученных иминов высокие, за исключением соли III. Данные приведены в табл. 1. В случае соли III низкий выход объясняется легкой осмольемостью как промежуточной соли, так и полученного ими́на в условиях реакции.

Таблица 1
Результаты взаимодействия солей I—IV с первичными аминами в водно-щелочной среде

Исходная соль (т. пл., °C)	RNH ₂	Продукты реакции		
		ими́н		(CH ₃) ₂ NH
		соединение	выход, %	выход, %
I	а	Ia	73,7	70,4
	б	Iб	67,1	66,2
	в	Iв	69,9	68,7
II	г	IIг	76,3	70,3
III	г	IIIг	48,0*	53,9
IV (101—102)	а	IVа	83,8	79,1
	г	IVг	72,4	69,5
	д	IVд	64,0	68,9

* Выделена также смола.

На примере соли I установлено, что в отсутствие едкой щелочи указанная реакция не происходит. Так, 6-дневное нагревание соли I с 25% водным раствором аллиламина не приводит к изменению соли.

Соль IV и все ими́ны описываются впервые. Физико-химические константы полученных ими́нов приведены в табл. 2.

* В ими́не из соли III R=.
H₃C-

Таблица 2

Физико-химические константы синтезированных иминов

Имины	Т. кип., °C/ мм	n_D^{20}	Т. пл. 2,4-динитро- феилгид- разона, °C	Мол. вес		Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
				най- дено	вычис- лено	C	H	N	C	H	N	
Ia	61/18	1,4490	98—100 [3]	135,9	137	79,00	11,00	10,19	78,83	10,95	10,22	920, 970, 1652, 1675, 3095
Iб	61/2	1,4707	.	177,4	179	80,88	11,50	7,50	80,44	11,73	7,82	915, 990, 1640, 1680, 3090
Iв	141—143/2	1,5276	.	185,3	187	83,33	9,18	7,20	83,42	9,09	7,49	710, 760, 923, 1585, 1653, 3060, 3093
IIг	72—73/27	1,4419	130—131 [4]	180	181	79,40	12,64	7,61	79,56	12,70	7,74	920, 1645, 1680, 3090
IIIг	69—70/3	1,4710	135—136 [5]	206	207	75,81	10,05	6,63	75,36	10,14	6,76	1020, 1520, 1568, 1590, 1673
IVa	73—74/2	1,4872	133	192,4	191	81,10	11,12	7,40	81,67	10,99	7,33	923, 990, 1650, 1675, 3030, 3085
IVг	69—70/2	1,4761	133	207	207	80,92	12,23	6,55	81,15	12,08	6,76	1617, 1680, 3130
IVд	134/2	1,5425	133	225,1	227	84,72	8,90	5,99	84,58	9,25	6,16	760, 1590, 1678, 3033, 3060

Строение полученных иминов подтверждено данными ИК спектроскопии, превращением в 2,4-динитрофенилгидразоны соответствующих альдегидов и отсутствием депрессии температуры плавления смесей 2,4-динитрофенилгидразонов указанных иминов и соответствующих им альдегидов. Чистота проверена ГЖХ анализом.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-10 и UR-20. ГЖХ анализ полученных иминов проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка— силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N-AW НМДС (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 120—230°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общая методика синтеза иминов. К смеси 0,02—0,03 моля исходной соли и 0,02—0,03 моля первичного амина добавляли 0,05—0,075 моля 25% водного раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревали 1—2 ч на песочной бане (100—105°) в колбе с обратным холодильником, затем добавляли эфир. Верхний эфирный слой отделяли, а нижний экстрагировали эфиром, соединенные эфирные вытяжки высушивали сульфатом магния. Продукты реакции выделяли перегонкой (табл. 1 и 2). Выделившийся в результате реакции диметиламин улавливали титрованным раствором соляной кислоты, обратным титрованием которого определяли количество диметиламина; т. пл. пикрата—157° [2].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXVIII. ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՊՈՏԵՆՑԻԱԿ ԱԿՐԵՆԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳՆԻՐ ԵՎ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Մ. ԳԱՈՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՉԵՐԿԵԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլ-դիալիլ-, -դիմեթալիլ-, -ֆուրֆուրիլմեթալիլ- և -2-ցիկլոհեքսենիլմեթալիլամոնիումի հալոգենիդները ալկալու ներկայությամբ առաջնային ամինի ազդեցությամբ առաջացնում են իմիններ լավ ելքերով: Ցուլց է տրված, որ նշված ռեակցիան ալկալու բացակայությամբ չի ընթանում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXVIII. SYNTHESIS OF IMINES BY THE INTERACTION OF POTENTIAL ALLYLENAMMONIUM SALTS WITH PRIMARY AMINES

A. M. GALOYAN, J. V. GRIGORIAN, A. H. CHERKEZIAN and A. T. BABAYAN

It has been established that dimethyl-diallyl-, -dimethallyl-, -furfuryl-methallyl- and 2-cyclohexenylmethallyl ammonium halides form imines in good yields by the action of primary amines in the presence of alkalies. It has been shown that the reaction mentioned above does not proceed in the absence of alkalies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Галоян, Дж. В. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 21, 515 (1985).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 46, 416 (1964).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Арм. ССР, 36, 95 (1963).
4. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 500 (1965).
5. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. А. Григорян, Арм. хим. ж., 23, 516 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 386—391 (1985 г.)

УДК 547.979.733

НОВЫЕ N-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫЕ МЕЗО-(ТЕТРА-4-ПИРИДИЛ)- ПОРФИНЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, А. С. СТЕПАНЯН, Т. С. КУРТИКЯН,
Р. Г. БОРОЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 12 II 1985

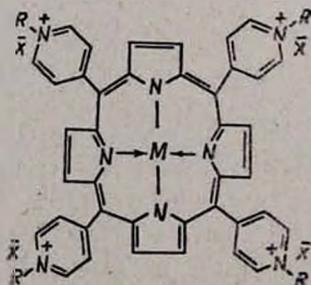
С целью изучения фармакологической активности мезо-замещенных порфиринов осуществлен синтез новых водорастворимых N-тетразамещенных мезо-(тетра-4-пиридил)порфинов и их металлопроизводных.

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

Особенности структуры порфириновой молекулы, обуславливающие разнообразные физико-химические и биологические свойства, являются причиной конструирования на их основе технических и биологических катализаторов.

В последнее время большой интерес вызывают вопросы получения, изучения свойств и применения водорастворимых производных мезо-тетрапиридилпорфина как катализаторов окисления-восстановления в электрохимических процессах [1, 2], для фотохимического разложения воды [3, 4], а также использования их в качестве биологически активных веществ [5, 6].

Целью настоящей работы является синтез новых водорастворимых порфиринов и их металлокомплексов на основе мезо-(тетра-4-пиридил)-порфина (Т-4-Рур) с липофильными и гидрофильными остатками у пиридильных атомов азота для испытания их фармакологической активности.



R = CH₂CH₂OH; X = Cl, M = 2H (I)

R = CH₂CH₂Cl; X = Br, M = 2H (II), Co (III); Cu (IV), Ni (V), Zn (VI)

R = CH₂-; X = Cl, M = 2H (VII); Zn (VIII); Cu (IX)

Взаимодействием 80-кратного избытка этиленхлоргидрина с Т-4-Рур с количественным выходом получен мезо-(тетра-4-N-оксиэтилпиридил)порфин (I). Кипячением диметилформамидного раствора Т-4-Рур со 100-кратным избытком 1-хлор-2-бромэтана выделен мезо-(тетра-4-N-хлорэтилпиридил)порфин (II) (отсутствие Cl⁻ в присутствии Br⁻ подтверждено качественной фармакопейной реакцией на Cl⁻). Соответствующие металлопроизводные (III, VI) получены обработкой свободных порфиринов галогенидами металлов в воде. Интересно отметить, что реакция образования металлокомплексов меди протекает без нагревания и заканчивается в течение 5 мин, и очень медленно, в течение 3—4-часового кипячения идет образование никелевых производных (ход реакции контролируется спектрофотометрически). Как мезо-(тетра-4-N-бензилпиридил)порфин (VII), так и его металлопроизводные (VIII, IX) получены кипячением М-Т-4-Рур (M = 2H, Zn, Cu) со 100-кратным избытком бензилхлорида в ДМФА.

Все вышеуказанные порфирины и их металлокомплексы обладают хорошей растворимостью в воде при любом рН среды.

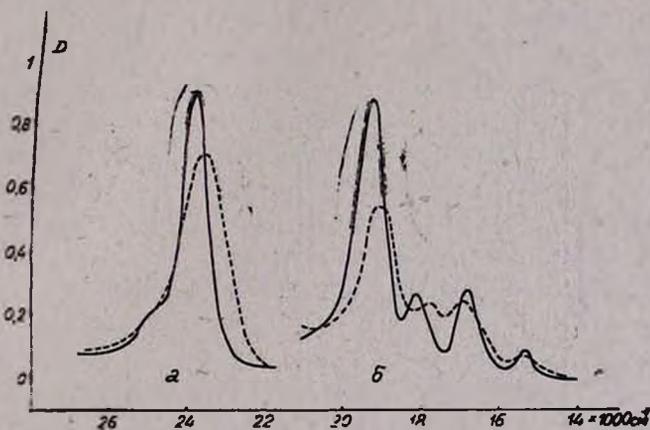


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в области 350—700 нм — Т-4-Рур в CHCl₃. а) $c = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, б) $c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см --- I в H₂O а) $c = 4,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, б) $c = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см.

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения Т-4-Рур и I. Как видно, кватернизация атомов азота приводит к заметным изменениям спектра, проявляющимся в уширении полос поглощения и небольших сдвигах (до 8 нм) *тах* полос поглощения. Тем не менее, радикальных изменений спектра в смысле числа, положения и относительной интенсивности полос не наблюдается. Это говорит, с одной стороны, о незначительном сопряжении пиридилового остатка с порфириновым скелетом [7] и соответственно слабым влиянии положительного заряда на атоме азота на хромофорную систему, с другой—исключает

возможное алкилирование по внутренним (пиррольным и пирроленовым) атомам азота. Последнее, непосредственно затрагивая хром-формную систему порфиринового макроцикла, должно было привести к радикальным изменениям спектра, наблюдаемым, например, в случае протонированных форм безметалльных порфиринов [8, 9]. Здесь следует отметить, что в условиях, аналогичных проведенному синтезу, была предпринята попытка алкилирования 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина, структурного аналога Т-4-РуР, лишенного периферийных атомов азота. Она оказалась безуспешной—в результате реакции было выделено исходное соединение.

В пользу отсутствия алкилирования по внутренним атомам азота говорят и данные ИК спектроскопии. Полоса ν_{NH} , расположенная в Т-4-РуР при 3320 см^{-1} , в спектре I проявляется с неизменной частотой в виде бугорки на фоне широкой полосы ν_{OH} с тах при 3400 см^{-1} . К тому же, в ИК спектре отсутствует широкая структурированная полоса в области $2500\text{—}3200\text{ см}^{-1}$, характерная для группы $N^+—H$. В то же время имеются ИК спектральные свидетельства кватернизации пиридиловых остатков, проявляемые, прежде всего, появлением в области 1635 см^{-1} интенсивной полосы, отсутствующей в спектре Т-4-РуР. Согласно [10], она является смещенной в результате солеобразования полосой ν_{Ba} , располагающейся в свободном пиридине при 1578 см^{-1} и представляющей собой смешанное по форме колебание, включающее валентное ν_{CC} и плоское деформационное колебания ν_{CCH} .

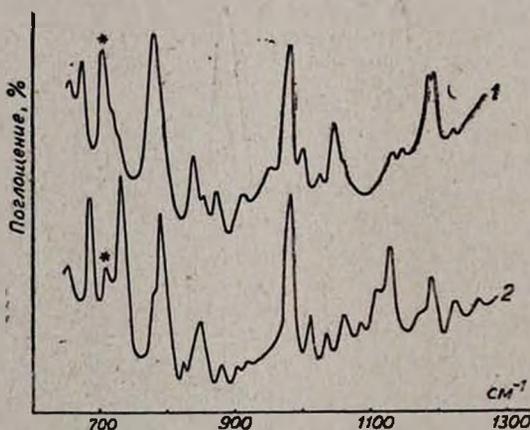


Рис. 2. ИК спектры в области $700\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ образцов, диспергированных в вазелиновом масле. а) CuT-4-РуР, б) IX, * — полоса накладывается на полосу вазелинового масла.

В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдаются также полосы в области $1300\text{—}1500$ и $2700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектрах H_2 -Т-4-РуР и М-Т-4-РуР. Их разумно отнести к деформационным и валентным колебаниям алкильных групп. В ИК спектрах VII—IX наблюдаются также дополнительные полосы, характерные для бензильного остатка (рис. 2).

Характер изменения электронных спектров поглощения металлосодержащих порфиринов при кватернизации периферийных атомов азота такой же, как и у безметалльных (рис. 3). Наблюдаются незначительные смещения тех полос поглощения и заметное их уширение, которые могут быть следствием межмолекулярных взаимодействий, а также изменения диэлектрической проницаемости среды (CHCl_3 и H_2O).

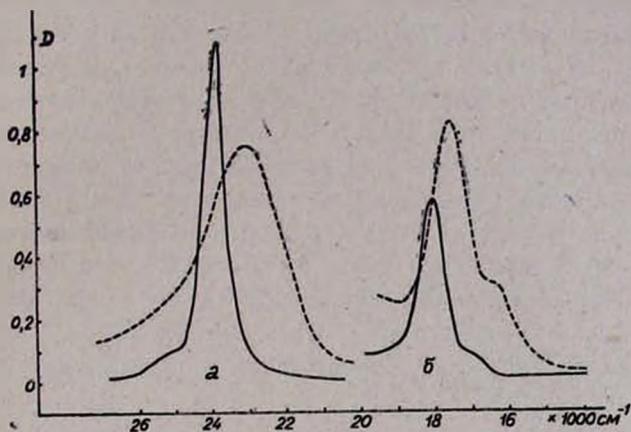


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в области 350—700 нм — SiT-4-Пу Р в CHCl_3 , $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а) $l = 0,1$ см, б) $l = 1$ см ---- IV в H_2O . $c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а) $l = 0,1$ см, б) $l = 1$ см:

Исследование фармакологических свойств синтезированных соединений показало, что мезо-(тетра-4-N-оксипиридил)порфин в опытах с использованием сокращающихся эксплантатов миокарда куриных эмбрионов 5—7-дневного развития в дозах 0,001—0,01—0,1 мг/мл вызывает зависимое от дозы уменьшение амплитуды сокращений и, вместе с тем, увеличение частоты, что говорит об изменении некоторых функций сердечной мышцы. Введение же атома металла в молекулу порфирина не оказывает существенного влияния на амплитуду и частоту сокращений миокарда.

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты на спектрофотометре UR-20 в виде таблеток с КВг, либо суспензии в вазелиновом масле. Ход реакции контролировался на спектрофотометре СФ-26, а электронные спектры в области 350—800 нм получены на спектрофотометре «Specord UV-Vis». В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Тетрахлорид мезо-(тетра-4-N-оксипиридил)порфина (I). Смесь 0,1 г (0,00016 моля) Т-4-ПуР и 10 г (0,124 моля) этиленхлоргидрина кипятят 2 ч (ход реакции контролируется спектрофотометрически). Раствор фильтруют и выпаривают досуха в вакууме. Остаток кристаллизуют в эфире, промывают хлороформом (3×50 мл) и перекристаллизуют из смеси вода-этанол (1:10). Получают 0,15 г (99%) I. Найдено %: С 60,98; Н 4,91; N 11,90; Cl 14,70. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$. Вычислено %: С 61,28; Н 4,89; N 11,91; Cl 15,11.

Тетрабромид мезо-(тетра-4-N-хлорэтилпиридил)порфина (II). Смесь 5 г (0,008 моля) Т-4-Рур, 500 мл ДМФА и 114,6 г (0,8 моля) 1-хлор-2-бромэтана кипятят 3 ч в токе азота. После охлаждения продукт отделяют фильтрованием, промывают эфиром, хлороформом и перекристаллизовывают из смеси вода-пропанол (1 : 10). Получают 9,5 г (98%) II. Найдено %: С 48,01; Н 3,82; N 9,25. $C_{48}H_{12}N_8Cl_4Br_4$. Вычислено %: С 48,32; Н 3,52; N 9,40.

Металлокомплексы тетрабромида мезо-(тетра-4-N-хлорэтилпиридил)порфина (III—VI). 6 г (0,0064 моля) II растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 0,013 моля соответствующего бромида металла и кипятят до исчезновения полосы свободного порфирина. Раствор упаривают досуха в вакууме. Остаток промывают ацетоном, эфиром и перекристаллизовывают из смеси вода-ацетон (1 : 10).

Тетрахлорид мезо-(тетра-4-N-бензилпиридил)порфина и его металлопроизводные (VII—IX). 0,0015 моля соответствующего М-Т-4-Рур (М=2Н, Zn, Cu) растворяют в 200 мл ДМФА, добавляют 0,1 моля хлористого бензила и кипятят в токе азота 2 ч. После охлаждения реакционной смеси продукт отфильтровывают и кристаллизуют в эфире (табл.).

Таблица

Выход и элементный анализ соединений III—IX

Соединение	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Выход, %
	С	Н	Cl	N		С	Н	Cl	N	
III	45,81	2,90	—	8,63	$C_{48}H_{40}N_8Cl_4Br_4Co$	46,12	3,20	—	8,97	95
IV	44,52	2,90	—	8,71	$C_{48}H_{40}N_8Cl_4Br_4Cu$	45,95	3,19	—	8,93	95
V	45,85	2,80	—	8,77	$C_{48}H_{40}N_8Cl_4Br_4Ni$	46,13	3,20	—	8,97	95
VI	45,78	3,35	—	9,05	$C_{48}H_{40}N_8Cl_4Br_4Zn$	45,90	3,19	—	8,92	95
VII	72,38	4,95	12,85	9,80	$C_{68}H_{54}N_8Cl_4$	72,60	4,80	12,63	9,96	99
VIII	68,50	4,15	11,78	9,35	$C_{68}H_{52}N_8Cl_4Zn$	68,74	4,38	11,96	9,40	97
IX	68,60	4,15	11,75	9,20	$C_{68}H_{52}N_8Cl_4Cu$	68,83	4,39	11,98	9,45	97

ՆՈՐ N-SbSRUSbVԱԿԱԿԱՍ ՄԵԶՈ-(SbSRU-4-ՊԻՐԻԴԻԼ)-
ՊՈՐՖԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ, Ռ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ,
Ռ. Գ. ԲՈՌՈՑՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

Մեզո-տեղակալված պորֆինների դեղարանական ակտիվությունն ուսումնասիրելու նպատակով իրականացված է ջրում լուծելի նոր տետրատեղակալված մեզո-(տետրա-4-պիրիդիլ)պորֆինների և նրանց մետաղական ածանցյալների սինթեզը:

NEW N-TETRASUBSTITUTED MEZO-(TETRA-4-PYRIDYL)- PORPHINES AND THEIR METAL COMPLEXES

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, A. S. STEPANIAN.
T. S. KURTIKIAN, R. G. BOROYAN and M. B. ORDIAN

The synthesis of new water soluble N-tetrasubstituted mezo-(tetra-4-pyridyl)porphines and their metal derivatives has been carried out with the purpose of studying the pharmacological activity of mezosubstituted porphyrines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Harriman, G. Porter, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 75, 2, 1532 (1979).
2. N. Carnieri, A. Harriman, J. Photochem, 15, 341 (1981).
3. A. Shamin, P. Hambright, R. Williams, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 15, 243 (1979).
4. N. Carnieri, A. Harriman, G. Porter, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5, 931 (1982).
5. S. R. Meshnick, R. W. Grady, S. H. Blobsteln, A. Cerami, J. Pharmacol. Exp. Ther., 207, 1041 (1978).
6. В. Н. Мадакян, Л. Р. Галстян, Р. К. Казарян, В. И. Хачоян, М. Б. Ордян, в кн. «Тезисы докладов III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов», Самарканд, 1982, стр. 42.
7. D. M. Collins, I. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 17, 3761 (1970).
8. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Солзвеев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 397.
9. N. S. Gill, R. H. Nutall, D. F. Scaife, D. W. A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 79 (1961).
10. S. Sugata, Sh. Yamanouchi, Y. Matsushima, Chem. Pharm. Bull, 25, 884 (1977).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 391—396 (1985 г.)

УДК 547.979.733

N-ТЕТРААЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ МЕЗО-(ТЕТРА-4-ПИРИДИЛ)- ПОРФИНЫ И ИХ БИОАКТИВНОСТЬ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, Т. С. КУРТИКЯН, А. С. СТЕПАНЯН,
В. И. ХАЧОЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 12 II 1985

Разработан усовершенствованный способ синтеза мезо-(тетра-4-пиридил)порфина, на основе которого получены N-тетраалкилпроизводные и их металлокомплексы. Выявлена выраженная протистоцидная активность, возрастающая в ряду Ni→Cu→Zn. Табл. 4, библиографические ссылки 8.

Уникальные свойства металлопорфиринов и их синтетических аналогов создают благоприятные условия для создания на их основе химических и биологических катализаторов [1].

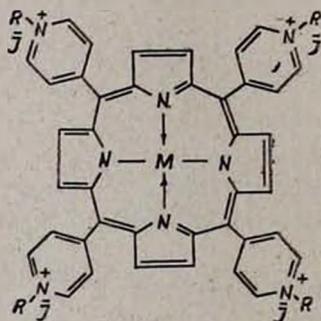
Большой практический и теоретический интерес представляет малонзученный мезо-(тетра-4-пиридил)порфин (Т-4-Рур), который за счет пиридиновых атомов азота способен образовывать разнообразные, в том числе водорастворимые производные [2].

В этом отношении несомненный интерес представляют данные австралийского патента [3], в котором описаны получение и фунгицидная активность N-тетраалкилзамещенных металлопорфиринов. Однако большинство описанных производных не выделено и не идентифицировано.

Целью настоящего исследования является разработка способов получения Т-4-РуР и его N-замещенных производных с целью изучения зависимости протистоцидной и бактерицидной активности от наличия и природы атома металла, а также от N-алкильных остатков в структуре Т-4-РуР.

Имеющиеся в литературе методы синтеза Т-4-РуР [4—7] не отличаются простотой эксперимента, выходы колеблются между 7—18%. Нами был получен хроматографически чистый Т-4-РуР с выходом 24% взаимодействием эквимольных количеств 4-пиридинальдегида и пиррола в кипящей пропионовой кислоте в токе воздуха с последующими обработкой реакционной массы смесью пропионовая кислота-вода (1 : 5) и хроматографированием на окиси алюминия.

Тетра-N-этил- и N-пропилзамещенные металлокомплексы МТ-4-РуР (M=2H, Cu, Ni, Zn) получены кипячением диметилформамидных растворов соответствующих МТ-4-РуР в токе азота с 50-кратным избытком алкилйодидов. Кипячением же диметилформамидного раствора МТ-4-РуР с 20-кратным избытком алкилйодидов (C₄—C₈C₁₂) с последующей очисткой на окиси алюминия выделены соответствующие N-тетраалкилпроизводные.



I—VIII (M=2H), IX—XVI (M=Cu), XVII—XXIII (M=Ni), XXIV—XXXI (M=Zn)
R=C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉; C₅H₁₁; C₆H₁₃; C₇H₁₅; C₈H₁₇; C₁₂H₂₅

В отличие от высших производных полученного ряда, полностью не растворимых в воде, первые три представителя обладают некоторой растворимостью. Однако все вышеуказанные соединения образуют устойчивые взвеси с твин-80.

В ИК спектрах полученных солей по сравнению со спектром Т-4-РуР появляется ряд новых полос поглощения, лежащих в области 1300—1500 и 2700—3000 см⁻¹, которые следует отнести к деформационным и валентным колебаниям алкильных групп. Интенсивности этих полос, по сравнению с интенсивностями других полос спектра, как и следовало ожидать, растут при переходе от низших членов ряда к высшим.

Претерпевают изменения и некоторые полосы, ответственные за колебания пиридинового остатка. Появляется новая, наиболее интенсивная в спектре полоса, лежащая в области $1635-40 \text{ см}^{-1}$, которую следует отнести к смещенному в результате солеобразования колебанию пиридинового кольца. Из литературы известно [8], что колебание ν_{8a} пиридина, представляющее собой смешанное по форме колебание ν_{CC} , ν_{C-N} и располагающееся в свободном пиридине при 1578 см^{-1} , претерпевает при кватернизации пиридина сдвиги, аналогичные наблюдаемым. Надо отметить, что положение и высокая интенсивность этой полосы делают ее весьма диагностичной для выявления кватернизации пиридинового азота в Т-4-Рур и его металлокомплексах, поскольку область $1600-2000 \text{ см}^{-1}$ порфиринов обычно не содержит заметных по интенсивности полос поглощения.

В ИК спектрах всех безметалльных солей присутствует полоса при 3320 см^{-1} , представляющая собой валентные колебания ν_{NH} пиррольного фрагмента.

В пользу отсутствия алкилирования по внутренним атомам азота говорят и данные, полученные при попытке алкилирования структурного аналога ТРур—тетрафенилпорфирина, лишённого периферийных атомов азота. В результате реакции было выделено исходное соединение.

Исследование антибактериальных и протистоцидных свойств вышеописанных препаратов *in vitro* в разведениях от 1:100 до 1:3200 на титрованные 3-дневные культуры амебы Машковского и крысиной трипаномы, а из бактерий—на свежие культуры кишечной палочки, вульгарного протей и стрептококка показало, что безметалльные N-тетраалкилзамещенные ТРур не обладают антибактериальным и протистоцидным действиями. Введение же металла в ТРур обнаруживает ярко выраженную протистоцидную активность, возрастающую в ряду $Ni \rightarrow Sp \rightarrow Zn$.

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов измерены на спектрофотометре UR-20 в виде таблеток с КВг либо суспензии в вазелиновом масле.

1. Мезо-(тетра-4-пиридил)порфин. 32,1 г (0,3 моля) 4-пиридинальдегида и 20,1 г (0,3 моля) пиррола добавляют по каплям к кипящей пропионовой кислоте в течение 10 мин. Кипячение продолжают при интенсивном перемешивании в токе воздуха в течение 30 мин. После упаривания реакционной массы до 300 мл объема остаток вливают в 1,5 л ледяной воды, экстрагируют хлороформом ($3 \times 0,6 \text{ л}$). Объединенные экстракты промывают водой ($3 \times 0,5 \text{ л}$), высушивают над сульфатом магния и хроматографируют через колонку с Al_2O_3 (II ст. по Брокману). Получают 11,2 г (24%) продукта, R_f 0,7 (силуфол, хлороформ-метанол, 4:1). Вычислено %: С 77,67; Н 4,21; N 18,12. $C_{40}H_{28}N_8$. Найдено %: С 77,53; Н 4,40; N 17,97.

2. Тетра-N-этил- и -пропил-мезо-(тетра-4-пиридил)порфины (I, II, IX, X, XVII, XVIII, XXIV, XXV). К 0,00016 моля порфирина в 30 мл

ДМФА добавляют 0,008 моля соответствующего алкилйодида и кипятят 1,5 ч в токе азота. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ДМФА до обесцвечивания фильтрата и кристаллизуют из смеси ацетон-эфир (1:1) (табл. 1—4).

3. *N*-Тетраалкилзамещенные мезо-(тетра-4-пиридил)порфины (III—VIII, XI—XVI, XIX—XXIII, XXVI—XXXI). К 0,00016 моля порфирина в 50 мл ДМФА добавляют 0,0048 моля соответствующего алкилйодида и кипятят 2 ч в токе азота. После охлаждения реакцию массу пропускают через Al_2O_3 (II ст. активности по Брокману), элюируют хлороформ-метанолом (3:1). После упаривания остаток кристаллизуют из смеси ацетон-хлороформ (1:1) (табл. 1—4).

Таблица 1

N-Тетраалкильные производные TPyP (I—VIII)

Соединение	R	Выход, %	Брутто-формула	Вычислено, %			Найдено, %			R_f^*
				C	H	N	C	H	N	
I	C_2H_5	97	$C_{48}H_{48}N_8J_4$	46,39	3,71	9,02	46,83	4,12	9,46	0,15
II	C_3H_7	98	$C_{52}H_{56}N_8J_4$	48,09	4,16	8,63	48,66	3,80	9,03	0,18
III	C_4H_9	98	$C_{56}H_{64}N_8J_4$	49,65	4,58	8,27	49,91	4,13	8,82	0,45
IV	C_5H_{11}	97	$C_{60}H_{70}N_8J_4$	51,08	4,97	7,94	51,56	5,27	8,13	0,50
V	C_6H_{13}	99	$C_{64}H_{76}N_8J_4$	52,40	5,32	7,64	52,77	5,11	7,90	0,56
VI	C_7H_{15}	98	$C_{68}H_{80}N_8J_4$	53,63	5,65	7,36	53,87	5,94	7,88	0,61
VII	C_8H_{17}	99	$C_{72}H_{84}N_8J_4$	54,77	5,96	7,10	55,23	6,48	7,54	0,65
VIII	$C_{11}H_{23}$	99	$C_{88}H_{128}N_8J_4$	58,60	6,99	6,22	58,21	6,73	6,07	0,82

* Al_2O_3 (II ст. активности по Брокману), хлороформ—метанол, 5:1.

Таблица 2

N-Тетраалкильные производные CuTPyP (IX—XVI)

Соединение	R	Выход, %	Брутто-формула	Вычислено, %			Найдено, %			R_f^*
				C	H	N	C	H	N	
IX	C_2H_5	98	$C_{46}H_{44}N_4J_4Cu$	44,20	3,37	8,59	44,71	3,93	8,24	0,17
X	C_3H_7	97	$C_{50}H_{52}N_4J_4Cu$	45,87	3,83	8,24	45,34	4,12	8,54	0,20
XI	C_4H_9	99	$C_{54}H_{56}N_4J_4Cu$	47,49	4,24	7,91	47,86	4,33	8,17	0,23
XII	C_5H_{11}	97	$C_{58}H_{60}N_4J_4Cu$	49,00	4,62	7,62	49,62	4,14	7,99	0,28
XIII	C_6H_{13}	98	$C_{62}H_{64}N_4J_4Cu$	50,29	4,98	7,33	50,60	5,27	7,73	0,36
XIV	C_7H_{15}	98	$C_{66}H_{68}N_4J_4Cu$	51,54	5,31	7,06	51,08	5,40	7,48	0,38
XV	C_8H_{17}	99	$C_{70}H_{72}N_4J_4Cu$	52,71	5,60	6,82	53,12	5,34	7,27	0,50
XVI	$C_{11}H_{23}$	99	$C_{86}H_{124}N_4J_4Cu$	56,67	6,65	6,01	56,41	6,25	5,81	0,63

* Al_2O_3 (II ст. активности по Брокману), хлороформ—метанол, 5:1.

N-Тетраалкильные производные NiTPyP (XVII—XXIII)

Соединение	R	Выход, %	Брутто-формула	Вычислено, %			Найдено, %			R _f [*]
				C	H	N	C	H	N	
XVII	C ₂ H ₅	99	C ₄₆ H ₄₆ N ₈ J ₄ Ni	44,37	3,39	8,63	44,81	3,11	8,41	0,12
XVIII	C ₃ H ₇	99	C ₅₂ H ₅₂ N ₈ J ₄ Ni	46,13	3,83	8,26	46,74	4,12	8,11	0,15
XIX	C ₄ H ₉	99	C ₅₈ H ₆₀ N ₈ J ₄ Ni	47,65	4,25	7,94	47,10	4,48	8,34	0,32
XX	C ₅ H ₁₁	98	C ₆₀ H ₆₆ N ₈ J ₄ Ni	49,11	4,64	7,64	49,63	4,89	7,25	0,35
XXI	C ₆ H ₁₃	99	C ₆₆ H ₇₆ N ₈ J ₄ Ni	50,44	4,92	7,40	50,71	5,29	7,57	0,41
XXII	C ₇ H ₁₅	99	C ₆₈ H ₈₄ N ₈ J ₄ Ni	51,70	5,32	7,15	52,08	5,12	6,80	0,45
XXIII	C ₈ H ₁₇	98	C ₇₂ H ₉₂ N ₈ J ₄ Ni	52,86	5,62	6,90	53,13	5,22	6,81	0,52

* Al₂O₃ (II ст. активности по Брокману), хлороформ—метанол, 5:1.

Таблица 4

N-Тетраалкильные производные ZnTPyP (XXIV—XXVIII)

Соединение	R	Выход, %	Брутто-формула	Вычислено, %			Найдено, %			R _f [*]
				C	H	N	C	H	N	
XXIV	C ₂ H ₅	99	C ₄₆ H ₄₄ N ₈ J ₄ Zn	44,14	3,37	8,58	44,37	3,71	8,02	0,21
XXV	C ₃ H ₇	99	C ₅₂ H ₅₂ N ₈ J ₄ Zn	45,85	3,82	8,23	46,31	3,20	7,64	0,25
XXVI	C ₄ H ₉	99	C ₅₈ H ₆₀ N ₈ J ₄ Zn	47,43	4,23	7,90	47,96	4,15	7,56	0,43
XXVII	C ₅ H ₁₁	99	C ₆₀ H ₆₆ N ₈ J ₄ Zn	48,88	4,62	7,60	48,24	4,83	7,97	0,52
XXVIII	C ₆ H ₁₃	99	C ₆₆ H ₇₆ N ₈ J ₄ Zn	50,23	4,97	7,32	49,71	5,32	7,13	0,59
XXIX	C ₇ H ₁₅	99	C ₆₈ H ₈₄ N ₈ J ₄ Zn	51,48	5,30	7,07	51,91	4,88	7,55	0,65
XXX	C ₈ H ₁₇	99	C ₇₂ H ₉₂ N ₈ J ₄ Zn	52,65	5,61	6,83	52,13	5,10	7,22	0,71
XXXI	C ₁₂ H ₂₅	99	C ₈₈ H ₁₂₄ N ₈ J ₄ Zn	56,61	6,65	6,00	56,50	6,47	5,70	0,85

* Al₂O₃ (II ст. активности по Брокману), хлороформ—метанол, 5:1.

N-SbSRUԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱՍ ՄԵԶՈ-(SbSRU-4-ՊԻՐԻԴԻԼ)
ՊՈՐՖԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՄԱԿԱԿՑԱՆ, Ռ. Կ. ՂԱԶԱՐՑԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՑԱՆ,
Ա. Ս. ՍՏԵՓԱՆՑԱՆ, Վ. Ի. ԽԱՂՈՑԱՆ Լ Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

Մշակված է մեզո-(տետրա-4-պիրիդիլ)պորֆինի ստացման կատարելագործված եղանակ, որով ստացված են N-տետրաալկիլային թանցյալներ և նրանց մետաղոկոմպլեքսներ: Նկատված է արտահայտված պրոտիստոցիդային ակտիվություն, որն աճում է Ni→Cu→Zn շարքում:

N-TETRAALKYLSUBSTITUTED MEZO-(TETRA-4-PYRIDYL)- PORPHINES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, T. S. KURTIKIAN,
A. S. STEPANIAN, V. I. KHACHOYAN and M. B. ORDIAN

An improved method for the synthesis of mezo-(tetra-4-pyridyl)-porphines has been elaborated, on the basis of which N-tetraalkylderivatives and their metal complexes have been obtained. Protistocide activity increasing in the order Ni → Cu → Zn was revealed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Д. Березин, Координационные соединения порфиринов и фталоцианина, М., 1978, стр. 8, 13.
2. Б. Д. Березин, Координационные соединения порфиринов и фталоцианина, М., 1978, стр. 170.
3. Phillips, Porphin derivatives as fungicides. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Australian 254144 Aug. 26, 1964 Appl. Dec. 9, 1960. 15pp.
4. E. B. Fleisher, Inorg. Chem., 1, 493 (1962).
5. F. K. Longo, M. G. Finarelli, J. B. Kim, J. Heterocycl. Chem., 6, 927 (1969).
6. G. H. Barnett, M. F. Hudson. K. M. Smith, J. Chem. Soc. Perkin 1, 14, 1401 (1975).
7. Sugata, S. Yamanouchi, Matsushima Chem. Pharm., Bull., 25, 884 (1977).
8. N. S. Gill, R. H. Nutall, D. E. Scatfe, D. W. Sharp. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 79 (1961).

Ֆիզիկական Բիւժիտ

Դանդյան Տ. Մ., Ալիև Ռ. Կ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Մեթանի իզոտոպային փոփոխակումը պլաստիկ-այլումիտային հատալիզատորի մակերեսային — OD խմբերի հետ 343

Մարգարյան Շ. Ա., Բեյլիբյան Ն. Մ., Դավթյան Վ. Ս. — Դիսլիկլիսուլֆոքսիդները հետ քլորոֆորմի կոմպլեքսազույցման մասին 349

Անօրգանական Բիւժիտ

Գյուլզադյան Ա. Ա., Մարտիրոսյան Վ. Հ. — Սվարանցի հանքավայրի (Հայկ. ՍՍՀ) մազնետիտ-օլիվինիտային հանքի կոնցենտրատի միներալային թթուների մշակման պրոցեսի ուսումնասիրությունը: I. Պրոցեսի թերմոդինամիկական հիմունքները 355

Գյուլզադյան Ա. Ա., Մարտիրոսյան Վ. Հ., Կիրակոսյան Ն. Հ., Ալիխանյան Ռ. Գ., Աշիկյան Մ. Ս. — Սվարանցի հանքավայրի (Հայկ. ՍՍՀ) մազնետիտ-օլիվինիտային հանքի կոնցենտրատի միներալային թթուներով մշակման պրոցեսի ուսումնասիրությունը: II. Մշակման պրոցեսի ուսումնասիրությունը 360

Օրգանական Բիւժիտ

Աղաբաբյան Ռ. Գ., Երիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ձհազեցած միացությունների ռեակցիաները: CXXIII. Իզոմեր ալենային և ացետիլենային ամինո-սպիրտների առաջացման ուղիները ենիլային սպիրտների և երկրորդային մոնոմերի փոխազդեցության ժամանակ 364

Խաչատրյան Ռ. Հ., Հովսեփյան Ս. Ա., Լուսկյան Ռ. Կ. Փնոսյան Հ. Ա. Ին-հիկյան Մ. Հ. — Միջֆազային կատալիզը չհազեցած ֆոսֆոնատների սինթեզում 369

Խաչատրյան Ռ. Հ., Լուսկյան Ռ. Կ., Հովսեփյան Ս. Ա., Ինհիկյան Մ. Հ. — Միջֆազային կատալիզը չհազեցած ֆոսֆինօքսիդների սինթեզում 377

Գալոյան Ա. Մ., Գրիգորյան Ջ. Վ., Ջերքեզյան Ա. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CLXXXVIII. Իմինների սինթեզ պոտենցիալ ալիլենամոնիումային ազերի և առաջնային ամինների փոխազդեցությամբ 382

Մաղակյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Ստեփանյան Ա. Ս., Կուրտիկյան Տ. Ս., Բո-նոյան Ռ. Գ., Օրդյան Մ. Բ. — Նոր N-տետրապոպիլիմիտ մեզո-(տետրա-4-պիրիդիլ)պոլիմերներ և նրանց մետաղակոմպլեքսները 386

Մաղակյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Կուրտիկյան Տ. Ս., Ստեփանյան Ա. Ս., Խա-չայան Վ. Ի., Օրդյան Մ. Բ. — N-S-տետրապիլիտեզապիլիմիտ մեզո-(տետրա-4-պիրիդիլ)պոլիմերներ և նրանց կենսաակտիվությունը 391

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

- Дангян Т. М., Алиев Р. К., Налбандян А. Б.* — Изотопный обмен метана с поверхностными -OD группами платин-алюминиевого катализатора 343
- Маркарян Ш. А., Бейгерян Н. М., Давтян В. С.* — О комплексообразовании хлороформа с диалкилсульфоксидами 349

Неорганическая химия

- Гюльзаян А. А., Мартиросян В. А.* — Изучение процесса выщелачивания концентрата магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (Арм.ССР) минеральными кислотами. I. Термодинамические основы процесса 355
- Гюльзаян А. А., Мартиросян В. А., Киракосян Н. А., Алиханян Р. Г., Ашикян М. А.* — Изучение процесса выщелачивания концентрата магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (АрмССР) минеральными кислотами. II. Изучение процесса выщелачивания 360

Органическая химия

- Агабабян Р. Г., Хримян А. П., Баданян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. СXXXIII. Пути образования изомерных алленовых и ацетиленовых аминоспиртов при реакции ениолов со вторичными аминами 364
- Хачатрян Р. А., Овсепян С. А., Лулукиян Р. К., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.* — Межфазный катализ в синтезе ненасыщенных фосфонатов 369
- Хачатрян Р. А., Лулукиян Р. К., Овсепян С. А., Инджикян М. Г.* — Межфазный катализ в синтезе ненасыщенных фосфиноксидов 377
- Галоян А. М., Григорян Дж. М., Черкезян А. А., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXXVIII. Синтез аминов взаимодействием потенциальных аллиленаммониевых солей с первичными аминами 382
- Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С., Куртикян Т. С., Бороян Р. Г., Ордян М. Б.* — Новые N-тетразамещенные мезо-(тетра-4-пирридил)порфины и их металлокомплексы 386
- Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Куртикян Т. С., Степанян А. С., Хачоян В. И., Ордян М. Б.* — N-Тетраалкилзамещенные мезо-(тетра-4-пирридил)порфины и их биоактивность 391

CONTENTS

Physical Chemistry

- Danghian T. M., Aliev R. K., Nalbandian A. B.* — Isotopic Exchange of Methane by —OD Groups on Platinum-Alumina Catalyst Surfaces 343
- Markarian Sh. A., Beylerian N. M., Davtian V. S.* — On the Complex Formation of Dialkylsulphoxides with Chloroform 349

Inorganic Chemistry

- Gyulzadian A. A., Martirosian V. H.* — Investigation of the Leaching Process of the Magnetite-Olivinite Ore Concentrate of the Svarants Deposits (Arm. SSR) with Mineral Acids. I. Thermodynamic Grounds of the Process 355
- Gyulzadian A. A., Martirosian V. H., Kiracosian N. A., Alikhanian R. G., Ashikian M. A.* — Investigation of the Leaching Process of the Magnetite-Olivinite Ore Concentrate of the Svarants Deposits (Arm. SSR) with mineral Acids. II. A Study of the Leaching Process 360

Organic Chemistry

- Aghababian R. G., Khrlmian A. P., Badanian Sh. O.* — Reactions of Unsaturated Compounds. CXXIII. Routes of Isomeric Allenic and Acetylenic Aminoalcohol Formation during the Reaction of Enynols with Secondary Amines 364
- Khachatryan R. H., Hovsepian S. A., Lulukian R. K., Panossian H. A., Injikian M. H.* — Synthesis of Unsaturated Phosphonates Under Conditions of Interphase Catalysis 369
- Khachatryan R. H., Lulukian R. K., Hovsepian S. A., Injikian M. H.* — Synthesis of Unsaturated Phosphine Oxides Under Conditions of Interphase Catalysis 377
- Galoyan A. M., Grigorian, J. V., Cherkezian A. H., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXXVIII. Synthesis of Imines by the Interaction of Potential Allyl-enammonium Salts with Primary Amines 382
- Madakian V. N., Kazarian R. K., Stepanian A. S., Kurtkian T. S., Boroyan R. G., Ordian M. B.* — New N-Tetrasubstituted Mezo-(tetra-4-Pyridyl)-Porphines and Their Metal Complexes 386
- Madakian V. N., Kazarian R. K., Kurtkian T. S., Stepanian A. S., Khachoyan V. I., Ordian M. B.* — N-Tetraalkylsubstituted mezo-(tetra-4-pyridyl)porphines and Their Biological Activity 391