

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Ր Յ Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ի Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գևորգյան,
Մ. Հ. Ինճիկյան (պլի. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (պլի. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պլի. խմբագրի
խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (պլի. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантяшян,
С. Г. Мацолян (зам. глав. редактора), А. С. Норавян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

ԸՆԳԻՆՈՒՐ և Ֆիզիկական Բիմբո

Մարդու վ. Ա., Քավտոյան Լ. Ա., Գրիգորյան Գ. Ա., Տամոնա Ա. Ի., Կոստանդ-
յան Վ. Ա., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Բ. — 1,4-Դիբլոր-2-բու-
անի թթվածնով հեղուկաֆազ օքսիդացման կինետիկան 143

Վարդանյան Ե. Յա., Օղաբաշյան Բ. Ա., Գրիգորյան Ս. Կ. — Կուլմոլի հիդրոպեր-
օքսիդի քայքայման ջրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրությունը ամիդ-
ներում. ամինամիացությունների ներկայությունը 151

Բուրիյով Բ. Գ. — Ջրային ֆազում թույլ քիմիական փոխազդեցություն ունեցող
համակարգերի գոլորշի ֆազի թերմոդինամիկական հաստատունների կոմպ-
լեքսացության որոշումը 155

Ս.Ն.ՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՍ

Կոստանյան Ա. Կ., Կրիգորյան Գ. Լ., Ազնուրյան Ա. Ն. — Հիդրոթերմալ պայ-
մաններում գաշտային շպատի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցու-
թյան վերջանյութերի մասին 160

Գրիգորյան Գ. Լ., Բաքիևովա Լ. Գ., Քրիստոստուրյան Բ. Ե. — Կարբոնաթթուների
զանգագեցնող ազդեցության ուսումնասիրությունը 3-մոդիֆիկացիայի
կալցիումի սուլֆատի կիտահիդրատի հիդրատացման պրոցեսի վրա 165

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՍ

Արզումանյան Մ. Լ., Հալսեուզարյան Ա. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Զհագեցած դիօլ-
ների և դիբլորիդների սինթեզը 170

Առաքելյան Ե. Ա., Մինասյան Ս. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — Ֆենոլաթթուների
ածանցյալներ, XXX. Ֆենոլաթթուների ամինաէոթերների գլյուկոզիդ-
զային ածանցյալների սինթեզը 173

Որսյանյան Ս. Ա., Զոբանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Լ. — Զհագեցած միացություն-
ների ռեակցիաներ, CLI. Միքցենուլի և 2,5-գիմեթիլ-2-իդրոպրուպիլ-2,3-գի-
հիդրոֆուրանի H.Dermestoides L. ֆերոմոնի սինթեզը 178

Կրիգորյան Ս. Գ., Ավետիսյան Կ. Գ., Հարությունյան Ա. Վ., Սաունիյան Լ. Ա. —
Ալիլային սպիրտի քիմիական փոխարկումները HgO—BF₃O(C₂H₅)₂ հո-
մոգեն կատալիտիկ համակարգի ազդեցությամբ 182

Այվազյան Գ. Բ., Հայրապետյան Ա. Մ., Հակոբյան Լ. Ա. — Հանքային լցոնների
մոդիֆիկացումը իրենց մակերեսի վրա պոլիմերների շերտածածկմամբ 186

ԿԱՐՑ ԽԱՂԱՐԱՎԱՆՆԵՐ

Սիմոնյան Գ. Ս., Սուլամոնյան Բ. Մ., Պոզոսովա Ժ. Ա., Սարգսյան Է. Ռ. —
Մոնոմերների ազդեցությունը բենզոլի ոլերոքսիդ—ֆենիլզինեթանումին
համակարգի հարուցման էֆեկտիվության վրա 202

ՎՅՈՒՄԱՆ ԿԱՐՉՈՎ

Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — C-նուկլեոֆոզերի կապի հետերոլիզի և
էլիմինացման ռեզիոսեկեկտիվության միջև կախվածության մասին 204

ԳԼԻՑԻԶԻՆՈՒՄ ԳԵՎՈՐՈՍՎՈՎԱԾ ԽԱՎՎԱԾՆԵՐԻ ՌԵՖԵՐԱՏՆԵՐ

Հովհաննիսյան Գ. Բ., Գալստյան Լ. Մ., Գալ-Բայց Է., Մնացականյան Վ. Լ. —
Օլեանոլաթթուն և ֆլավոնոիդային գլիկոզիդները անջատյալ Ziziphora
clinopodioides Lam 210

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Марбоян В. А., Тагалян Л. А., Григорян Г. С., Тамоева А. И., Костандян В. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Кинетика жидкофазного окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом	145
<i>Вартанян Е. Я., Оганесян Б. А., Григорян С. К.</i> — Хроматографическое исследование каталитического распада гидропероксида кумола в амидах в присутствии аминсоединений	151
<i>Буряев Б. П.</i> — Определение термодинамических констант комплексообразования в паровой фазе систем со слабым химическим взаимодействием в жидкой фазе	155

Неорганическая химия

<i>Костанян А. К., Григорян Г. О., Азнаурян А. Н.</i> — О продуктах взаимодействия полевошпатного материала с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях	160
<i>Григорян Г. О., Багмян Л. Г., Кристостурян Б. Е.</i> — Изучение замедляющего действия карбоновых кислот на процесс гидратации полу-гидрата сульфата кальция β-модификации	165

Органическая химия

<i>Арзуманян М. Г., Ахназарян А. А., Аветисян А. А.</i> — Синтез ненасыщенных диолов и дихлоридов	170
<i>Аракелян Е. А., Минасян С. А., Маркарян Э. А.</i> — Производные фенолосоединений. XXX. Синтез глюкозильных производных аминокэфиров фенолосоединений	173
<i>Ворсаян С. А., Чобанян Ж. А., Бидарян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СII. Синтез 2,5-диметил-1-изопропил-2,3-дигидрофурана — феромона <i>NYLECOETUS DERMESTOIDES I.</i> и мирцена	178
<i>Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Арутюнян А. В., Матнищян А. А.</i> — Превращения аллильного спирта под действием гомогенной каталитической системы $HgO - BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	182
<i>Айвазян Г. Б., Айрипян С. М., Акопян Л. А.</i> — Модификация минеральных наполнителей нанесением полимеров на их поверхность	186

Краткие сообщения

<i>Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Попова Ж. А., Саруханян Э. Р.</i> — Влияние мономеров на эффективность инициирования системы пероксид бензонла — фенилдиэтиламин	202
---	-----

В порядке дискуссии

<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С.</i> — О зависимости между гетеролизом связи C-нуклеофуг и региоселективностью элиминирования	204
--	-----

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Оганесян Г. Б., Галстян А. М., Гач-Байтц Э., Мнацканин В. А.</i> — Олеаноловая кислота и флавоноидные гликозиды <i>ZIZIPHORA CLINOPO-DICIDES, IAM</i>	210
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mardoyan V. A., Tavadian L. A., Grigorian G. S., Tamoyeva A. I., Kostandian V. A., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — The Kinetics of Liquid-Phase Oxidation of 1,4-Dichloro-2-butene by Oxygen	143
<i>Vardanian E. Ya., Odabashian B. A., Grigorian S. K.</i> — Chromatographic Study of the Catalytic Decomposition of Cumene Hydroperoxide in Amides Media in the Presence of Amines	151
<i>Burtlyov B. P.</i> — Determination of Thermodynamical Constants of Complexation in Vapour Phase in the Systems with Weak Chemical Interaction in Liquid Phase	155

Inorganic Chemistry

<i>Kostanian A. K., Grigorian G. H., Aznaurian A. N.</i> — About Interaction Products of Feldspar Material with Calcium Hydroxide Under Hydrothermal Conditions	160
<i>Grigorian G. H., Baginova L. G., Kristosturian B. E.</i> — A Study of Retarding Effect of Carboxyl Acids on the Hydration Process of Calcium Sulfate Semihydrate of β -Modification	165

Organic Chemistry

<i>Arzoumanian M. H., Hakhnazarian A. H., Avetisyan A. A.</i> — The Synthesis of Unsaturated Diols and Dichlorides	170
<i>Arakelian E. A., Mianssian S. A., Markarian E. A.</i> — Phenolic Acids' Derivatives. XXX. Synthesis of Glucosyllic Derivatives of Phenolic Acids' Amino Esters	173
<i>Vorshanian S. A., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CLI. The Synthesis of 2,5-Dimethyl-2-Isopropyl-2,3-dihydrofuran a Pheromone of <i>H. Dermestoides</i> L. and Myrcenol	178
<i>Grigorian S. G., Avetisyan K. G., Haroutyunyan A. V., Matnishlan H. A.</i> — Transformations of Allyl Alcohol in the Presence of $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Catalytic System	182
<i>Ayvazian G. B., Hayrapetian S. M., Hakopian L. A.</i> — Modification of the Mineral Fillers by Applying the Polymers on Their Surface	186

Short Communications

<i>Imonian O. S., Saghomonian B. M., Poghossian Zh. A., Saroukhanian E. R.</i> — The Influence of Monomers on the Initiation Efficiency of Benzoyl Peroxide-Phenyldiethanolamine System	202
---	-----

As a Matter for Discussion

<i>Guevorkian A. A., Arakelian A. S.</i> — About Connection Between Heterolysis of C-Nucleofuge Bond and Regioselectivity of Elimination Reaction	204
---	-----

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

<i>Հովհաննիսյան Գ. Բ., Գալստյան Ի. Մ., Գաբս-Բալտզ Է., Մուխտարյան Վ. Ի.</i> — Oleanolic Acid and Flavonoid Glycosides From <i>Ziziphora Clinopodioides</i> Lam	210
---	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.128+546.55

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА АЛАНИНАТА МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XI 1988

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола в присутствии хелатного комплекса аланината меди II в одном растворе в интервале 45—60° на воздухе и в атмосфере гелия. Показано, что распад гидропероксида кумола протекает каталитически по радикально-цепному механизму. Аланин и купри-ион являются катализаторами распада гидропероксида кумола. Скорость каталитического распада гидропероксида кумола выражается уравнением:

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Al}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0$$

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

Изучение распада гидропероксидов (ГП) в присутствии аминокислот (Ак) и ионов металлов М (II) в водных средах представляет теоретический и практический интерес. Указанная система является модельной, она аналогична биоферментам, составной частью которых являются аминокислоты, ионы металлов переменной валентности и ГП, участвующие в процессах, протекающих в живом организме. С другой стороны, некоторые хелаты аминокислот с М (II), в частности Cu^{2+} , Co^{2+} , можно применять в качестве стабилизаторов карбоцепных полимеров (например, полихлоропрен), а также в качестве инициаторов при полимеризации водорастворимых мономеров (например, акриламид) [1].

Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада гидропероксида кумола (ГПК) под влиянием хелатного комплекса глицината меди [2]. С целью обобщения результатов о влиянии аминокислот на распад ГПК нами изучен этот процесс в присутствии хелатных комплексов различных аминокислот: аланина, лизина, фенилаланина и глутамина. Более детально нами исследована кинетика распада ГПК под действием аланината меди в интервале температур 45—60°, результаты исследования приведены в настоящем сообщении.

Из экспериментальных данных следует (рис. 1), что скорость распада ГП снижается не только в присутствии кислорода, но и в присутствии мономера (акриламид), а также иминоксильного стабиль-

ного радикала типа $\text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{D} \cdot (\text{RNO} \cdot)$, специфически взаимодействующего с атомом углерода, несущим неспаренный электрон [2].

Эти данные показывают, что параллельно с нерадикальным распадом, о котором свидетельствует отсутствие полного ингибирования процесса в присутствии указанных добавок, происходит радикально-цепной распад ГПК.

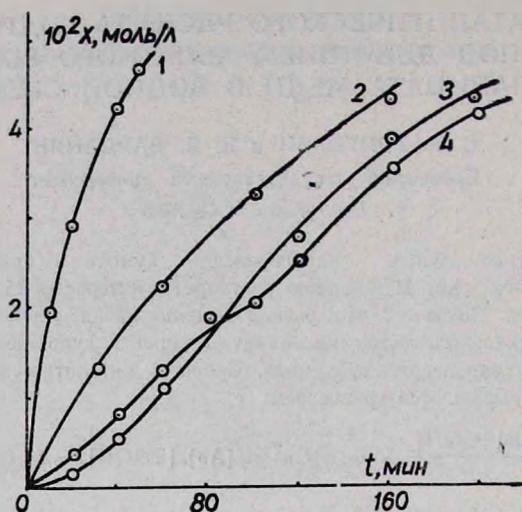


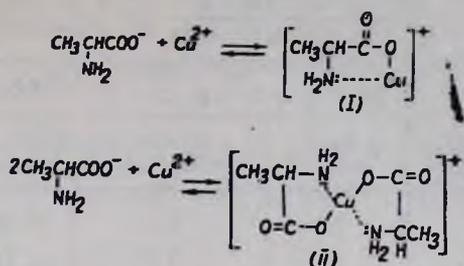
Рис. 1. Сравнительный расход ГПК в атмосфере гелия (кр. 1) и на воздухе (кр. 2) при 60° и влияние акриламида (кр. 3) и $RNO\cdot$ (кр. 4): $[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, $[Гл]_0 = 0,20$ моль/л, $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[CuAl]_0^+ = 10^{-3}$ моль/л, $[AA]_0 = 0,20$ моль/л.

Как и ранее [2], нами показано, что использованные аминокислоты и купри-ион, а также $RNO\cdot$, каждый в отдельности и совместно, практически не вызывают распада ГП. Гидропероксид разлагается только в том случае, когда аминокислота находится в виде своего аниона, способного образовывать хелатные комплексы состава $1M^{2+} : 1Ak^-$ и $1M^{2+} : 2Ak^-$. Спектроскопическим и кинетическим методами установлено, что только хелат состава 1:1 является каталитически активным для распада ГП [2]. Интересно отметить, что некоторые из аминосоединений, использованных ранее [3] — моноэтанолламин, пиридин и др., как и аминокислоты, в отдельности также способны вызывать распад ГП. Однако эти амины, образуя комплексы с ионами металлов состава 1:1, в водной среде разлагают гидропероксиды каталитически [3, 4].

Аналогичное явление ранее [5] наблюдалось при исследовании распада гидропероксидов кумола и трет-бутила в амидах в присутствии только аминокислот. В качестве конечных стабильных продуктов нами идентифицированы молекулярный кислород и фенилизопропанол.

Известно [2], что аминокислоты образуют внутримолекулярные соли (цвиттер-ионы), с которыми ионы металлов переменной валентности комплексов не образуют. Исходя из общей теории ступенчатого

образования комплексов в водных растворах при наличии щелочи, можно предположить существование комплексов I и II [6, 7].



Методом тонкослойной хроматографии и кинетически показано, что аминокислота в указанных реакциях проявляет только роль комплексообразователя—лиганда, она практически окислению гидропероксидом не подвергается. И после полного расходования ГПК аминокислота и М(II) количественно не изменяются, причем в конце реакции комплекс, оставшийся в растворе, способен многократно вызывать распад ROOH при непрерывном добавлении последнего в реакционную систему (без добавления Ак и M^{2+}); при этом распад ГП идет с той же скоростью, а продукты реакции на скорость не влияют.

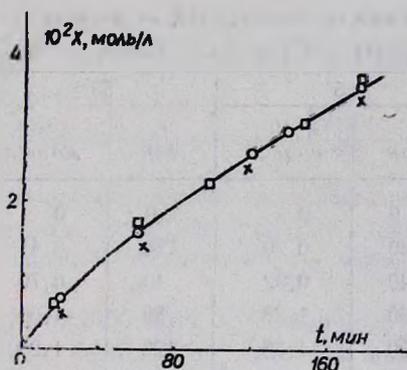


Рис. 2. Влияние продуктов реакции (фенилизопропанол и кислород, оставшиеся в растворе), на скорость расхода ГПК и иллюстрация многократного действия хелатного катализатора аланината меди при 60° . $[\text{ГПК}]_0 = 0,15 \text{ моль/л}$, $[\text{Al}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,20 \text{ моль/л}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$, \odot — исходная реакция, \square — в продукте первой реакции, \times — в продукте второй реакции.

Изучалась зависимость скорости распада ГП от исходных концентраций ГПК, Ал и Cu^{2+} , а также от температуры. Методом графического дифференцирования показано (табл. 1), что порядок реакции по всем компонентам равен единице.

Таблица 1

Зависимость W_0 от исходных концентраций при 60°

Для ГПК		Для Ал		Для Cu^{2+}	
[Ал] ₀ = [КОН] ₀ = 0,4, [Cu ²⁺] ₀ = 10 ⁻³ моль/л		[ГПК] ₀ = 0,05, [Cu ²⁺] ₀ = 10 ⁻³ моль/л [КОН] ₀ = 0,5; 0,4; 0,3; 0,2		[ГПК] ₀ = 0,05 [Ал] ₀ = [КОН] ₀ = 0,2 моль/л	
[ГПК] ₀ · 10 ² , моль/л	W ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин	[Гл] ₀ · 10, моль/л	W ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин	[Cu ²⁺] ₀ · 10 ⁴ , моль/л	W ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин
5	10	5	2,6	30	20
4	8	4	4,8	10	7,1
3	6	3	7,3	7,5	4,5
2	4,1	2	10,0	5	3,0

Из полученных экспериментальных данных следует, что скорость каталитического распада ГПК выражается кинетическим уравнением:

$$W_0 = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Ал}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0, \quad (1)$$

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Ал}]_0$.

Таблица 2

Температурная зависимость распада ГПК на воздухе [ГПК]₀ = 0,05 моль/л,[Ал]₀ = [КОН]₀ = 0,2 моль/л, [CuSO₄]₀ = 10⁻³ моль/л

60°		55°		50°		45°	
t, мин	X · 10 ² , моль/л	t, мин	X · 10 ² , моль/л	t, мин	X · 10 ² , моль/л	t, мин	X · 10 ² , моль/л
0	0	0	0	0	0	0	0
15	1,00	20	0,70	20	0,41	40	0,30
30	1,36	40	0,92	40	0,70	80	0,54
60	2,32	60	1,28	80	1,00	120	0,68
90	2,90	90	1,58	120	1,20	160	0,95
120	3,36	120	1,86	160	1,64	200	1,00
150	3,78	160	2,12	205	1,82	—	—
180	4,04	200	2,34	—	—	—	—

в атмосфере гелия

0	0	0	0	0	0	0	0
10	1,70	10	1,62	10	0,94	10	0,38
20	2,90	20	2,00	30	1,40	40	1,00
40	4,29	35	2,14	60	2,20	65	1,58
60	4,92	60	3,02	90	3,00	135	2,38
—	—	90	3,66	150	3,25	190	3,31
—	—	120	4,56	165	3,86	220	3,56

Данные температурной зависимости распада ГПК на воздухе и в атмосфере инертного газа под действием комплекса I приведены в табл. 2. На основании этих данных рассчитаны константы скорости реакции и ее зависимость от температуры (на воздухе и в атмосфере инертного газа), удовлетворяющие уравнению Аррениуса (энергия активации в Дж/моль):

$$K_{\text{эфф}}(\text{возд}) = (4,80 \pm 0,04) \cdot 10^{14} \exp [-(118000 \pm 1000)/RT], \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

$$K_{\text{эфф}}(\text{ИГ}) = (8,70 \pm 0,04) \cdot 10^{13} \exp [-(99000 \pm 1000)/RT], \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

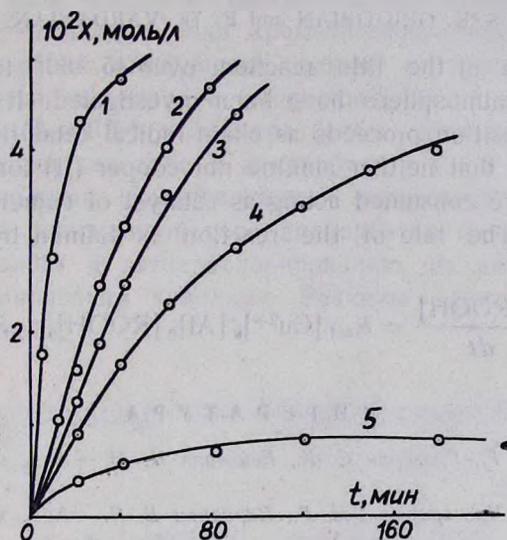


Рис. 3. Влияние различных аминокислот на скорость расхода ГПК при 60°. $[АК]_0 = [KOH]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$, $[ГПК]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[CuSO_4]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$; 1 — лизин, 2 — глицин, 3 — фенилаланин, 4 — аланин, 5 — глутамин.

Отдельными опытами показано, что скорость каталитического распада ГП под действием комплексов типа I в водных средах зависит не только от исходных концентраций реагентов и от температуры, но и от вида ионов металлов, гидропероксидов, а также от природы аминокислоты (рис. 3).

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՊՂՆՁԻ ԱԼԱՆԻՆԱՏԻ ԽԵԼԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Կ. ԴԻԴՈՐՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կոմոլի հիդրոպերօքսիդի (ԿՀՊ) քայքայման կինետիկան պղնձի ալանինատի խելատային կոմպլեքսի ներկայությամբ ջրային միջավայրում 45—60° ջերմաստիճանային միջակայքում, օդում և հելիումի մթնոլորտում: Ցույց է տրված, որ ԿՀՊ-ի քայքայումը ընթանում է կատալիտիկորեն ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով:

Ալանինը և կուպրի-իոնը համատեղ որպես ռեագենտ չեն ծախսվում և հանդիսանում են կշռ-ի քայքայման համար որպես կատալիզատոր, որը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{U}_2]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{ef}} [\text{ROOH}]_0$$

KINETICS OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE UNDER THE INFLUENCE OF COPPER ALANYNATE CHELATE COMPLEX IN AQUEOUS MEDIUM

S. K. GRIGORIAN and E. Ya. VARDANIAN

The kinetics of the title reaction over 45—60° temperature range in air or helium atmosphere have been investigated. It has been shown that the decomposition proceeds as chain-radical catalytic process. It has been also shown that neither alanine nor copper (II) ion, jointly present in the system, are consumed acting as catalyst of cumene hydroperoxide decomposition. The rate of the reaction is defined by an equation of the form

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Al}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{ef}} [\text{ROOH}]_0$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чимаритян Дж. Г., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 356.
2. Григорян С. К., Чимаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
3. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Григорян С. К. — Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления. М., Химия, 1969, с. 171.
4. Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 763; Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 357.
5. Григорян С. К., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 6, с. 452.
6. Григорян С. К., Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 516.
7. Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 763.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 222—226 (1990 г.)

УДК 620.199.3

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ХИНОЛИНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОЙ СОЛИ 4-ХЛОР-2-БУТЕНИЛХИНОЛИНИЯ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 IX 1988

Изучена кинетика алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном в зависимости от соотношения реагентов, температуры реакции и концентрации воды. Показано,

что максимальный выход (80%) хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния обеспечивается при 90°, эквимольном соотношении реагентов, в присутствии 10% воды за 2—3 ч.

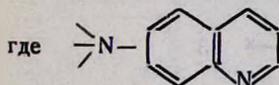
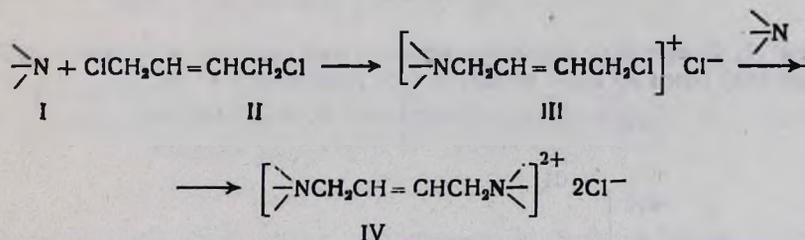
Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Известно, что взаимодействие 1,4-дигалогено-2-бутенов с третичными аминами приводит к образованию продуктов моно- и бисалкилирования [1].

Целью настоящей работы является выбор оптимальных условий реакции алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном для получения хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния с максимальным выходом с использованием метода хроматографического измерения изменения концентраций компонентов реакции во времени [2].

Взаимодействие хинолина и 1,4-дихлор-2-бутена проводили в присутствии воды (10—30%) в температурном интервале 60—90°, при мольном отношении хинолина к дихлорбутену 1 ÷ 2 к 1.

Предварительными исследованиями установлено, что в указанных условиях в реакционной зоне дихлорбутен практически не подвергается гидролизу и дегидрохлорированию, не разлагаются также продукты алкилирования хинолина. Реакцию алкилирования можно представить схемой:



Выбор оптимальных параметров реакции получения хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния (III) осуществляли по максимальному выходу.

Для расчета конверсии хинолина и дихлорбутена, селективности и выхода продукта III в ходе реакции использованы зависимости изменения концентраций реагентов, полученные на основании данных ГЖХ анализа экстрактов проб реакционной смеси (рис. 1). Из-за незначительной концентрации 4-хлор-2-бутен-1-ола в реакционной зоне (менее 0,4%) кривая изменения его концентраций на графике не представлена. При эквимольных соотношениях реагентов резкое снижение концентрации хинолина в экстракте реакционной смеси является свидетельством довольно высокой скорости реакции алкилирования хинолина с получением хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния.

Как следует из рис. 2, массовая концентрация продукта III по истечении 3 ч почти в 7,2 раза больше, чем продукта IV. При температуре 90° наблюдается практически полная конверсия хинолина (98%), а дихлорбутена—89% (концентрация оставшегося в реакционной смеси дихлорбутена 4,5%).

Выход хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния после 2 ч почти не изменяется и дальнейшее продолжение процесса приводит к образованию продукта IV (рис. 3).

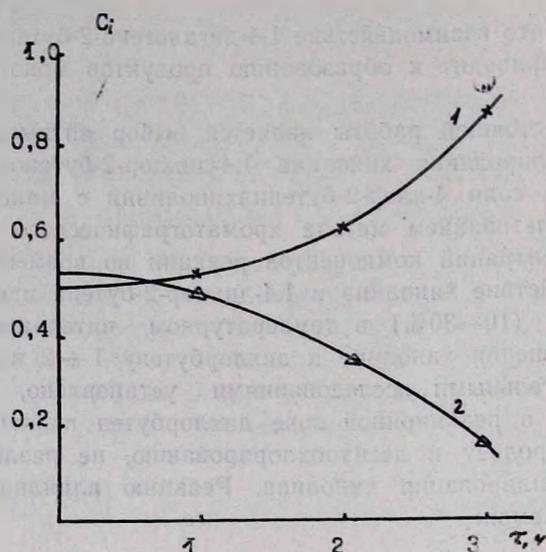


Рис. 1. Зависимость изменения концентраций реагентов в экстракте реакционной смеси по ГЖХ анализу в ходе реакции при $T = 90^\circ$. $\Pi_{\text{хинол}}/\Pi_{\text{дхб}} = 1$. $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$: 1 — 1,4-дихлор-2-бутен, 2 — хинолин.

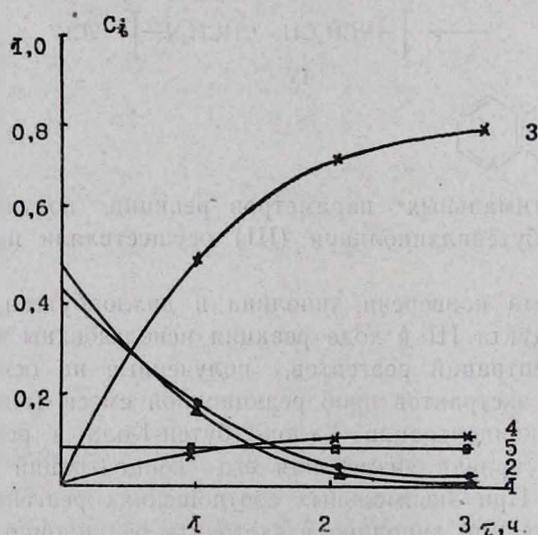


Рис. 2. Зависимость изменения концентраций компонентов реакционной смеси в ходе синтеза при $T = 90^\circ$. $\Pi_{\text{хинол}}/\Pi_{\text{дхб}} = 1$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$: 1 — хинолин, 2 — 1,4-дихлор-2-бутен, 3 — продукт III, 4 — продукт IV.

Как видно из таблицы, уменьшение температуры реакции от 90° до 60° приводит к снижению селективности образования хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолиния в 1,3 раза.

Аналогичная картина наблюдается при увеличении концентрации воды в реакционной смеси до 30%, что можно объяснить увеличением относительной скорости образования продукта IV при изменении этих параметров (табл.). Как и следовало ожидать, с увеличением соотношения хинолина к дихлорбутену выход продукта III падает.

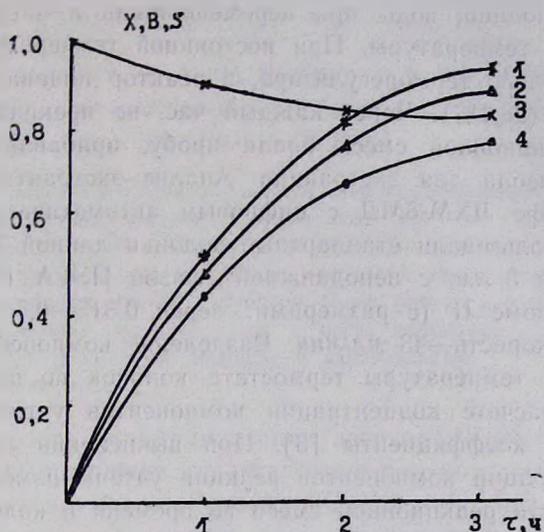


Рис. 3. Зависимость изменения конверсии реагентов, выхода и селективности продукта I в ходе синтеза при $T=90^{\circ}$, $\Pi_{\text{хинол.}}/\Pi_{\text{дхб}}=1$, $C_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$: 1 — конверсия хинолина, 2 — конверсия 1,4-дихлор-2-бутена. 3 — селективность продукта III, 4 — выход продукта IV.

Таблица

Параметры и результаты опытов алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном

Температура, °C	Мольное отношение хинолин : дихлорбутен	Концентрация воды, %	Продолжительность, ч	Конверсия дихлорбутена		Конверсия хинолина		Количество продуктов, г		Селективность продукта III по дихлорбутену, %	Выход продукта III по дихлорбутену, %
				г	%	г	%	III	IV		
60	1	10	6	18,5	74,2	25,1	97,3	25,7	17,8	68,5	50,8
70	1	10	4,5	19,7	78,8	24,8	96,4	31,2	13,2	78,0	61,4
80	1	10	4	21,9	87,6	25,1	97,2	39,6	7,3	89,0	77,9
90	1	10	3	22,2	89,0	25,2	98,0	40,6	6,8	89,8	79,9
90	1,25	10	3,5	23,6	94,0	29,7	92,3	37,5	15,8	78,1	73,9
90	1,5	10	4	24,1	96,5	34,8	90,1	29,3	29,6	59,9	53,9
90	2	10	5	24,5	98,1	45,0	87,3	10,9	58,5	21,9	21,5
90	1	20	4,5	22,0	88,2	24,8	96,4	40,6	6,2	90,6	79,7
90	1	30	5,5	21,6	85,4	25,1	97,4	38,3	8,3	87,2	75,3

Таким образом, максимальный выход (80%) хлористой соли 4-хлор-2-бутенилхинолина обеспечивается при 90° , эквимольных соотношениях реагентов, в присутствии 10% воды на 2—3 ч. Средняя скорость образования этой соли $0,54 \text{ мин}^{-1}$. Селективность этой соли

по дихлорбутену составляет 89,9%. Конверсии дихлорбутена и хинолина при этом 89,3 и 98,1%, соответственно.

Экспериментальная часть

Алкилирование хинолина. В 0,1 л колбу помещали рассчитанное количество хинолина, воды при перемешивании и нагревании до соответствующей температуры. При постоянной температуре, поддерживаемой с помощью терморегулятора, в реактор подавали 25 г 1,4-дихлор-2-бутена (98,4%). Через каждый час, не прекращая перемешивания, из реакционной смеси брали пробу, прибавляли взвешенное количество бензола для экстракции. Анализ экстракта осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с цифровым автоматическим интегратором И-02. Использовали стандартные колонки длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, с неподвижной фазой ПЭГА (5%) и твин-65 (0,8) на динхроме II (с размерами зерен 0,315—0,5 мм). Газ-носитель—гелий, скорость—43 мл/мин. Разделение компонентов проводили при изменении температуры термостата колонок по программе $90^{\circ} + 3^{\circ}/\text{мин}$. При расчете концентрации компонентов учтены абсолютные калибровочные коэффициенты [3]. При вычислении скоростей изменения концентраций компонентов реакции учтены изменения веса органической части реакционной смеси во времени и количество взятых из реакционной смеси проб.

ՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱԿԿԻԼԱՅԻ ԿՈՆՅՏԻԿԱՅԻ ԵՎ 4-ՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԱՆԻԼՔԻՆՈԼԻՆՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱՅԻՆ ԱՂԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒՄԸ

Յ. Խ. ՍՆԳՐԻԱՆ, Գ. Պ. ՄԱՏՈՅԱՆ Լ Կ. Մ. ՔԱԶՄԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քինոլինի 1,4-դիքլորբուտենով ալկիլման ռեակցիան $70-90^{\circ}$, ելանյութերի հարաբերության $1:2$ և շրի կոնցենտրացիայի $10-30\%$ փոփոխման պայմաններում: Քանակական բրոմատոգրաֆիական անալիզի եղանակով որոշված են ալկիլման ռեակցիայի բաղադրիչների փոփոխման արագությունները: Գտնված են 4-քլոր-2-բուտենիլքինոլինիումային աղի ստացման պայմանները:

KINETICS OF QUINOLINE ALKYLATION REACTION AND OPTIMAL CONDITIONS OF PREPARATION OF THE CHLORIDE SALT OF 4-CHLORO-2-BUTENYLQUINOLINE

Ph. Kh. SNGRIAN, G. P. MATSOYAN and K. Tz. TAHMAZIAN

Kinetic regularities of the title reaction have been investigated. The optimal conditions of preparation of the chloride salt of 4-chloro-2-butenylquinoline affording the highest yield of the salt have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — ДАН СССР, 1960, т. 133, № 12, с. 1334.
2. Снярян Ф. Х. — Материалы научно-тех. конф. ВНИИПолимер. Труды института «Наирит», Ереван, 1970, вып. 3, с. 74.
3. Руководство по газовой хроматографии/под ред. А. А. Жиховицкого. М., Мир, 1969, с. 292.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАУГЛЕРОЖИВАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ: НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАРБИДИЗАЦИИ МОЛИБДЕНА

С. Л. ХАРАТЯН, А. А. ЧАТИЛЯН и А. Г. МЕРЖАНОВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1989

Исследованы кинетические закономерности высокотемпературной карбидизации молибдена в среде метана, этилена и ацетилену при $T = 1750 \div 2200^\circ$ и $P = 2 \div 25$ торр. Установлено, что максимальные скорости карбидизации молибдена в среде этих газов близки, однако положение максимума по давлению при переходе от метана к ацетилену смещается в сторону более низких давлений. Обнаружено два режима гетерогенного пиролиза газов и роста карбидных слоев. Определены значения кинетических параметров пиролиза и карбидизации.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 9.

Результаты работ по карбидизации переходных металлов в среде газообразных углеводородов свидетельствуют о том, что в ряде случаев [1—3] лимитирующей стадией процесса является гетерогенный пиролиз углеводорода. Скоростью последнего можно варьировать изменением как давления, так и природы углеводорода, оценивая тем самым науглероживающую способность газовой среды, которая в общем случае может зависеть не только от состава газа, но и природы науглероживаемого металла или его карбидов. Роль последнего фактора в литературе часто игнорировалась, что в ряде случаев привело к неправильной интерпретации экспериментальных результатов.

В работе [4] при карбидизации W и Mo в газовой атмосфере установлено, что при одинаковых условиях (P, T) скорость карбидизации Mo больше скорости карбидизации W. Исходя из этого в [4] предполагается диффузионный режим карбидизации W. Однако при этом игнорируется тот факт, что один и тот же углеводород на поверхности молибдена разлагается с большей скоростью, чем на поверхности вольфрама [5, 6]. Для полной информации о науглероживающей способности газовой среды необходимо исследовать каждую пару металл—углеводород.

Ранее нами было установлено [7], что взаимодействие молибдена с этиленом при сравнительно низких температурах ($T \leq 1600^\circ$, $P = 10 \div 100$ торр) сопровождается образованием только низшего карбида—Mo₂C.

В настоящей работе исследовано влияние давления и типа углеводородного газа на кинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия молибденовой нити ($d = 100$ мкм) с метаном, этиленом и ацетиленом.

Эксперименты проводились электротермографическим методом [8] в сочетании с металлографическим анализом при $T = 1750 \div 2200^\circ$ и $P = 2 \div 25$ торр. Установлено, что взаимодействие молибдена с вышеуказанными газами сопровождается, в зависимости от усло-

вий проведения процесса образования, однослойной (Mo_2C) или двухслойной (Mo_2C и MoC) диффузионной зоны. При взаимодействии молибдена с этиленом и ацетиленом во всем исследованном интервале температур и давлений наблюдается формирование обеих карбидных фаз молибдена. Аналогичное явление наблюдается и при взаимодействии молибдена с метаном при $P_1 > 3 \text{ торр}$. При $P_{\text{CH}_4} \leq 3 \text{ торр}$ формируется только низшая карбидная фаза молибдена.

Интересно отметить, что в отличие от других изученных систем ($\text{W} + \text{C}_n\text{H}_m$ [6], $\text{Ta} + \text{C}_n\text{H}_m$ [9] и т. д.), накопление свободного углерода на поверхности образца в данном случае не наблюдается (независимо от типа газа) при повышении давления вплоть до 100 торр. Оно имеет место лишь при более высоких давлениях (300 торр и выше), при которых наблюдается также выделение сажи в объеме реактора.

Поскольку пироуглерод в изученном интервале давлений газов не образуется, то пиролиз газов и рост карбидных слоев описываются одинаковыми кинетическими законами.

Установлено, что в температурном интервале $1700 - 1900^\circ$ наблюдается поэтапное формирование карбидных фаз: на начальных этапах взаимодействия образуется только низшая карбидная фаза Mo_2C , а при длительном реагировании формируется также фаза MoC .

Вследствие поэтапного формирования карбидных фаз пиролиз указанных газов на поверхности молибдена протекает в две кинетические стадии и описывается в пределах каждой стадии линейным законом. В течение первой стадии происходит пиролиз газов на поверхности фазы Mo_2C со скоростью V_1 , а при переходе во вторую стадию — на поверхности фазы MoC со скоростью V_2 , причем, во всем исследованном интервале температур и давлений $V_1 > V_2$ (табл.).

Аналогично пиролизу, линейным законом описывается также рост карбидных слоев (рис. 1). Из рис. 1 видно, что скорость роста слоя Mo_2C сильно зависит от давления метана и увеличивается с повышением давления. Это обусловлено увеличением скорости пиролиза и свидетельствует о реализации кинетического режима карбидизации. В случае же этилена и ацетилена такая зависимость практически отсутствует. В этом случае область $P \geq 2 \text{ торр}$ соответствует области насыщения скорости карбидизации (пиролиза) по давлению. В случае метана аналогичное явление наблюдается при $P \geq 25 \text{ торр}$ (рис. 1).

С повышением температуры скорости карбидизации и пиролиза увеличиваются, а длительность первой стадии сокращается. Однако, если при взаимодействии молибдена с метаном поэтапность протекания процесса и линейный закон карбидизации (кинетический режим) сохраняются (при $T > 1900^\circ$ и $P \leq 10 \text{ торр}$), то в случае ацетилена и этилена наблюдается иная картина развития процесса (рис. 2), а именно, обе карбидные фазы формируются при этом практически одновременно, процесс протекает в одну кинетическую стадию и описывается уже параболическим законом (диффузионный режим). Заметим, что диффузионный режим карбидизации молибдена в метане с самого начала процесса наблюдается лишь при $P \geq 25 \text{ торр}$.

Значения параболических констант пиролиза и роста карбидных слоев, а также значения линейных скоростей роста слоя Mo_2C для двух температур приведены в таблице.

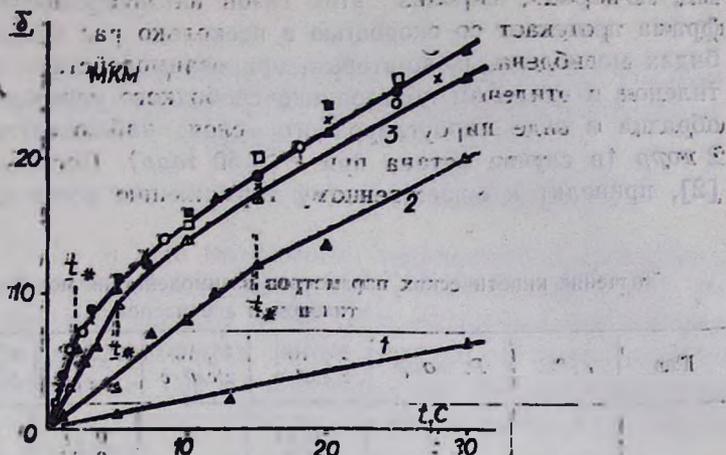


Рис. 1. Кинетические кривые роста карбидного слоя Mo_2C при взаимодействии молибдена с метаном (1 — $P=2$; 2 — 5; 3 — 10; Δ — 25; \times — 50 торр), этиленом (\blacksquare — $P=2$; \square — 10 торр) и ацетиленом (\bullet — $P=2$; \circ — 10 торр) при $T = 1750^\circ$.

Таким образом, исходя из результатов настоящей работы можно констатировать, что максимальные скорости карбидизации молибдена в среде вышеуказанных углеводородов достаточно близки, однако положение максимума по давлению при переходе от метана к этилену и ацетилену смещается в сторону более низких давлений. Отсюда следует, что если судить о науглероживающей способности этих газов по максимальным скоростям их пиролиза или карбидизации, то по отношению к молибдену она практически одинакова.

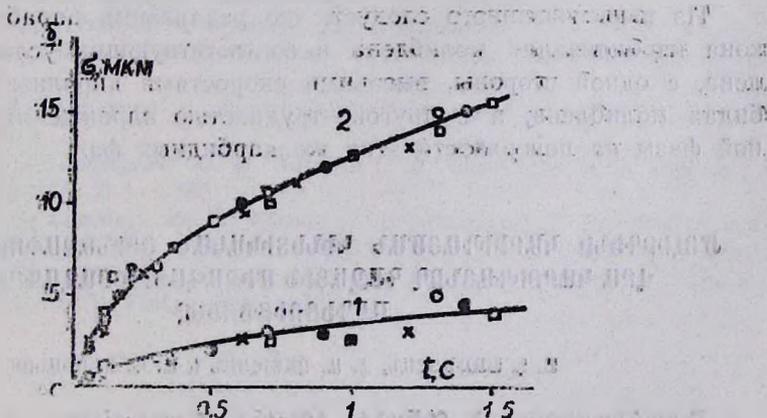


Рис. 2. Кинетические кривые роста карбидных слоев молибдена при $T = 2200^\circ$: 1 — MoC , 2 — Mo_2C . \blacksquare , \bullet — $P=2$; \circ , \square — 10; \times — 25 торр . \blacksquare , \square — этилен; \bullet , \circ — ацетилен; \times — метан.

В этой связи интересно отметить, что при взаимодействии вольфрама с вышеуказанными газами [6] наибольшую науглероживающую

щую способность проявляет метан, а процесс описывается (независимо от типа газа, давления и температуры) только линейными законами. Причина такого существенного отличия заключается в том, что, во-первых, пиролиз этих газов на поверхности карбидов вольфрама протекает со скоростью в несколько раз меньшей, чем на карбидах молибдена, и, во-вторых, при взаимодействии вольфрама с ацетиленом и этиленом образование свободного углерода на поверхности образца в виде пироуглеродного слоя наблюдается даже при $P = 2 \text{ торр}$ (в случае метана при $P \geq 50 \text{ торр}$). Последнее, как известно [2], приводит к существенному торможению роста карбидных слоев.

Таблица

Значения кинетических параметров взаимодействия молибдена с метаном, этиленом и ацетиленом

Газ	T, °C	P, торр	$V_1 \cdot 10^5$, г/см ² ·с	$V_2 \cdot 10^5$, г/см ² ·с	$V_3 \cdot 10^4$, см/с	$K_n^* \cdot 10^4$, г ² /с·м ⁴ ·с	$K_0^{**} \cdot 10^5$, см ² /с
CH ₄	1750	2	0,61	—	0,17	—	160/12,5
		5	3,2	—	0,77	—	
		10	9,9	2,2	2,0	—	
		25	16,7	2,2	5,0	—	
	2200	10	77	44	16,7	49	
		25	—	—	—	—	
C ₂ H ₄	1750	2 ÷ 10	16	3,0	3,0	—	
	2200	2 ÷ 10	—	—	—	49	
C ₂ H ₂	1750	2 ÷ 10	16,3	3,0	4,0	—	
	2200	2 ÷ 10	—	—	—	49	

* Параболическая константа пиролиза на поверхности фазы MoC.

** Числитель дроби — параболическая константа роста слоя Mo₂C, знаменатель — MoC.

Из вышесказанного следует, что реализация параболического закона карбидизации молибдена в соответствующих условиях обусловлена, с одной стороны, высокими скоростями пиролиза газа на карбидах молибдена, а с другой — трудностью зарождения пироуглеродной фазы на поверхности этих же карбидных фаз.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿԱՐԲԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ԿԱՐԲԻԴԱՑՆՈՂ ԳԱԶԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Հ. Ա. ԶԱՏԻՅԱՆ և Ա. Գ. ՄԵՐԺԱՆՈՎ

Ուսումնասիրված է մեթանի, էթիլենի և ացետիլենի միջավայրում մոլիբդենի բարձր շերտաստիճանային կարբիդացման կինետիկական օրինաչափությունները ($T = 1750 - 2200^\circ$ և $P = 2 \div 25$ տորր): Պարզվել է, որ վերոհիշյալ գազերի միջավայրում մոլիբդենի կարբիդացման առավելագույն արագությունները բավականին մոտ են, սակայն մաքսիմումի դիրքը մեթանից էթիլենին և ացետիլենին անցնելուց շեղվում է շպիկ ցածր ճնշումների տիրույթում:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.443:546.814.31:546.831.4:548.736.463.2

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

II. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$

Р. А. ГРИГОРЯН, Н. С. ОВАНЕСЯН, Г. Г. БАБАЯН и Л. А. ГРИГОРЯН

Производственное объединение «Камень и силикаты»
Ереванский государственный университет

Поступило 3 V 1989

Низкотемпературная плазма водород-кислородной горелки использована для синтеза сложных оксидов составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$. Показана идентичность рентгенограмм соединений, синтезированных керамическим методом и в низкотемпературной плазме. Установлено, что замещение атомов олова атомами циркония в ортоостанате цинка приводит к тетрагональному искажению кубической симметрии кристаллической решетки.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 8.

Замена атомов олова атомами титана в решетке ортоостаната цинка приводит к образованию непрерывных твердых растворов, кристаллизующихся в решетке обращенной кубической шпинели с некоторым уменьшением параметра элементарной ячейки [1]. Некоторое искажение кубической симметрии октаэдрического окружения олова установлено методом Мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), что находится в согласии с рентгенографическими данными, полученными ранее [2]. Представляет интерес влияние атомов других d^2s^2 элементов на свойства ортоостаната цинка при замещении ими атомов олова.

Исходя из факта близости радиусов ионов Sn^{4+} и Zr^{4+} их изоэлектронности, а также из одинаковой склонности занимать октаэдрические междоузлия в оксидах можно предположить возможность заменять атомы олова атомами циркония в ортоостанате цинка без существенного нарушения кристаллической решетки. Настоящее сообщение посвящено экспериментальному изучению возможности проведения указанного замещения. Проведены также сравнительные исследования соединений составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме и керамической технологией.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза соединений составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$ были использованы ZnO , SnO_2 (х.ч.) и ZrO_2 (ч.). Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно размельчались и перемешивались в агатовой ступке, затем прессовались в виде цилиндрических таблеток. Синтез по керамической технологии проводился в муфельной печи с селитовыми нагревателями. Предварительный

обжиг таблеток проводился при 1173 К в течение 6 ч, а спекание—при 1473 К в течение 72 ч с 2-кратным размельчением, перемешиванием и прессовкой. Готовые образцы подвергались обжигу при 1173 К в течение 8 ч. Синтез в низкотемпературной плазме осуществлялся на установке, описанной ранее [2]. В качестве низкотемпературной плазмы было использовано пламя водород-кислородной горелки. Синтезированные соединения подвергались обжигу при 1173 К в течение 8 ч. Рентгенографические исследования проводились методом порошка на установках ДРОН-3 и УРС-56 с использованием $K\alpha$ излучения медного анода. Мессбауэровские спектры снимались при 298 К на установке электродинамического типа с постоянным ускорением, работающей во временном режиме [3]. Число использованных каналов 256. Нулевая скорость соответствует 139 каналу. Положительная скорость соответствует движению источника к поглотителю. Цена деления одного канала: $\beta = 0,036$ мм/с канал. Поглотители готовили смешиванием тонкоизмельченного исследуемого образца (70 мг) с парафином в виде таблеток с площадью 2 см². В качестве источника γ -излучений был использован $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$, в качестве калибровочного поглотителя— SnO_2 . Результаты измерений обрабатывались на ЭВМ «БЭСМ-6». ИК спектры синтезированных соединений были сняты на спектро-скопе «ИК-10» в области 700—400 см⁻¹. Образцы готовились прессованием с порошком КВг. Электропроводность прессованных в виде таблеток образцов измерена с помощью терраомметра Ф-507, диэлектрическая постоянная—методом плоского конденсатора с применением измерителя емкости марки «Тесла ВМ 400».

Обсуждение результатов

Все полученные образцы подвергались рентгенографическому изучению. Сравнение рентгенограмм показало, что соединения одинаковых составов, синтезированные керамической технологией и в низкотемпературной плазме, имеют идентичные строения. Соединения составов $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ образуют два ряда твердых растворов (α и β) с широкими областями гомогенности, простирающимися в интервалах соответственно $x = 0 \div 0,3$ и $0,3 \div 1,0$. Соединения α -фазы кристаллизуются в решетке обращенной кубической шпинели. Рентгенограмма ортоостаната цинка ($x=0$) была индицирована с параметром $a = 8,631 \pm 0,005$ Å ($Z=8$, пр. гр. Fd3m), что с достаточной точностью согласуется с литературными данными, полученными для образцов, синтезированных керамической технологией [4, 5]. Замена ионов олова ионами циркония в области α -фазы приводит к небольшому росту параметра элементарной ячейки, что может быть результатом некоторого отличия ионных радиусов олова (0,67 Å) и циркония (0,82 Å). Эта закономерность наблюдается также в области β -фазы. В последнем случае более заметен рост параметра в направлении оси Z, что приводит к тетрагональному искажению ячейки. Это искажение может быть вызвано эффектом Яна-Теллера для частично заполненных оболочек у атомов циркония (IV). С увеличением содержания циркония степень тетрагонального искажения решетки становится более

заметной (табл. 1 и 2). Аналогичное тетрагональное искажение структуры ортостаната цинка наблюдалось также при замещении атомов цинка и олова атомами марганца [6].

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме

Состав x	Параметры элементарной ячейки			Плотность, $г/см^3$	
	a , Å	c , Å	c/a	рентген	пикнометр
0,0	8,631	(8,63)*	1,000	6,478	6,4
0,1	8,635	(8,67)*	1,004	6,407	6,4
0,2	8,644	(8,72)*	1,009	6,336	6,3
0,3	8,656	(8,76)*	1,012	6,250	6,2
0,4	8,668	8,82	1,018	6,165	6,1
0,5	8,680	8,87	1,022	6,001	6,0
0,6	8,692	8,92	1,026	5,856	5,8
0,7	8,704	8,97	1,031	5,754	5,6
0,8	8,716	9,02	1,035	5,657	5,6
0,9	8,728	9,07	1,035	5,553	5,5
1,0	8,740	9,12	1,043	5,455	5,1

* Получены экстраполяцией.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных керамической технологией

Состав x	Параметры элементарной ячейки			Плотность, $г/см^3$	
	a , Å	c , Å	c/a	рентген	пикнометр
0,0	8,628	(8,63)*	1,000	6,485	6,4
0,1	8,631	(8,67)*	1,005	6,481	6,4
0,2	8,639	(8,72)*	1,009	6,359	6,3
0,3	8,661	(8,77)*	1,013	6,287	6,2
0,4	8,672	8,82	1,017	6,059	6,0
0,5	8,684	8,88	1,026	5,947	5,8
0,6	8,690	8,93	1,028	5,852	5,8
0,7	8,710	8,97	1,031	5,745	5,6
0,8	8,716	9,04	1,037	5,640	5,6
0,9	8,732	9,06	1,038	5,551	5,4
1,0	8,743	9,11	1,042	5,457	5,2

* Получены экстраполяцией.

Следует указать, что разделение полученных твердых растворов на две фазы основано на результатах индирования рентгенограмм и является условным. α -Фазе приписаны соединения, рентгенограммы которых индированы в кубической системе. Соединения, рентгено-

граммы которых были индцированы в тетрагональной системе, были отнесены к условной β -фазе. Сравнение построенных штрих-диаграмм для всех синтезированных соединений показывает наличие одной фазы, состоящей из непрерывных, однородных твердых растворов, простирающихся в области $x=0\div 1,0$. Поэтому нетрудно предположить, что искажение кубической кристаллической решетки начинается уже при небольших содержаниях циркония. Тетрагональное искажение решетки для соединений, содержащих небольшие количества циркония ($x \leq 0,3$), на основании полученных порошкограмм нам не удалось установить. Значения параметра «с», приведенные в табл. 1 и 2 в скобках, получены экстраполяцией графика зависимости этого параметра от содержания циркония. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает практически полную идентичность соединений, полученных в низкотемпературной плазме и керамической технологией. Аналогичные результаты были получены и при нижеописанных исследованиях, поэтому в дальнейшем приводятся данные только для синтезированных в низкотемпературной плазме образцов.

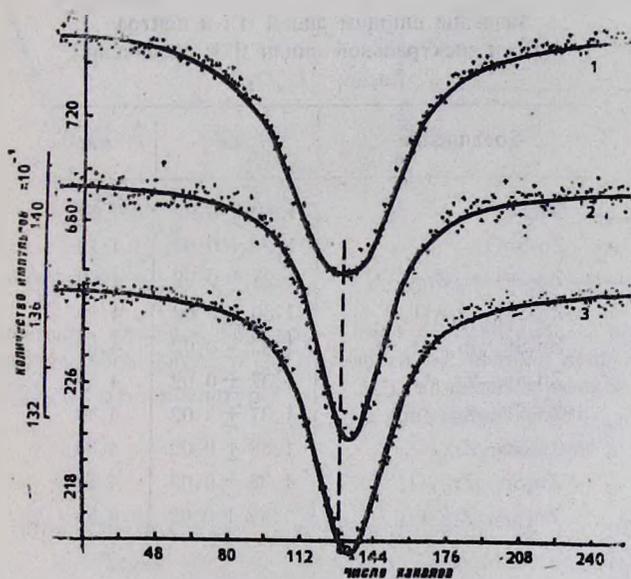


Рис 1. Мессбауэровские спектры SnO_2 (1), Zn_2SnO_4 (2) и $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ (3).

Мессбауэровские спектры соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ представляют собой одиночные линии (рис. 1) с шириной, близкой к естественной ($\Gamma_{\text{ест}} = 1,2 \text{ мм/с}$, табл. 3). Некоторое уширение является результатом неразрешенного квадрупольного расщепления, что свидетельствует о незначительном отклонении кислородного окружения олова от кубической симметрии. Наличие одиночных линий на спектрах ЯГР соединений с разными содержаниями циркония указывает, что во всех случаях атомы олова занимают только октаэдрические междуузлия. Эта закономерность сохраняется даже при практически полном заме-

шении атомов олова атомами циркония (образец содержал 3 ат % олова в качестве метки для мессбауэровского анализа). Сравнение полученных спектров со спектром SnO_2 , использованного в качестве калибровочного поглотителя, показало наличие более выраженного уширения его линии ($\Gamma=1,8$ м.м/с, квадрупольное расщепление 0,45 м.м/с). Спектры соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ имеют практически одинаковые изомерные сдвиги по сравнению со спектром SnO_2 : $\Delta\delta = 0,18 \pm 0,02$ м.м/с. Этот результат указывает на одинаковую заселённость 5s-орбитали атома олова в ортостанатцирконатах независимо от содержания циркония. Следовательно, по мере замещения атомов олова в Zn_2SnO_4 атомами циркония степень ковалентности Sn-O связи не меняется. В соединениях $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$, как и в ортостанате цинка, она имеет большую степень ковалентности, чем в SnO_2 , т. е. 5s-орбиталь олова в ортостанате цинка, содержащем разные количества циркония, заселена больше, чем в SnO_2 . Уменьшение степени ионности связи может быть обусловлено меньшим расстоянием Sn-O и наличием более электроположительных атомов цинка в кислородной подрешетке кристалла.

Таблица 3
Значения ширины линий (Γ) и центра тяжести спектральной линии ЯГР соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$

Соединение	Γ , м.м/с	δ , м.м/с
SnO_2	$1,80 \pm 0,02$	4,62
Zn_2SnO_4	$1,27 \pm 0,02$	4,79
$\text{Zn}_2\text{OSn}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_4$	$1,28 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_4$	$1,30 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_4$	$1,33 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_4$	$1,37 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_4$	$1,37 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_4$	$1,38 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_4$	$1,38 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_4$	$1,42 \pm 0,02$	4,80

Были сняты также ИК спектры синтезированных соединений. На спектрах поглощения всех соединений имеются выраженные максимумы при частотах 420 и 560 см^{-1} , принадлежащих валентным колебаниям Zn-O тетраэдрически и октаэдрически координированного катиона цинка. Хорошо выраженный максимум при 635 см^{-1} был приписан колебаниям Sn-O связей в SnO_6 октаэдрах, т. к. он исчезает на спектре ортоцирконата цинка, не содержащего олова. Колебательное поглощение октаэдров ZrO_6 в изучаемом интервале частот появляется при 575 см^{-1} . Эти результаты находятся в согласии с работой [7], а также с результатами ЯГР спектроскопии и обусловлены строением обращенной шпинели, где атомы цинка занимают тетраэдрические и октаэдрические, а атомы олова и циркония—только октаэдрические

пустоты [8]. Измерение электропроводности в интервале температур 333—623 К показало, что все синтезированные соединения являются диэлектриками с удельным электросопротивлением 10^9 — 10^{13} ом·см. На рис. 2 в качестве примера приводятся графики температурной зависимости электропроводности для соединений $Zn_2Sn_{0,4}Zr_{0,6}O_4$ (1) и Zn_2SnO_4 (2). Температурные зависимости электропроводности соединений $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$ в интервале $x = 0,6 \div 1,0$ существенно не отличаются друг от друга. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности, ширины запрещенной зоны и диэлектрической постоянной соединений от их состава.

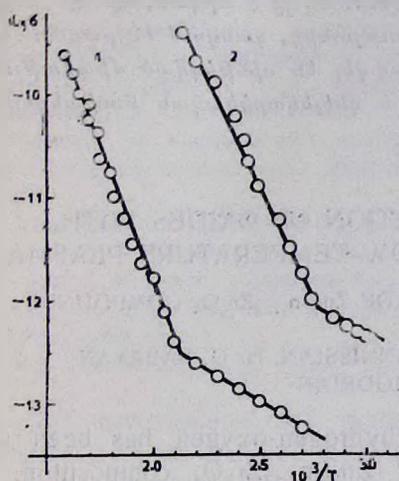


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности соединений $Zn_2Sn_{0,4}Zr_{0,6}O_4$ (1) и Zn_2SnO_4 (2) от температуры.

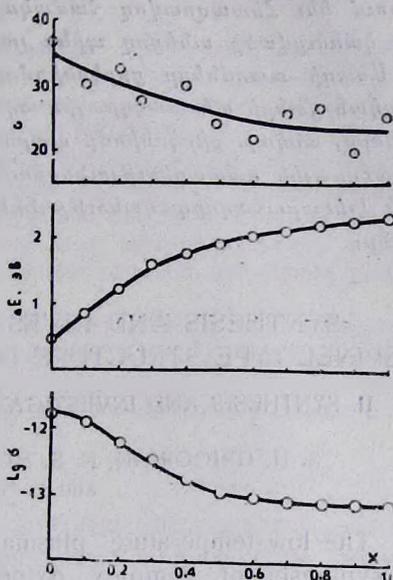


Рис. 3. Зависимость электропроводности (σ), ширины запрещенной зоны (ΔE) и диэлектрической постоянной (ϵ) соединений $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$ от состава при 20° .

Таким образом, показана возможность синтеза тугоплавких сложных оксидов составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$ в низкотемпературной плазме кислород-водородного пламени. При обжиге в одинаковых режимах соединения одинаковых составов синтезированные керамической технологией в низкотемпературной плазме, имеют одинаковые кристаллические строения и свойства. В системе $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в структуре обращенной шпинели. Замещение атомов олова атомами циркония приводит к постепенному тетрагональному искажению кубической решетки шпинели ортостаната цинка. Методом ЯГР спектроскопии установлено, что в полученных соединениях ионы Sn^{4+} занимают исключительно октаэдрические пустоты кислородного окружения. Замена этих ионов ионами Zr^{4+} приводит к искажению кубического окружения четырехзарядного катиона.

ԳԺՎԱՐԱՀԱԼ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՑԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ՊԼԱԶՄԱՅՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. $Zn_xSn_{1-x}Zr_xO_4$ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

$Zn_xSn_{1-x}Zr_xO_4$ բաղադրության բարդ օքսիդները սինթեզվել են ցածր ջերմաստիճանային պլազմայում և կերամիկական եղանակով: Անկախ ստացման եղանակից միևնույն բաղադրության միացությունների ռենտգենագրումները, մեսսրաուերյան սպեկտրները և էլեկտրական հատկությունները համընկնում են: Հետազոտվող համակարգում հայտնաբերվել է դարձված շպիտերի կառուցվածք ունեցող պինդ լուծույթների անընդհատ շարք:

Անագի ատոմները ցիրկոնիումով փոխարկելիս տեղի է ունենում բյուրեղական ցանցի տետրաէդրային աղավաղում: Ցույց է տրված, որ Sn^{4+} և Zr^{4+} իոնները, անկախ ցիրկոնիումի պարունակությունից, գտնվում են բացառապես օկտաէդրային դատարկություններում: Չափվել են սինթեզված միացությունների էլեկտրահաղորդականությունները և դիէլեկտրիկական թափանցելիությունը:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF OXIDES WITH
SPINEL-TYPE STRUCTURE IN LOW-TEMPERATURE PLASMA

II. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF $Zn_xSn_{1-x}Zr_xO_4$ COMPOUNDS

R. H. GRIGORIAN, N. S. HOVHANNISSIAN, H. G. BABAYAN
and L. H. GRIGORIAN

The low-temperature plasma of hydrogen-oxygen has been used for synthesis of complex oxides of $Zn_xSn_{1-x}Zr_xO_4$ composition. An identity of X-ray spectra of the compounds obtained by the ceramic and plasma methods has been established. It has been shown that the substitution of tin atoms by zirconium atoms results some tetrahedral distortion of cubic symmetry of crystal lattice.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Р. А., Григорян Л. А., Бабаян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 231.
2. Григорян Р. А., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ереван, ЕГУ, 1981, вып. 2, с. 269.
3. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Материалы четвертого республиканского совещания по неорганической химии. Ереван, 1976, с. 165.
4. Choisset J., Deschavres A., Raveau B. — C. r. Acad. Sci., 1968, v. C266, № 8, p. 543.
5. Nogues M., Poix P. — Ann. chim. (France), 1972, v. 7, № 5, p. 301.
6. Nogues M., Poix P. — C. r. Acad. sci., 1970, v. 271, № 16, p. 995.
7. Dupuis T., Lorenzelli V. — Ann. Chimica, 1967, v. 57, № 4, p. 391.
8. Wells A. F. — Structural Inorganic Chemistry. Oxford, Clarendon Press, 1962, p. 1056.

О ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ 4-МЕТИЛ-2,6-ДИТРЕТБУТИЛФЕНОЛА

С. Н. ЕНГИБАРЯН, К. С. ТАМАНЯН, С. В. ГЕВОРКЯН,
С. А. АМИРХАНЯН и Ф. Г. АБАДЖИЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 23 V 1988

Исследовано хроматографическое определение 4-метил-2,6-дитретбутилфенола (ионола), являющегося антиокислительной присадкой в технологической смазке для проката алюминиевой фольги, на хроматографических стеклянных пластинках, рекомендуемых по заводской инструкции, Армсорб-ВЭТСХ Си-10, Армсорбтех-КСМ, Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» (с нанесенным на алюминиевую фольгу слоем силикагеля). Установлено, что предпочтительнее применение стеклянных пластин Армсорб-ВЭТСХ Си-10 ввиду высокой их чувствительности (0,03—0,2% ионола) и возможности их многократного использования из-за высокой прочности покрытого слоя силикагеля (после смыва поверхности соответствующим неполярным растворителем).

Выявлено, что при хроматографическом анализе заводских проб целесообразно при массовых анализах применение пленок Армсорбтех-КСКГ (на фольге), которые дают достаточно воспроизводимые и четкие хроматограммы для определения ионола в пределах концентрации 0,03—0,15% при взятии пробы растворов в количестве 0,1 и 0,2 мкл.

Рис. 6, библиографические ссылки 5.

При высокоскоростной холодной прокатке алюминиевой фольги в качестве технологической смазки применяют прямогонную фракцию грозненской нефти, которая в качестве антиокислительной присадки содержит 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (ионол) [1] в количестве 0,075—0,125%.

Рекомендуемый в работе [2] метод определения ионола заключается в хроматографировании основы смазки на пластине с нанесенным слоем силикагеля [3] и определении по хроматограмме содержания ионола сравнением площади выявленного пятна с площадью пятна ионола эталонных образцов в пределах требуемых концентраций 0,075—0,125%. В качестве неподвижной фазы применен слой силикагеля [4], подвижной—гексан. Проявление пятен ионола проводилось опрыскиванием пластинок 10% спиртовым раствором фосфорномолибденовой кислоты. Нанесение проб 1—2 мкл проводилось микрошприцем МШ-1. Воспроизводимыми результатами принимались данные, разброс величин которых составлял $\pm 20\%$.

В настоящей работе исследована возможность хроматографирования ионола на пластинках по данным работ [2] и [5] и на алюминиевых пленках.

Пластины Армсорб-ВЭТСХ Си-10 были покрыты силикагелем Армсорб Си-10 с зернением 5—10 мкм и с узким распределением пор [5], где в качестве связующего использован золь кремневой кислоты. В плен-

ках на алюминиевой фольге Армсорбтех-КСКГ и Армсорбтех-КСМ использованы сорбенты промышленного производства с зернением 10—20 мкм, в качестве связующего использован кукурузный крахмал. На рис. 1 (а, б) и 2 (а, б, в) представлены фотокопии хроматограмм, полученных на пластинках, покрытых по [3] и [5]. Первые четыре точки—стандартные растворы концентраций 0,003; 0,0075; 0,10; 0,15%, а пятая и шестая точки—У-202 и отработанное масло с КАНАЗа. На рис. 2 (б) приведены семь точек, из которых четыре—стандартные растворы, пятая—У-202, а две последние—отработанное масло.

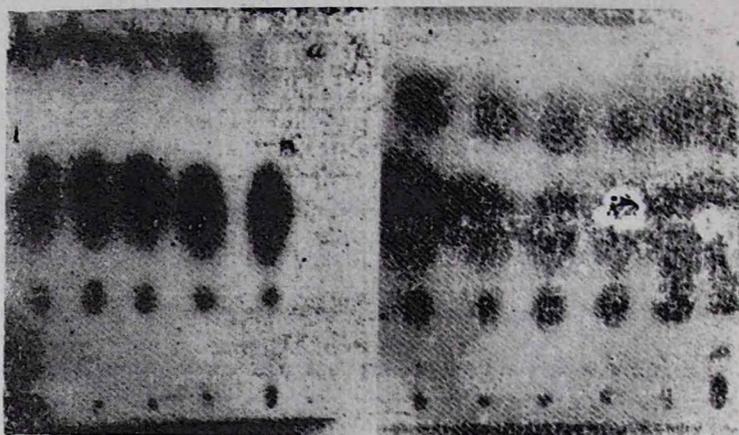


Рис. 1. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного н-нола, полученных на пластинках, покрытых по ГОСТ-у, от количества взятого на хроматографирование раствора (а—0,5; б—1,0 мкл) и его концентрации 0,003; 0,075; 0,10; 0,15%.

Из рассмотрения хроматограмм рис. 1 (а, б), полученных по данным работ [2, 3], видно, что достаточно четкое разделение н-нола имело место в интервале концентраций 0,075—0,15%, как в случае взятия проб растворов в количестве 1 мкл, так и 0,5 мкл, тогда как наиболее полное отделение н-нола в производственных растворах происходило в случае взятия проб в количестве 0,5 мкл и составляло величины чуть более 0,15% (при этом $R_f = 0,29—0,3$).

Из рассмотрения хроматограмм рис. 2 (а, б, в), полученных по [5], видно, что наиболее полное и четкое отделение н-нола в виде пятен хорошей и округлой формы с $R_f = 0,38$ имело место при нанесении пробы в 0,5 и, особенно, 0,3 мкл. Содержание н-нола в производственных растворах составляло: для пробы У-202—0,15%, а для отработанного масла—0,10%.

Из сказанного следует, что, хотя н-нол достаточно хорошо отделяется на обеих пластинках, предпочтительнее использовать пластины, покрытые по данным [5], ввиду того, что пластины, покрытые по [2], имели очень непрочный рыхлый слой нанесенного силикагеля, тогда как слой силикагеля по [5] нанесен более однородно и прочнее сцеплен со стеклянной пластинкой. Кроме того, авторы рекомендуют многократное использование пластин после снятия хроматограммы с по-

верхности пластинки соответствующей обработкой неполярным растворителем.



Рис. 2. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученных на пластинках Армсорб-ВЭТХ Си-10, от количества взятого на хроматографирование раствора (а — 1,0; б — 0,5; в — 0,3 мкл) и его концентрации 0; 0,3; 0,075; 0,10; 0,15%.

Далее было исследовано хроматографирование ионола на пленках, полученных покрытием алюминиевой фольги адсорбционным слоем сорбентов промышленного производства с зернением 10—20 мкм; Армсорбтех-КСКГ и Армсорбтех-КСМ. Для сравнения была использована также чешская пленка «Силуфол».

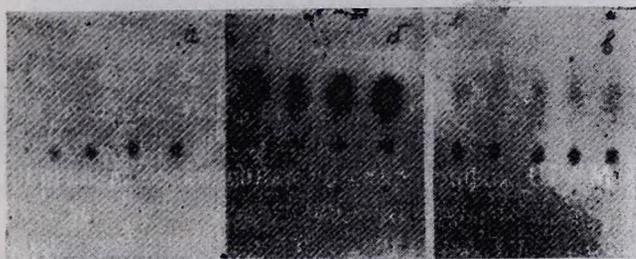


Рис. 3. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученных на хроматографических пленках Армсорбтех-КСМ (а), Армсорбтех-КСКГ (б) и «Силуфол» (в), от количества взятой пробы (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 мкл) раствора ионола концентрации 0,15%.

На рис. 3 представлены фотокопии хроматограмм, полученных на вышеназванных пленках, на которые был нанесен стандартный раствор 0,15% ионола при помощи микрошприца в количествах: 0,02; 0,04; 0,08; 0,10 мкл. Из рис. 3 видно, что даже столь малые количества нанесенных проб растворов на хроматограмме дают достаточно четкие пятна отделенного ионола, причем соответствие взятого количества ионола площади и интенсивности пятна лучше всего выявляется на пленках Армсорбтех-КСКГ.

На рис. 4 приведены фотокопии хроматограмм пленок Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» при взятии проб раствора ионола различной концентрации (0,0005; 0,003; 0,006; 0,015 и далее 0,03; 0,075; 0,09; 0,15) %, из которых следует, что при низких концентрациях ионо-

ла от 0,0005—0,015%, хотя и имеет место достаточно четкое его хроматографическое разделение, но невозможно сделать какие-либо полуколичественные и даже качественные выводы о содержании ионола во взятых растворах. Лишь в пределах концентраций ионола 0,03—0,10% пятна отделенного ионола дают возможность по площади пятна или по интенсивности определить количество разделенного ионола. Повышение концентрации взятого на хроматографирование раствора выше 0,10% также дает искаженные результаты.

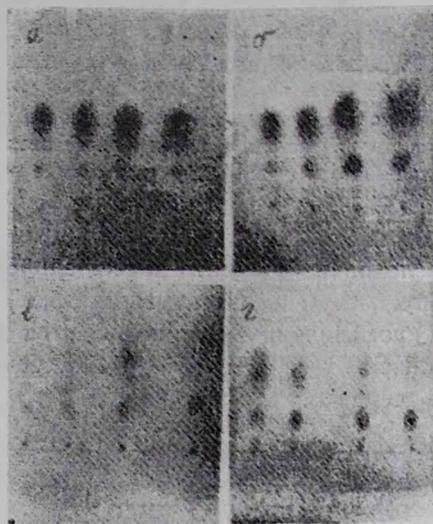


Рис. 4. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученных на пленках Армсорбтех-КСКГ (а б) и «Силуфол» (в г), от концентрации раствора ионола (0,005—0,15%), взятого на хроматографирование в количестве 0,1 мкл.

Из сказанного следует, что на хроматографирование следует брать 0,1 мкл раствора ионола (0,03—0,10%), проводить же его предпочтительно на пленках Армсорбтех-КСКГ ввиду их более высокой разделительной способности.

Далее на пленках Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» было проведено хроматографирование 0,1 и 0,2 мкл растворов ионола, близких по концентрации к производственным растворам: (0,05; 0,078; 0,10; 0,15; 0,20%). Из полученных данных следует, что воспроизводимые данные получаются в случае 0,1 мкл раствора.

На рис. 5 приведены фотокопии хроматограмм, полученных на пленках Армсорбтех-КСКГ и «Силуфол» для раствора концентраций 0,05; 0,10; 0,15% ионола, взятых в количестве 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мкл, из которых следует, что удовлетворительные данные зависимости площади пятна и интенсивности пятна от концентрации ионола получаются в случае, когда концентрация взятого на хроматографирование раствора составляет 0,05—0,10% ионола, а количество хроматографируемого раствора—0,1—0,3 мкл. В случае хроматографирования растворов концентраций 0,10—0,15% следует брать пробу в количестве не более 0,1 мкл.

На рис. 6 приведены фотокопии хроматограмм раствора ионола 0,075% на пленках Армсорбтех-КСКГ (а), Армсорбтех-КСМ (б) и «Силуфол», взятого в количестве 0,2; 0,2 мкл и 0,3; 0,3 мкл. Установлено, что воспроизводимые данные получают на всех трех пленках в случае растворов ионола вышеуказанных концентраций в количестве 0,2 мкл. При этом R_f (а) > R_f (б) > R_f (в).

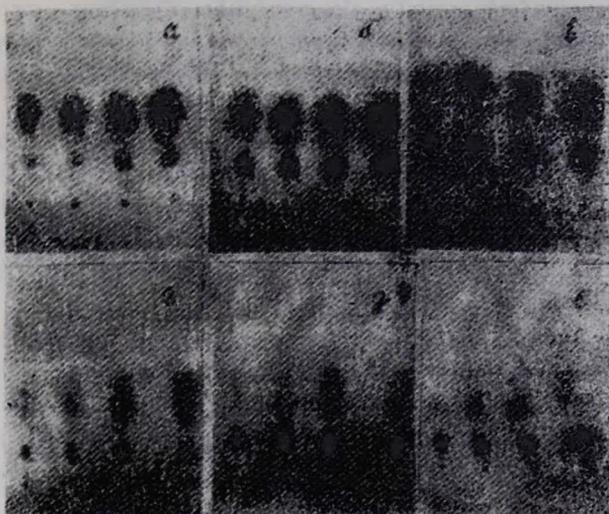


Рис. 5. Зависимость формы, величины и интенсивности хроматографических пятен отделенного ионола, полученного на пленках Армсорбтех-КСКГ (а, б, в) и «Силуфол» (г, д, е) для раствора концентраций: 0,05; 0,10; 0,15, от количества пробы, взятой на хроматографирование (0,1—0,4 мкл).

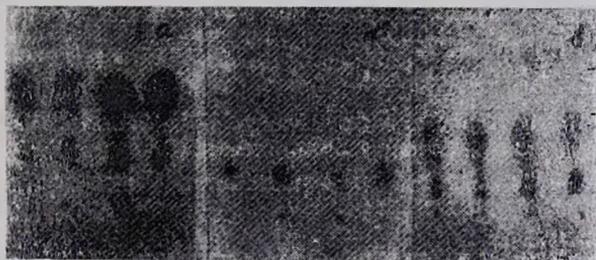


Рис. 6. Воспроизводимость хроматограммы на пленках Армсорбтех-КСКГ (а), Армсорбтех-КСМ (б) и «Силуфол» (в) для проб раствора ионола концентрации 0,075%, взятого в количестве 0,2; 0,2 и 0,3; 0,3 мкл.

Таким образом, можно прийти к заключению, что наиболее чувствительной и воспроизводимой по своим данным является пленка Армсорбтех-КСКГ и ее можно рекомендовать для хроматографирования производственных растворов, содержащих ионол в пределах концентраций 0,075—0,125%.

Ս. Ն. ԵՆԳԻԲԱՐԻԱՆ, Զ. Ս. ԲԱՄԻԱՅԱՆ, Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՄԻՐԿԻԱՆԻԱՆ և
Յ. Գ. ԱԲԱԶԻԵՎ

Հետազոտված է 4-մեթիլ-2,6-երկերրորդային բուտիլֆենոլի (իոնոլի) քրոմատոգրաֆիկ որոշումը: Սույն միացությունը հանդես է գալիս լորպես հակաօքսիդացման հավելում արյունի հիմնի նրբաթիթեղի գլանեցման ժամանակ տեխնոլոգիական յուղանյութի քսուկի կազմի մեջ:

Իոնոլի որոշումը փորձարկվել է քրոմատոգրաֆիական ապակյա թիթեղների վրա ըստ պետական ստանդարտի (ТУ-38.301131-83), Արմսորբ-ԲՅՏՄX Cu-10 և Արմսորբտեխ-ԿՏՄ, Արմսորբտեխ-ԿՏԿԳ, «Սիլոֆոլ» (վերջինների սիլիկատի շերտը հասնելով է արյունի նրբաթիթեղի վրա):

Հաստատված է, որ Արմսորբ-ԲՅՏՄX Cu-10 թիթեղների կիրառումը նրբաթիթեղի բարձր զգայնության պատճառով (0,03—0,20 % իոնոլի որոշումը) և բարձր օգտագործելու հնարավորությամբ: Վերջինը պայմանավորված է սիլիկատի շերտի բարձր ամրությամբ (նույնիսկ նրա մակերեսը ոչ բևեռային լուծիչով լվացումից հետո):

Բացահայտված է, որ գործարանային նմուշների զանգվածային քրոմատոգրաֆիկ որոշումների զեպցում գերազանցելի է կիրառել Արմսորբտեխ-ԿՏԿԳ թիթեղները, որոնք ապահով են հստակ և բավականաչափ վերարտադրելի քրոմատոգրամներ: Վերջիններս ստացվում են, երբ իոնոլի խտությունը կազմում է 0,03—0,15 % և նմուշի քանակը համապատասխանում է 0,1; 0,2 մկլ:

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF 4-METHYL-2,6-DITERT.-BUTYLPHENOL (IONOL)

S. N. YENGIBARIAN, K. S. TAMANIAN, S. V. GUEVORKIAN,
S. A. AMIRKHANDIAN and F. G. ABAJIEV

A chromatographic determination of ionol has been studied on ArmsorbTEKH—BՅՏՄX Cu-10, Armsorbtekh—KՏՄ, Armsorbtekh—KՏԿԳ and „Siluphol“ chromatographic plates.

Armsorbtekh-BՅՏՄX Cu-10 glass plates have been found to be more preferable for use due to their high sensitivity related to ionol (0,03—0,20%).

It has been shown that for chromatographic analysis of ionol at plants the use of Armsorbtekh—KՏԿԳ (on foil) is more advantageous since it gives the reproducible and clear chromatograms for 0,03—0,15% concentration range of ionol for 0,1 and 0,2 *mc*l samples of ionol solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- ГОСТ 10894-76. Присадка антиокислительная 4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол технический. М., 1976.
- ТУ 38.301131-83. Основа смазки технологической для прокатки фольги алюминиевой, 1983.
- А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова — Тонкослойная хроматография, М., Наука, 1965, с. 52.
- ГОСТ 3956-76. Силикагель технический, 1976.
- Авт. свид. 1347007 (1986), СССР/Амирханян С. А., Алиев В. К., Абаджев А. А., Бабалян С. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 39, с. 196.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.856.1

ИМИДАЗОХИНАЗОЛИНЫ

А. Ш. ОГАНИСЯН и А. С. НОРВЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

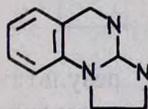
Поступило 23 I 1989

В обзоре рассмотрены методы синтеза, химические и биологические свойства имидазо/1,2-а/-, /2,1-б/- и /1,2-с/хиназолинов.

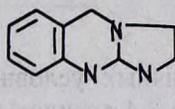
Библ. ссылки 130.

I. Введение

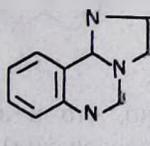
Из производных конденсированных хиназолинов особое место занимают имидазохиназолины. За последние годы эта область химии продолжает интенсивно развиваться, накоплен значительный экспериментальный материал, который в основном сосредоточен в малоизвестных для широкого круга химиков научных изданиях. Проведенные целенаправленные синтезы позволяют получить имидазохиназолины с различным расположением имидазольного цикла в хиназолиновом кольце. Так, были синтезированы многочисленные производные имидазо/1,2-а/-, /2,1-б/- и /1,2-с/хиназолинов, скелет которых можно представить в виде нижеприведенных структур:



[1.2-а]



[2.1-б]



[1.2 с]

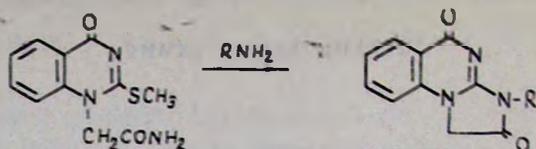
Последние проявляют широкий спектр биологического действия, а один представитель этого ряда нашел применение в медицине в качестве лекарственного препарата [1].

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по синтезу, химическим превращениям и биологическим свойствам этого класса гетероциклических соединений.

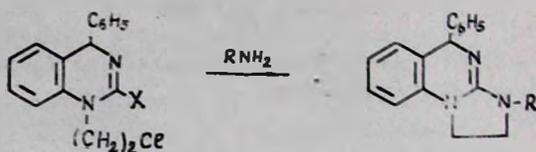
II. Методы синтеза

1. Имидазо/1,2-а/хиназолины

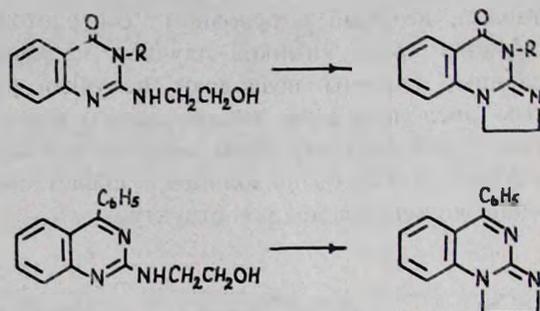
Имидазо/1,2-а/хиназолины с высокими выходами получают конденсацией 1-N-(2-карбаомилметил)-2-метилтио-4-оксохиназолина с различными первичными аминами [2—5].



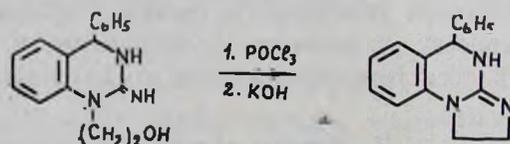
Использование 1-N-(3-хлорэтил)-2-метилтио (или этоксип)-4-фенил-4H-хиназолина и первичных аминов в качестве исходных соединений также приводит к замыканию имидазольного кольца [6—8].



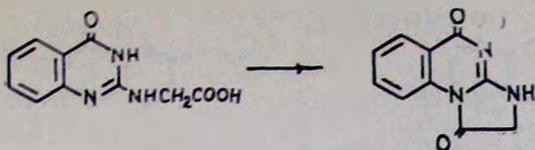
Обработка 2-(2-гидроксиэтил)амино-4-оксо (фенил)хиназолинон хлорокисью фосфора, а затем гидроокисью калия приводит к образованию соответствующих имидазохиназолинов с хорошими выходами [9, 10].



Показано, что в аналогичных условиях, в результате циклизации 2-(2-гидроксиэтил)амино-3,4-дигидро-4-фенилхиназолина образуется смесь имидазо/1,2-а- и /2,1-б/хиназолинов с выходами 51,5 и 7,4%, соответственно, однако разделение этих соединений с помощью хроматографии связано с трудностями, поэтому авторы предлагают альтернативный путь синтеза, приводящий только к имидазо/1,2-а/хиназолину [8].



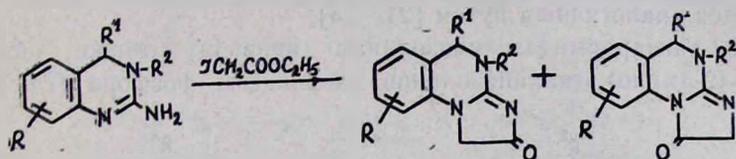
Другой путь синтеза—кипячение 2-(1-карбоксиметил)амино-4-оксохиназолина в смеси диметилформамида и дидецилогексилкарбодимида. Методом рентгеноструктурного анализа доказано, что образуется имидазо/1,2-а/хиназолин, а не его линейный изомер [1].



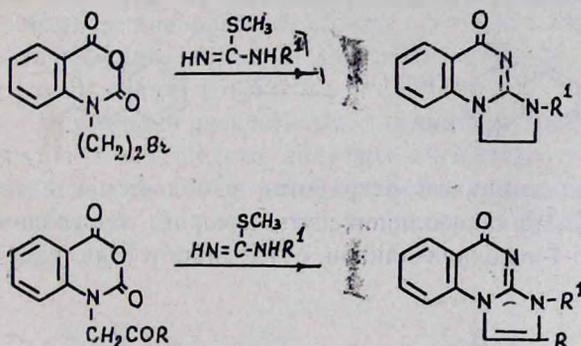
В работе [9] описан синтез новых производных имидазохиназолинов исходя из 3-замещенных-2-(1-карбоксиметил)аминохиназолинов.

Из производных 2-(2-диметоксиэтил)аминохиназолинов в присутствии конц. серной кислоты с высокими выходами получены соответствующие имидазохиназолины [11—13].

При конденсации 2-аминохиназолинов с этиловым эфиром йодуксусной кислоты образуются две изомерные формы имидазо/1,2-а/хинолинов, отличающиеся друг от друга расположением оксогруппы в имидазольном кольце [14].



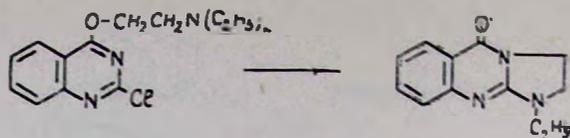
Одним из распространенных способов синтеза имидазо/1,2-а/хинолинов является взаимодействие N-(2-бромэтил)-, ацетонил- или фенацилизатового ангидридов с гидройодидами производных псевдомочевин. Этот метод позволяет получить имидазохинолины с различными заместителями в имидазольном кольце [15, 16].



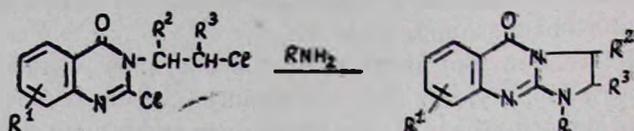
Аналогичным путем получены другие производные имидазо/1,2-а/хинолинов исходя из N-пропаргил- и N-(этоксикарбонилметил)изатовых ангидридов [15].

2. Имидазо/2,1-б/хинолины

Первый представитель этого ряда был синтезирован при перегонке 2-хлоро-4-(2-диэтиламиноэтил)оксихинолина. При этом происходят изомеризация и отщепление хлористого этила с замыканием имидазольного кольца [17].

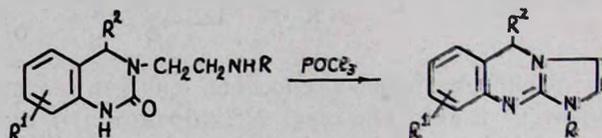


Одним из распространенных методов получения имидазо/2,1-*b*-хиназолинов является конденсация 2-хлоро-3-(2-хлорэтил)хиназолинов с первичными аминами [17—20].

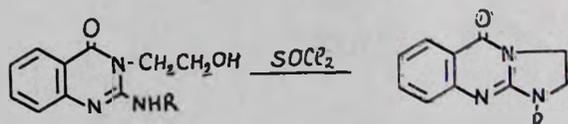


1-Замещенные-5-фенил-2,3-дигидро-5Н-имидазо/2,1-*b*/хиназолины получают аналогичным путем [21—23].

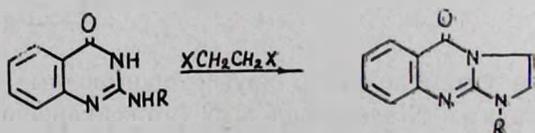
К 2,3-дигидроимидазохиназолинам приводит также обработка 2-оксо-3-(2-амино)этилхиназолинов хлорокисью фосфора [24, 25].



2-Амино-3-(2-оксетил)-4-оксохинолины под действием хлористого тионила подвергаются внутримолекулярной циклизации, образуя соответствующие имидазохинолины [8, 26].

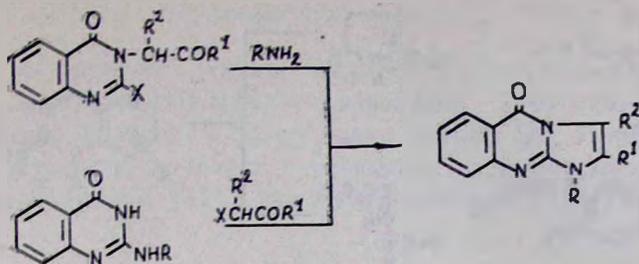


Советскими химиками разработан удобный метод синтеза 2,3-дигидроимидазо/2,1-*b*/хиназолинов, суть которого заключается в конденсации 2-амино-4-оксохинолинов с 1,2-дибром (или хлор)этаном [26, 27].



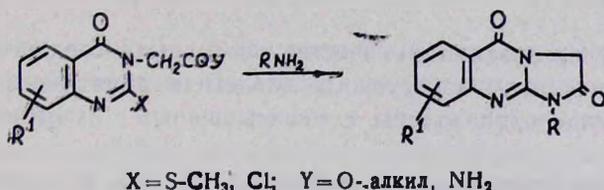
Производные 1-замещенных-2-(2-гидроксиэтил)аминохинолинов под действием хлористого тионила или хлорокиси фосфора превращаются в соответствующие имидазохинолины [3, 28—36].

При взаимодействии 2-галоген-4-оксо-3-ацилметилхинолинов с первичными аминами, а 2-амино-4-оксохинолинов с α -галогенкетонами образуются одни и те же имидазо/2,1-*b*/хинолины с почти равными выходами [26, 37—39].



Показано, что 2-амино-3-пропаргил-4-оксохиназолин под действием конц. серной кислоты в присутствии сульфата ртути также подвергается внутримолекулярной циклизации [40].

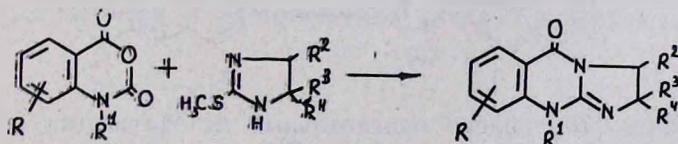
Одним из путей синтеза 1-замещенных-2,5-диоксоимидазохиназолинов является конденсация 2-метилтио(хлоро)-3-(алкоксикарбонил-, карбамоилметил)-4-оксохиназолинов с первичными аминами [4, 41—45].



Взаимодействием 2-хлоро-3-алкоксикарбонилметил-4Н-хиназолинов и спиртового раствора аммиака получены соответствующие имидазохиназолины [46—50].

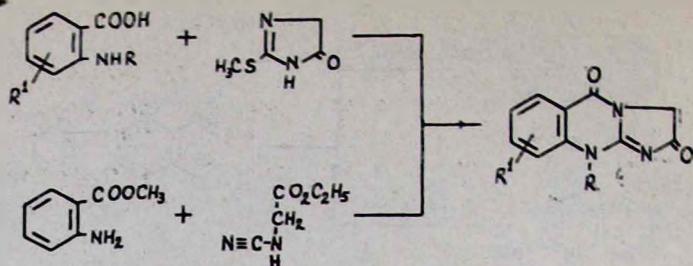
К замыканию имидазольного кольца приводит также кипячение 2-амино-1-метил-4Н-хиназолина с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в этиловом спирте [51].

Удобными исходными веществами для синтеза имидазо/2,1-б/хиназолинов являются N-замещенные изатовые ангидриды, конденсация которых с производными 2-метилтиоимидазола сопровождается разрушением оксаинового кольца с образованием имидазохиназолинов [33—35, 52—62].

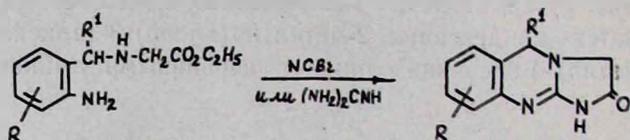


Показано, что при конденсации N-(2-бромэтил)- и N-(3-бромпропил)изатовых ангидридов с метилтиоимидазолом получают внутренние соли имидазохиназолинов [63—64].

Следующий путь синтеза имидазо/2,1-б/хиназолинов заключается во взаимодействии производных антралиновой кислоты с 2-метилтиогидантоином [41, 65—68] или же метилового эфира антралиновой кислоты с этиловым эфиром N-дианаминоуксусной кислоты [41].

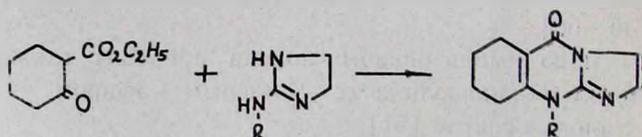


При конденсации этиловых эфиров *N*-(2-аминобензил)аминоуксусной кислоты с цианистым бромом [69—73] или гуанидином [74] получаются 2-оксоимидazo[2,1-*b*]хиназолины.

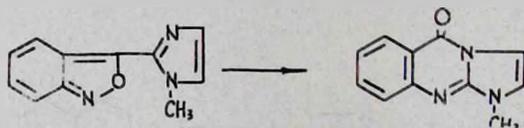


При использовании в качестве исходных соединений ацеталей *N*-(2-аминобензил)аминоуксусного альдегида и цианистого брома образуются имидазохиназолины с ненасыщенным имидазольным кольцом [75].

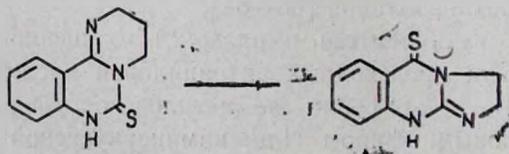
Кипячение 2-этоксикарбонилциклогексанона и 2-амино-4,5-дигидроимидазолов в бутиловом спирте приводит к образованию соответствующих имидазохиназолинов [76].



В результате пиролиза 3-(1-метил-2-имидазоллил)-2,1-бензизооксазола получается 1-метил-5-оксоимидазохиназолин с хорошим выходом [77].

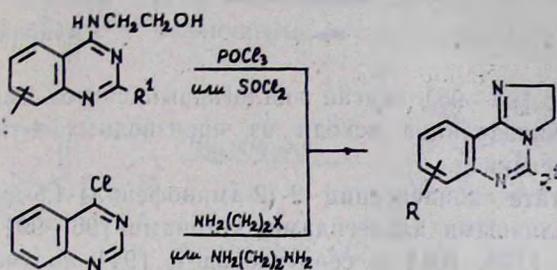


В работе [78] описан оригинальный метод синтеза 5-тио-2,3-дигидроимидazo[2,1-*b*]хиназолина, полученного в результате рециклизации 6-тио-2,3-дигидро-4*H*-пиримидо[1,2-*c*]хиназолина при действии этилендиамина.



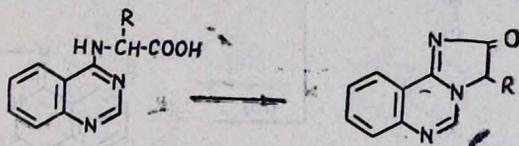
3. Имидазо/1,2-с/хиназолины

Одним из методов синтеза имидазо/1,2-с/хиназолинов является обработка (2-гидроксиэтил)аминохиназолинов хлористым тионилом или хлорокисью фосфора, а затем едким натром [26, 79—83]. К аналогичному результату приводит и кипячение 4-хлоримидазохиназолина с 2-галогенэтиламино [81] или этилендиамином [84] в этиловом спирте.



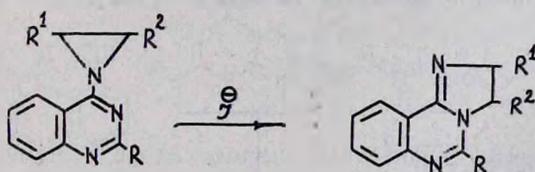
1-Замещенные-2-оксо-4-(2-хлорэтил)аминохиназолины были циклизованы в соответствующие 5-оксоимидазо/1,2-с/хиназолины с хорошими выходами [9].

Представляет интерес циклизация производных 4-карбоксиметиламинохиназолинов в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Авторам удалось однозначно показать, что полученные продукты представляют собой 2-оксо-3-замещенные имидазо/1,2-с/хиназолины, т. е. реакция протекает через перегруппировку Димрота [85, 86].

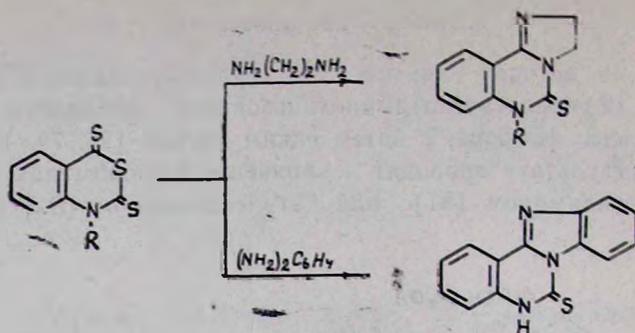


В работе [87] описан синтез 3-арилимидазохиназолинов исходя из 4-аминохиназолина и бромацетофенонов.

При изомеризации 4-азеридинохиназолинов, катализируемой ионом йода, образуются соответствующие имидазохиназолины [88—90].

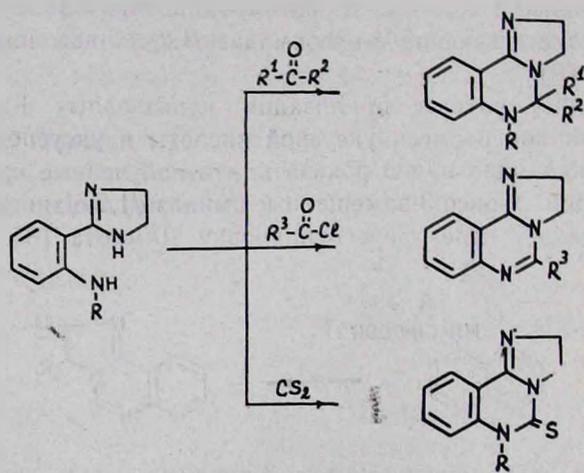


Конденсация 2,4-дифенилбензотиазин-3,1 с этилендиамином и *o*-фенилендиамином приводит к образованию соответствующих имидазо/1,2-с/хиназолинов [91—92].

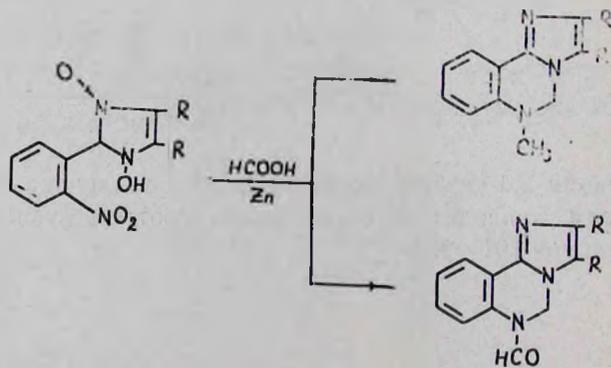


В работах [93—95] описан аналогичный синтез имидазо- и бензимидазо/1,2-с/хиназолинов исходя из производных 4-тиобензэтиазинов и 4-оксобензоксазинов.

В результате конденсации 2-(2-аминофенил)-4,5-дигидро-1H-имидазолов с различными альдегидами, кетонами [96—99], хлорангидридами кислот [100, 101] и сероуглеродом [94] получают соответствующие 2,3-дигидроимидазохиназолины.



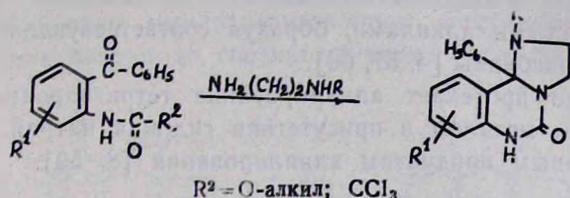
Восстановление 3-N-оксией 1-гидрокси-2-(2-нитрофенил) имидазолов цинком в муравьиной кислоте сопровождается внутримолекулярной циклизацией, в результате которой образуются 6-метил(формил)-имидазохиназолины с низкими выходами [102].



Авторами работы [102] изучен также восстановительный процесс 3-N-оксией 1-гидрокси-2-(2-нитрофенил)имидазолов цинком в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, в котором образуются производные имидазо/1,2-с/хиназолинов.

Взаимодействием 2-феноксикарбониламинобензойной кислоты или ее метилового эфира с этилендиамином получается 5-оксо-2,3-дигидроимидазохиназолин с низким выходом [103, 104].

С целью получения имидазо/1,2-с/хиназолинов с ангулярным заместителем 2-(алкокси или трихлорметилкарбонил)аминобензофеноны были конденсированы с различными этилендиаминами [105—109].

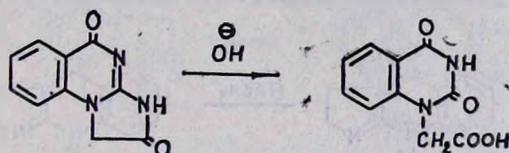


Возможно также превращение 2-оксо-1,4-бенздиазелина в 2-оксо-1-метил-10-фенилтетрагидроимидазохиназолин в три стадии [110].

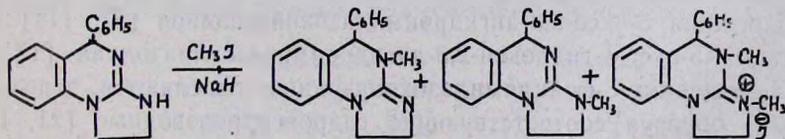
III. Химические превращения

1. Имидазо/1,2-а/хиназолины

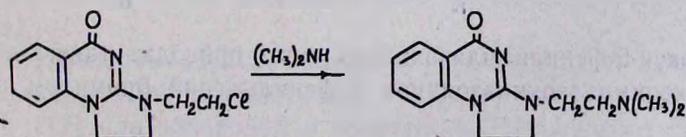
При алкилировании 2,5-диоксоимидазо/1,2-а/хиназолина в присутствии щелочи происходит раскрытие имидазольного кольца, в результате чего образуется 1-карбоксиметил-2,4-диоксохиназолин [4].



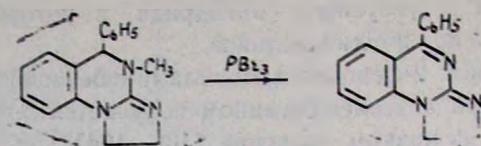
Однако в случае алкилирования 5-фенилтетрагидроимидазохиназолина йодистым метилом в присутствии гидрида натрия авторам удалось выделить смесь трех имидазохиназолинов [8].



3-(2-Хлорэтил)имидазохиназолин, полученный обработкой 3-(2-оксиэтил)имидазохиназолина хлористым тионилем, реагирует с диметиламином, образуя соответствующее аминопроизводное [4].



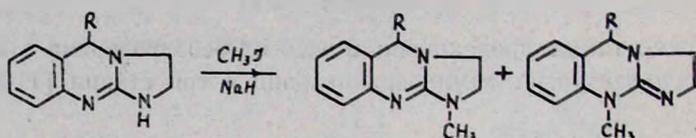
Показано, что при действии трехбромистого фосфора 4-метил-5-фенил-1,2-дигидроимидазохиназолин элиминирует метан [10].



2. Имидазо 2,1-в хиназолины

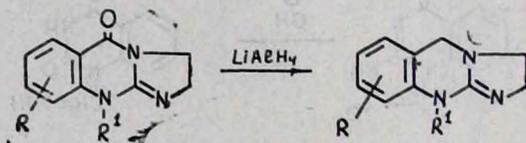
Производные 5-оксо(тио)имидазо/2,1-в/хиназолинов легко алкилируются йодистыми алкилами, образуя соответствующие 1-замещенные имидазохиназолины [4, 57, 68].

Своеобразно протекает алкилирование тетрагидроимидазохиназолинов йодистым метилом в присутствии гидроксида натрия, приводящее к двум изомерным продуктам алкилирования [8, 59].



4-Фенилтетрагидроимидазохиназолин ацилируется под действием бензоилхлорида и ангидрида уксусной кислоты по атому азота имидазольного кольца [8].

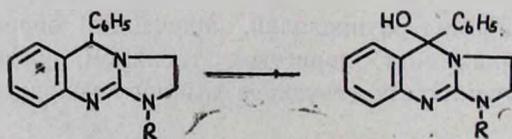
Восстановление 5-оксоимидазохиназолинов легко протекает при действии тетрагидридоалюмината лития [59, 61, 111] или же боргидрида натрия в присутствии хлористого алюминия [112].



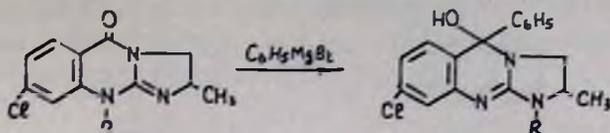
В работе [113] описано превращение 5-оксо-1H-2,3-дигидроимидазолина в соответствующий октагидроимидазохиназолин.

К ненасыщенным производным имидазохиназолинов приводят дегидроенизация 5-оксо-2,3-дигидроимидазохиназолинов [57, 114] и дегидратация 5-оксо-1-гидрокси-2,3-дигидроимидазохиназолина [17].

1-Замещенные-5-фенилимидазохиназолины окисляются пероксидом бензоила, образуя соответствующие гидроксипроизводные [21, 115].



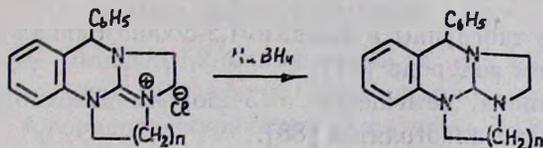
К 5-окси-5-фенилимидазохиназолинам приводит также взаимодействие 5-оксоимидазохиназолинов с фенилмагниевым бромидом [116].



Своеобразно протекает реакция 5-оксо-1-фенилимидазо/2,1-*b*-хи-назолина с фениллитием [112].

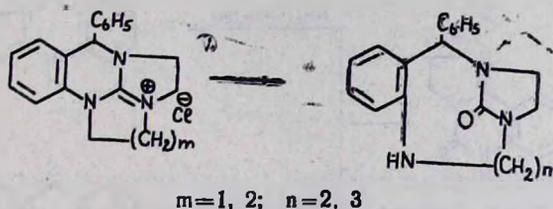
1-Метокси- и 5-гидроксифенилимидазохиназолины при восстановлении превращаются в тетрагидроимидазохиназолины с хорошими выходами [21].

Внутренние соли имидазохиназолинов восстанавливаются тетрагидридоборатом натрия до соответствующих тетрациклических соединений [22].



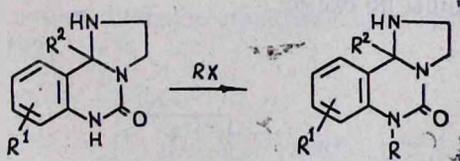
Аналогичным путем были восстановлены и другие соли имидазо-хиназолинов [64].

Интересный результат был получен при обработке внутренних солей имидазохиназолинов ионообменной смолой или раствором гидроокиси натрия. В обоих случаях происходит раскрытие пиримидино-вого цикла [22].



3. Имидазо/1,2-с/хиназолины

При алкилировании 5-оксоимидазо/1,2-с/хиназолинов алкилгалогенидами получаются только 6-замещенные производные [109].

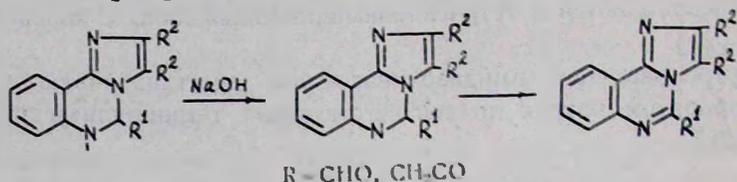


Возможен переход от оксоимидазохиназолинов к тетрагидроимидазохиназолинам путем восстановления тетрагидридоалюминатом лития [105].

Восстановление двойной связи в пиримидиновом кольце имидазохиназолинов было осуществлено тетрагидридоборатом калия [98, 100, 101, 117] или водородом в присутствии платинового катализатора [110].



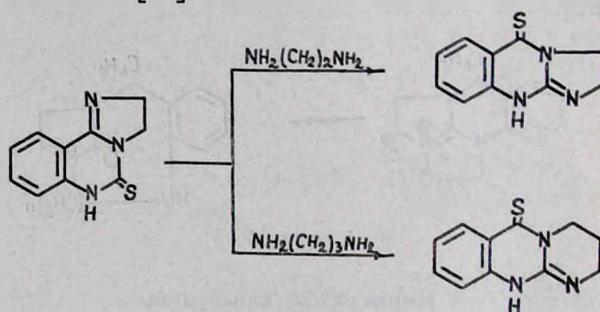
Имидазо/1,2-с/хинозаoliniны, полученные в результате гидролиза 6-формил (ацил) производных, окисляются до соответствующих имидазохинозаoliniнов [102].



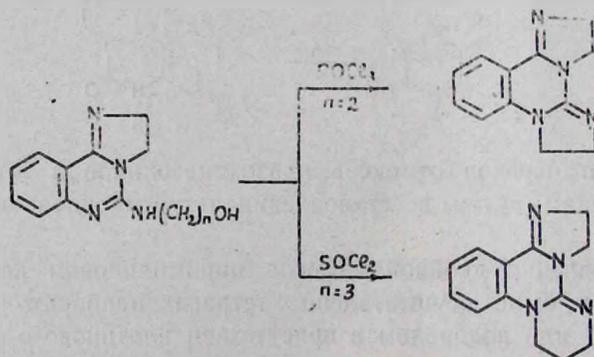
Окисление тиогруппы в имидазо/1,2-с/хинозаoliniнах можно осуществить пероксидом водорода [91].

Нуклеофильное замещение в 5-хлоримидазохинозаoliniнах проводят в присутствии алкоholes [88].

Если взаимодействие 5-тиодигидроимидазохинозаoliniна с моноэтиламином приводит к образованию 5-(2-окс)этиламинопроизводного, то при применении таких конденсирующих реагентов, как 1,2-этилен- и 1,3-пропилендиамины, происходит рециклизация имидазохинозаoliniна, в результате которой получают 5-тио (6-тио) имидазо (пиримидо)/1,2-б/-хинозаoliniны [78].

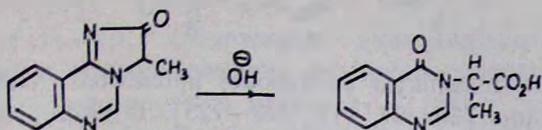


В работе [118] приводится превращение 5-(гидроксикал)аминоимидазохинозаoliniнов в бис-имидазо/1,2а : 1',2'с/- и пиримидо/1,2-а/имидазо/1,2-с/хинозаoliniны по схеме:



Аналогичной циклизации были подвергнуты также 5-(2-гидроксиэтил)- и (3-гидроксипропил)аминобензоимидазо/1,2-с/хиназолины [92].

Раскрытие имидазольного кольца наблюдалось при гидролизе 3-метил-2-оксоимидазохиназолина [85].



IV. Биологические свойства

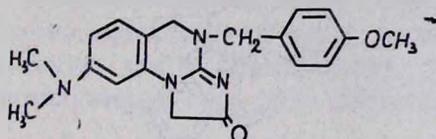
Практическая ценность этого класса гетероциклических соединений видна из широкого спектра их фармакологического действия.

1. Имидазо/1,2-а/хиназолины

5-Замещенные имидазо/1,2-а/хиназолины и их 1,2-дигидропроизводные проявляют анальгетическую, антибактериальную, противовоспалительную и коронарорасширяющую активность [11—13].

У 5-фенил-3-замещенных-1,2,4,5-тетрагидроимидазохиназолинов обнаружены гипотензивные свойства. Они также ингибируют агрегацию тромбоцитов в крови [6]. В этом ряду найдены соединения с гипогликемической активностью [8, 119].

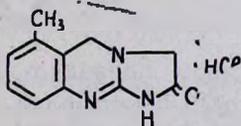
Среди производных 2-оксо-1,5-дигидроимидазохиназолинов найдено вещество, которое эффективно ингибирует агрегацию тромбоцитов крови [14].



2,3-Замещенные-5-оксоимидазо/1,2-а/хиназолины, помимо гипотензивной, проявляют и анальгетическую активность [16].

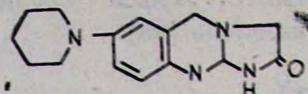
2. Имидазо/2,1-в/хиназолины

Наибольший интерес представляют 2-оксотетрагидроимидазохиназолины. Из этой серии моногидрохлорид 6-метил-2-оксоимидазо/2,1-в/хиназолина вошел в медицинскую практику как эффективный тромболитик [1, 69, 120—122].



В этом ряду найдены и другие тромболитики [46—49, 71, 73], соединения с гипотензивным [47, 71, 72] и коронарорасширяющим [74] действием. 2-Оксо-7-пиперидинотетрагидроимидазо/2,1-в/хиназолин, кроме тромболитического действия, проявляет и противоопухоле-

вую активность. Он ингибирует развитие метастазированных опухолей и стимулирует секрецию панкреатического сока [72].

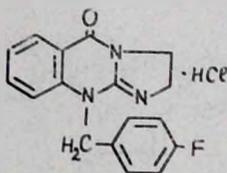


Высокую гипотензивную активность проявляют 1,2,3,5-тетрагидроимидазохиназолины [59—61, 111, 123—125]. В этом ряду есть и депрессанты ЦНС [61].

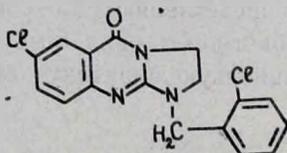
Производные 5-фенилтетрагидроимидазохиназолинов препятствуют агрегации тромбоцитов в крови, обладают гипотензивным действием [23, 115], являются антидепрессантами [24, 25]; среди них имеются кардиотонические и сосудорасширяющие вещества [37, 75, 116].

Широким спектром биологического действия обладают 5-оксоимидазохиназолины, не содержащие заместителей в положении 1 имидазольного кольца. Они являются транквилизаторами [28, 35, 76], анальгетиками [67], стимуляторами ЦНС, антидепрессантами [35], аналептиками [32], проявляют противовоспалительные [54, 67] и гипотензивные свойства [29—31, 33—35, 56, 57, 62, 114, 126].

Производным имидазо/2,1-б/хиназолинов присуща также высокая бронхорасширяющая активность [28, 29—35, 53, 54, 56—58, 62, 114]. Среди них найдено соединение, которое по своей бронхорасширяющей активности в 10 раз превышает активность известного препарата—теофиллина [55].



Транквилизирующим действием обладают производные 5-оксоимидазохиназолинов, содержащие заместители в положении 1 [20, 68], а 1-(2-хлорбензил)-5-оксо-7-хлоримидазо/2,1-б/хиназолин является более сильным транквилизатором, чем известный диазепам [18, 19].



Антимикробным свойством обладают 2,5-диоксиимидазохиназолины. 2-Метил-5-оксоимидазо/2,1-б/хиназолин блокирует эффекты стероидов на диурез [40].

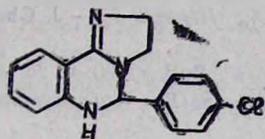
Внутренние соли имидазохиназолинов и их восстановленные продукты проявляют противовоспалительную, анальгетическую активность и являются иммуностимуляторами [63, 64].

3. Имидазо/1,2-с/хиназолины

2,3-Дигидроимидазо/1,2-с/хиназолины оказывают гипотензивное, коронарорасширяющее, анальгетическое [88] и иммуностимулирующее действия [127].

Имидазохиназолины, содержащие ненасыщенное имидазольное кольцо, проявляют анальгетическую, противовоспалительную, антибактериальную и противовирусную активность [128].

Производные тетрагидроимидазо/1,2-с/хиназолинов являются психоаналептиками, бронхолитиками, антидепрессантами, адреномиметиками [96, 100, 101], проявляют также антинаркотическую [98] и гипогликемическую активность [99]. В этом ряду найден сильный антидепрессант — 5-(4-хлорофенил)-2,3,5,6-тетрагидроимидазо/1,2-с/хиназолин [129, 130].



Имеются имидазохиназолины, повышающие агрегацию тромбоцитов в крови [97].

5-Оксоимидазо/1,2-с/хиназолины с аугулярными заместителями уменьшают содержание мочевой кислоты в крови, проявляют противовоспалительную активность [109], оказывают антиспазматическое [107] и антидепрессивное действие [105].

Таким образом, конденсированные имидазохиназолины являются интересными химическими соединениями как с точки зрения синтетической органической химии, так и фармакологии, поэтому поиск новых лекарственных препаратов в этом ряду является весьма перспективным.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Negwer M., Organisch-Chemische Arzneimittel und ihre synonyme, Berlin, Akademie-Verlag, 1978, B. 11, № 6244.
2. Lempert K., Doleschall G. — Chem. Ber., 1963, B. 96, № 5, s. 1271.
3. Lempert K., Doleschall G. — Magy. Kem. Folyoirat., 1963, v. 69, № 9, p. 387 — С. А., 1963, v. 59, 15282.
4. Doleschall G., Lempert K. — Acta Chim. Acad. sci. hung., 1965, v. 45, № 4, p. 357.
5. Doleschall G., Lang L., Lempert K. — Acta Chim. Acad. sci. hung., 1966, v. 47, № 41, p. 4 5.
6. Пат. 7844593 (1978), Яп./Ishikawa F., Kosasayata A., Abiko K. — С. А., 1978, v. 89, 197584.
7. Пат. 2206012 (1972), ФРГ/Rodwuy R. E., Cookson R. F. — С. А., 1972, v. 77, 126598.
8. Kosasayama A., Hugesashi K., Ishikawa F. — Chem. Pharm. Bull., 1979, № 4, v. 27, p. 880.
9. Agat B., Hornyak G., Lempert K. — Period. Polytech. Chem. Eng., 1974, v. 18, № 1, p. 47; С. А., 1974, v. 81, 120567.
10. Kwon S., Ikeda F., Isagawa K. — Nippon kagaki kaishi, 1973, v. 10, p. 1944; С. А., 1974, v. 80, 37067.

11. Пат. 7823997 (1978), Яп./*Yamamoto M., Koshiba M., Yamamoto H.* — С. А., 1978, v. 89, 43488.
12. Пат. 2805124 (1978), ФРГ/*Yamamoto M., Koshiba M., Yamamoto H.* — С. А., 1978, v. 89, 197593.
13. Пат. 7201118 (1973), Юж. Афф./*Rodway R. E., Cookson R. F.* — С. А., 1974, v. 81, 13559.
14. Пат. 73080 (1983), Европ./*Kienzle F.* — С. А., 1983, v. 99, 38484.
15. *Coppola G. M., Hardtmann G. E., Pfister O. R.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 5, p. 825.
16. Пат. 4020062 (1977), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, v. 87, 85039.
17. *Grout R. I., Partridge M. W.* — J. Chem. Soc., 1960, p. 3551.
18. Пат. 3233766 (1983), Фиг./*Hardtmann G. E., Houllhan W. I.* — С. А., 1983, v. 99, 5642.
19. Пат. 4452787 (1984), США/*Hardtmann G. E., Houllhan W. I.* — С. А., 1984, v. 101, 130709.
20. Пат. 4451448 (1984), США/*Hardtmann G. E., Houllhan W. I.* — С. А., 1984, v. 101, 130708.
21. *Ishikawa F., Kosasayama A., Higashi K.* — J. Chem. pharm. Bull., 1980, v. 28, № 7, p. 2024.
22. *Ishikawa F.* — J. Chem. Pharm. Bull., 1980, v. 28, № 9, p. 2587.
23. Пат. 7844592 (1978), Яп./*Ishikawa F., Kosasayama A., Abiko K.* — С. А., 1978, v. 89, 109566.
24. Пат. 25 8543 (1975), ФРГ/*Yamamoto M., Morooka S., Koshiba M., Inaba S., Yamamoto M.* — С. А., 1976, v. 84, 44118.
25. Пат. 1 57752 (1979), Канада/*Yamamoto M., Morooka S., Koshiba M., Inaba S., Yamamoto M.* — С. А., 1979, v. 91, 211436.
26. *Власенко А. Ф., Мандриченко Б. Е., Рочульченко Г. К., Сияк Р. С., Мазур И. А., Кочергин П. М.* — ХГС, 1976, № 6, с. 834.
27. *Мазур И. А., Власенко А. Ф., Самура Б. А., Линенко В. И., Кочергин П. М.* — Хим.-фарм. ж., 1976, т. 10, с. 60.
28. Пат. 532068 (1973), Швец./*Hardtmann G. E.* — С. А., 1973, v. 78, 111345.
29. Пат. 3905976 (1975), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1975, v. 83, 193377.
30. Пат. 3984556 (1976), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, v. 86, 16701.
31. Пат. 3982000 (1976), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, v. 84, 54856.
32. Пат. 3969506 (1976), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, v. 84, 5485.
33. Пат. 2257376 (1973), ФРГ/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1973, v. 79, 42540.
34. Пат. 7302111 (1974), Юж. Афф./*Hardtmann G. E.* — С. А., 1975, v. 83, 97352.
35. Пат. 3919210 (1975), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1976, v. 84, 59548.
36. Пат. 2838846 (1979), ФРГ/*Yamamoto M., Koshiba M., Aono S.* — С. А., 1979, v. 90, 204132.
37. *Мазур И. А.* — Фарм. ж., 1977, № 6, с. 37.
38. Авт. свид. 405895 (1971), СССР/*Кочергин П. М., Мазур И. А., Власенко А. Ф.* — Бюлл. изобр., 1973, № 45, с. 64.
39. Авт. свид. 445665 (1972), СССР/*Кочергин П. М., Мазур И. А., Власенко А. Ф.* — Бюлл. изобр., 1974, № 37, с. 64.
40. Пат. 3257401 (1966), США/*Wagner H. A.* — С. А., 1966, v. 65, 13732.
41. *Lempert K., Doleschall G.* — Acta Chim. Acad. Sci. hung., 1963, v. 37, № 4, p. 457.
42. *Doleschall G., Lempert K.* — Chem. Ber., 1966, B. 99, № 5, S. 1532.
43. *Власенко А. Ф., Мазур И. А., Кочергин П. М.* — Фарм. ж., 1977, № 1, с. 88.
44. *Мазур И. А.* — Фарм. ж., 1977, № 2, с. 69.
45. *Kienzle F., Kaiser A., Minder R. E.* — Helv. Chim. Acta, 1983, v. 66, F. 1, № 15, p. 148.
46. Пат. 3983120 (1974), США/*Bevering W.* — С. А., 1977, v. 86, 72688.
47. Пат. 3983119 (1976), США/*Bevering W., Partyka R. A., Jenks T. A.* — С. А., 1977, v. 86, 89901.
48. Пат. 8951285 (1984), Яп./*Dalich Seijaku Co. Ltd.* — С. А., 1984, v. 101, 110948.

49. Пат. 5953497 (1984), Яп./*Dallicht Seijaku Co. Ltd.* — С. А., 1984, в. 101, 130704.
50. *Ishikawa F., Yamaguchi H., Saccusa I., Inamura K., Mimura T., Nishi T., Sakuma K., Ashida S.* — Chem. Pharm. Bull., 1985, в. 33, № 8, p. 3336.
51. *Cox D. A., Cross P. E.* — J. Chem. Soc. (C), 1970, в. 16, p. 2134.
52. Пат. 4025511 (1977), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, в. 87, 85044.
53. Пат. 3978059 (1976), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, в. 86, 29867.
54. Пат. 3912731 (1976), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1976, в. 84, 74299.
55. *Hardtmann G. E.* — J. Med. Chem., 1977, в. 18, № 5, p. 447.
56. Пат. 3875160 (1975), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1975, в. 83, 79274.
57. Пат. 2402454 (1974), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1974, в. 81, 120678.
58. Пат. 2319851 (1974), ФРГ/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1974, в. 80, 27284.
59. Пат. 3745276 (1973), США/*Timothy Y., Loev B.* — С. А., 1973, в. 79, 92273.
60. *Timothy Y. M., Diemel B., Bowman H., Pette I., Helt A., Loev B.* — J. Med. Chem., 1972, в. 15, № 7, p. 727.
61. Пат. 3621025 (1971), США/*Timothy Y., Loev B.* — С. А., 1972, в. 76, 34288.
62. Пат. 2025248 (1970), ФРГ/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1971, в. 74, 42373.
63. Пат. 3894022 (1975), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1975, в. 83, 164225.
64. Пат. 0913643 (1977), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1977, в. 87, 23325.
65. *Lempert K., Doleschall G.* — Experienta, 1962, в. 18, p. 401.
66. *Lempert K., Breuer I.* — Magy. Kem. Polyorlat, 1963, в. 69, p. 323.
67. Пат. 3220438 (1983), ФРГ/*Opitz W. J., Haireddin P. B.* — С. А., 1984, в. 100, 103383.
68. Пат. 4445464 (1984), США/*Hardtmann G. E.* — С. А., 1984, в. 101, 130707.
69. *Beverung W. N., Partyka R. A.* — J. Med. Chem., 1975, в. 18, № 2, p. 224.
70. Пат. 3932407 (1976), США/*Beverung W. N., Partyka R. A.* — С. А., 1976, в. 84, 105646.
71. Пат. 3988340 (1976), США/*Partyka R. A., Beverung W. N.* — С. А., 1977, в. 86, 106634.
72. Пат. 125258 (1984), Европ./*Ishikawa F., Ashida S.* — С. А., 1985, в. 102, 166773.
73. Пат. 133234 (1985), Европ./*Ishikawa F.* — С. А., 1985, в. 102, 203983.
74. Пат. 4208521 (1980), США/*Crenshaw R. R., Montzky T. A.* — С. А., 1980, в. 93, 203685.
75. Пат. 29559 (1981), Европ./*Ott H.* — С. А., 1981, в. 95, 150698.
76. Пат. 2008998 (1971), ФРГ/*Staeble H., Koeppel H., Kummer W., Dannenberg P.* — С. А., 1972, в. 76, 3819.
77. *Ning R. Y., Blount I. F., Manan P. B., Fryer R. I.* — J. Org. Chem., 1977, в. 42, № 10, p. 1791.
78. *Lelsner S., Wagner G., Hentschel K.* — Z. Chem., 1980, В. 20, № 4, S. 143.
79. Авт. свид. 433149 (1972), СССР/*Кочергин П. М., Мазур И. А., Сняк Р. С.* Бюлл. изобр., 1974, № 23, с. 63.
80. *Yoshikawa T., Shitago K.* — Yakugaku Zasshi, 1974, в. 94, № 4, p. 417; С. А., 1974, в. 81, 120561.
81. *Сняк Р. С., Мазур И. А.* — Фарм. ж., 1975, № 2, с. 29.
82. *Stankovsky S., Fillp A.* — Chem. Zvesti, 1984, в. 38, № 5, p. 677.
83. *Wagner G., Bunk E.* — Pharmazie, 1979, В. 34, № 9, S. 209.
84. *Kolodynska Z., Rliniecki S.* — Acta Polon. Pharm., 1964, в. 21, № 3, p. 225.
85. *Сняк Р. С., Мазур И. А., Стеблюк П. М., Кочергин П. М.* — Фарм. ж., 1977, № 3, с. 84.
86. *Мазур И. А., Сняк Р. С., Каткевич Р. И., Кочергин П. М.* — ХГС, 1976, № 9, с. 1268.
87. *Kalinowska-Torz I.* — Acta Polon. Pharm., 1984, в. 41, № 2, p. 161.
88. Пат. 19 6188 (1970), ФРГ/*Hardtmann G. E., Goetz E., Ott H.* — С. А., 1970, в. 72, 132774.
89. *Hardtmann G. E., Ott H.* — J. Org. Chem., 1974, в. 39, № 24, p. 3599.
90. *Claudi F., Franchetti P., Grifantini M., Martelli S.* — J. Org. Chem., 1974, в. 39, № 24, p. 3508.
91. *Leistner S., Wagner G., Ifland E.* — Z. Chem., 1972, В. 12, № 8, S. 289.

92. *Leistner S., Wagner G., Strohscheidt T.* — Pharmazie, 1980, B. 35, № 5, S. 293.
93. *Legrand L., Lozoch N.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1975, v. 21, № 6, p. 1411.
94. *Legrand L., Lozoch N.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1975, v. 21, № 9, p. 2118.
95. *Pandey M. P.* — Acta Cienc. Indica, (ser.) Chem., 1984, v. 10, № 3, p. 178; C. A., 1986, v. 104, 50842.
96. Пат. 452537 (1968). Швейц./Schindler othmar — C. A., 1968, v. 69, 96766.
97. *Cardellini M., Franchetti P., Grifantini M., Martellis, Petrelli F.* — Farmaco Ed. sci., 1975, v. 30, № 7, p. 536.
98. *Cristalli A. G., Franchetti P., Grifantini M., Martelli J.* — J. Het. Chem., 1980, v. 17, № 1, p. 155.
99. Пат. 46446 (1982), Европ./Frel J., Schweirer E. — C. A., 1982, v. 96, 217872.
100. Пат. 649191 (1965), Нидер./Dr. A. Wander A.-G. — C. A., 1965, v. 63, 2984.
101. Пат. 452540 (1968), Швейц./Schindler othmar — C. A., 1968, v. 69, 96767.
102. *Franchetti P., Grifantini M.* — J. Het. Chem., 1970, v. 7, № 6, p. 1295.
103. Пат. 53767 (1982), Европ./Junge B., Goedmann S., Thomas G., Garthoff B. — C. A., 1982, v. 97, 163014.
104. *Groat R. I., Partridge M. W.* — J. Chem. Soc., 1960, p. 3551.
105. Пат. 3329679 (1967), США/Sulkowski T. S., Childress S. J. — C. A., 1968, v. 68, 49646.
106. *Sato Y., Tanaka T., Nagasaki T.* — Yakugaku Zasshi, 1970, v. 90, № 5, p. 629.
107. Пат. 7236758 (1972), Яп./Sato H., Takagi H. — C. A., 1972, v. 77, 140127.
108. Пат. 2166380 (1973), ФРГ/Jnaba S., Yamamoto M., Jshizumi K., Mori K., Koshiba M., Yamamoto H. — C. A., 1974, v. 80, 27279.
109. Пат. 3891638 (1975), США/Jnaba S., Yamamoto M., Jshizumi K., Mori K., Koshiba M., Yamamoto H. — C. A., 1976, v. 84, 17406.
110. *Fryer R. I., Earley I. V., Sternbach L. H.* — J. Org. Chem., 1976, v. 32, № 12, p. 3798.
111. *Loev B., Jen T., McLean R. A.* — Experientia, 1971, v. 27, № 8, p. 875. — C. A., 1971, v. 75, 110263.
112. *Ranganathan D., Farooq F., Mehrotra, Kesavan K.* — Heterocycles, 1986, v. 24, № 9, 2493.
113. Пат. 3790573 (1974), США/Blackburn D. W., Devenney R. F., Jen Timothy Y. — C. A., 1974, v. 80, 83038.
114. Пат. 3875161 (1975), США/Hardtmann G. E. — C. A., 1975, v. 82, 79275.
115. Пат. 7844597 (1978), Яп./Ishikawa F., Abiko K. — C. A., 1978, v. 89, 197585.
116. Пат. 8076878 (1980), Яп./Sumitomo Chemical Co., Ltd — C. A., 1981, v. 94, 4040.
117. Пат. 3309369 (1967), США/Othmar Schindler — C. A., 1967, v. 67, 73617.
118. *Leistner O., Wagner G.* — Pharmazie, 1979, B. 34, № 12, S. 844.
119. *Kosabayama A., Ishikawa F.* — Chem. Pharm. Bull., 1979, v. 27, № 7, p. 1596.
120. *Fleming I. S., Buynski I. P., Cavanagh R. L., Bierwagen M. E.* — J. Pharmacol. Exp. Ther., 1975, v. 194, № 2, p. 435; C. A., 1975, v. 83, 108555.
121. *Fleming I. S., Buynski I. P.* — Microcirc., (Proc. world Congr.), 1 st, 1975 (Publ. 1976), № 1, p. 204; C. A., 1977, v. 87, 33315.
122. *Griffiths M. V., Fredrickson J. M., Glynn M. F.* — Arch. Otolaryngol, 1977, v. 103, № 6, p. 318; C. A., 1977, v. 87, 95533.
123. *Dejong A. P., Soudijn N.* — J. Pharmacol., 1981, v. 69, № 2, p. 175; C. A., 1981, v. 94, 13012.
124. *Vanzwieten P. A.* — Pharmacology, 1978, v. 16, № 2, p. 106; C. A., 1978, v. 88, 170715.
125. *Jong A. P., Dam H.* — J. Med. Chem., 1981, v. 23, № 8, p. 889.
126. Авт. свид. 578314 (1976), СССР/Мазур И. А., Власенко Л. Ф., Симури Б. А., Луценко В. И., Шапошникова Н. Ф. — Бюлл. изобр., 1977, № 40, с. 73.
127. *Wagner G., Bunk E.* — Pharmazie, 1979, B. 34, № 10, S. 640.
128. Пат. 7201118 (1973), Юж. Афр./Rodway R. E., Cookson R. F. — C. A., 1974, v. 81, 13559.

129. Schmitt W., Stille G. — Present status Psychotropic Drugs, Proc. Int. Congr. Coll. Int. Neuropsychopharmacol, 6th 1968 (Pub. 1969), p. 541; C. A., 1971, v. 74, 2634.
30. Stille G., Lauener H., Eichenberger E., Matussek N., Poeldinger W. — Pharmacopsychiat. Neuro-Psychopharmacol, 1968, v. 1, № 2, p. 123; C. A., 1969, v. 70, 76498.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 263—267 (1990 г.)

УДК 547.233.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-4-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНА И 1-ФЕНИЛ-3-АЛКОКСИ-2-АЗА-1-ПЕНТЕНА С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА,
Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

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

Поступило 10 V 1989

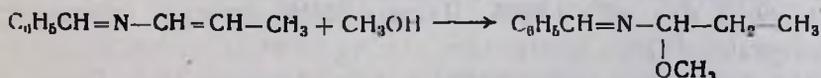
Осуществлена изомеризация N-аллилбензилиденимина в 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиен под действием порошкообразного едкого кали. Установлено, что азадиен реагирует со спиртами по C=C связи, ход же взаимодействия с аминами зависит от природы нуклеофила.

Библ. сылок 6.

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен образует со спиртами продукты присоединения по винильной группе [1], в случае же аминов ход реакции меняется в зависимости от их природы [2]. Взаимодействие азадиена с фосфорными нуклеофилами привело к образованию смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения [3].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучены некоторые превращения 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена. Последний получен изомеризацией N-аллилбензилиденимина под действием порошкообразного едкого кали при 90° с выходом 65%. Попытка провести изомеризацию в присутствии поташа не увенчалась успехом. Следует отметить, что в литературе описана изомеризация N-аллилбензилиденимина в присутствии каталитических количеств RhC или mC_4H_9OK в диметилсульфоксиде [4].

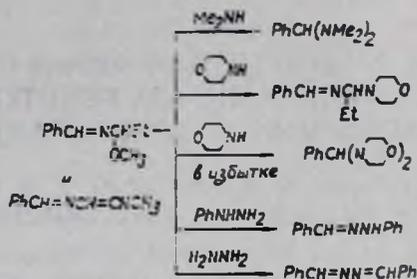
Проведенные исследования показали, что 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиен, подобно своему аналогу без метильной группы, реагирует с метиловым спиртом исключительно по C=C связи, однако в отличие от него для проведения реакции требуется каталитическое количество поташа.



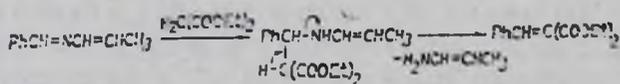
Та же аналогия наблюдается и в поведении 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена по отношению к азотистым нуклеофилами. Установ-

лено, что этот диен, как и 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен, образует с диметиламином бензилиденбисдиметиламин, с фенилгидразином—фенилгидразон бензальдегида, с гидразингидратом—его азин, в избытке морфолина—морфолилимин бензальдегида, с эквимольным количеством морфолина—продукт присоединения по двойной связи.

Установлено также, что аналогично продуктам присоединения спиртов к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену, 1-фенил-3-метокси-2-аза-1-пентен реагирует с указанными нуклеофилами с образованием тех же соединений, что и 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиен.



Некоторое различие в поведении вышеназванных азидиенов по отношению к нуклеофилам наблюдалось при взаимодействии 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена с малоновым эфиром как в присутствии, так и в отсутствие каталитических количеств этилата натрия. В этом случае был получен исключительно 1,1-дикарбэтоксн-2-фенилэтилен, образовавшийся по схеме, включающей в себя первоначальное присоединение по двойной связи.



В отличие от 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена, легко полимеризующегося в присутствии кислот, удалось осуществить кислотный гидролиз 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена щавелевой кислотой, приведший к оксалату аллиламина.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer P-12 B» (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт—ГМДС.

Изомеризация N-аллилбензилиденимина. Смесь 13,8 г (0,09 моля) N-аллилбензилиденимина и 5,6 г (0,1 моля) КОН нагревают на водяной бане при 90° в течение 3 ч. КОН отфильтровывают, остаток перегоняют. Получают 9 г (65%) 1-фенил-2-аза-4-метилбутадиена-1,3 (I), т. кип. $66^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,6065. Данные ЯМР спектров соответствуют литературным [4].

Взаимодействие соединения I с метиловым спиртом. Смесь 5,8 г (0,04 моля) соединения I, 5,6 г (0,1 моля) сухого поташа и 7 г (0,2 моля) метилового спирта кипятят 18 ч. Отфильтровывают, избы-

ток спирта отгоняют, остаток перегоняют. Получают 4,2 г (60%) 1-фенил-3-метокси-2-аза-1-пентена (II), т. кип. 82°/1 мм, n_D^{20} 1,5309. Найдено, %: С 74,78; Н 8,91; N 7,69. $C_{11}H_{15}NO$. Вычислено, %: С 74,52; Н 8,47; N 7,91. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,83 т (3Н, CH_3), 1,75 м (2Н, CH_2), 3,13 с (3Н, OCH_3), 4,38 т (1Н, СН), 7,1÷7,8 м (5Н, C_6H_5), 8,2 с (1Н, $CH=N$).

Взаимодействие соединения I с диметиламином. В раствор 2,1 г (0,014 моля) соединения I в 8 мл гексана пропускают ток сухого диметиламина в течение 5 ч. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 0,9 г (64%) бензилиденбисдиметиламина, т. кип. 55°/1 мм, n_D^{20} 1,5090 [6]. Спектр ПМР (CCl_4 , δ , м. д.): 2,0 с (12Н, NCH_3), 3,25 с (1Н, СН), 7,15 ш. с. (5Н, C_6H_5).

Взаимодействие соединения I с морфолином. а) с эквимольным количеством морфолина. Смесь 4,35 г (0,03 моля) соединения I и 2,19 г (0,03 моля) морфолина нагревают 3 ч при 60°. Получают 6,1 г 1-фенил-3-морфолил-2-аза-1-пентена, n_D^{20} 1,5408. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,83 м (3Н, $CH-CH_2CH_3$, 6.7 Гц); 1,4—1,9 м (2Н, $CHCH_2CH_3$),

2,30 м $\left(4Н, N \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array} \right)$, 3,5 м $\left(5Н, CHCH_2CH_3 + O \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array} \right)$.

7,1 + 7,5 м (3Н, C_6H_5), 7,6 + 7,8 м (2Н, C_6H_5), 8,15 с (1Н, $CH=N$). б) с избытком морфолина. Смесь 3,8 г (0,026 моля) соединения I и 11,3 г (0,15 моля) морфолина нагревают 3 ч при 60°. Избыток морфолина отгоняют, остаток перегоняют. Получают 4,8 г (70,6%) морфолилина бензальдегида, т. пл. 96°. Найдено, %: С 68,85; Н 8,69; N 10,38. $C_{15}H_{22}N_2O_2$. Вычислено, %: С 68,70; Н 8,39; N 10,68. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 2,18—2,48 м (4Н, NCH_2), 3,38—3,68 м (5Н, $CHONH_2$), 7,5 ш. с (5Н, C_6H_5).

Взаимодействие соединения I с фенилгидразином. К 2,9 г (0,02 моля) соединения I прибавляют 2,16 г (0,02 моля) фенилгидразина. Выпадают желтые кристаллы бензальфенилгидразина, 2,8 г (72%), т. пл. 156° [5], не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения I с гидразингидратом. К 4,35 г (0,03 моля) соединения I прибавляют 3,2 г (0,1 моля) гидразингидрата. Через 5 дней выпадают желтые кристаллы бензальазина, 4,9 г (80%), т. пл. 93° [5]. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения I с щавелевой кислотой. К раствору 0,43 г (0,003 моля) соединения I в 10 мл ТГФ прибавляют раствор 0,25 г (0,003 моля) щавелевой кислоты в 25 мл ТГФ. Выпадают белые кристаллы оксалата 2-пропенамина, 0,4 г (90,7%), т. пл. 200°. Найдено, %: С 40,41; Н 6,42; N 9,82. $C_5H_9O_4N$. Вычислено, %: С 40,81; Н 6,12; N 9,52. Масс-спектр: M^+ 147.

Взаимодействие соединения I с малоновым эфиром. Смесь 5,8 г (0,04 моля) соединения I с 6,4 г (0,04 моля) малонового эфира в 10 мл бензола в присутствии каталитического количества алкоголята натрия нагревают при 60° 4 ч. Бензол отгоняют, остаток перегоняют.

Получают 5,9 г (60%) 1,1-дикарбэтокси-2-фенилэтилена, т. кип. 147°/1 м.м. n_D^{20} 1,5349. Найдено, %: С 68,83; Н 6,91. $C_{14}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 68,54; Н 6,53. Спектр ПМР (CCl_4 , δ , м. д.): 1,2 т (3H, CH_3), 1,3 т (3H, CH_3), 4,28 кв (2H, OCH_2), 7,4 ш. с. (1H, C_6H_5), 7,66 с (1H, $CH=$).

Взаимодействие соединения II с этиловым спиртом. Смесь 2 г (0,011 моля) соединения II, 4,2 г (0,03 моля) поташа и 15 мл этилового спирта нагревают до кипения в течение 30 ч. Отгоняют избыток спирта, остаток перегоняют. Получают 1,47 г (70%) 1-фенил-3-этоксипентена, т. кип. 94°/1 м.м. n_D^{20} 1,5420. Найдено, %: С 75,71; Н 8,69; N 7,71. $C_{12}H_{17}NO$. Вычислено, %: С 75,39; Н 8,90; N 7,39. Спектр ПМР (CCl_4 , δ , м. д.): 0,83 т (3H, CH_2CH_3), 1,18 т (3H, OCH_2CH_3), 1,4-2 м (2H, $CH-CH_2CH_3$), 3,48 кв (2H, OCH_2), 4,5 т (1H, CH), 7,12-7,87 м (5H, C_6H_5), 8,25 с (1H, $CH=N$).

Взаимодействие соединения II с фенилгидразином. К 0,9 г (0,05 моля) соединения II прибавляют 0,65 г (0,05 моля) фенилгидразина. Выпадают желтые кристаллы бензальфенилгидразина, 0,7 г (71,2%), т. пл. 156° [5], не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения II с гидразингидратом. К 0,6 г (0,04 моля) соединения II прибавляют 2 г (0,04 моля) гидразингидрата. На следующий день выпадают желтые кристаллы бензальазина, 0,48 г (78%), т. пл. 93° [5], не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения II с морфолином. Смесь 0,8 г (0,04 моля) соединения II и 0,35 г (0,04 моля) морфолина нагревают при 60° в течение 3 ч. Получают 1,1 г 1-фенил-3-морфолил-2-аза-1-пентена, n_D^{20} 1,5410. Данные ПМР спектроскопии полностью соответствуют данным продукта присоединения соединения I к морфолину.

1-Ֆենիլ-2-ԱԶԱ-4-Մեթիլ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ԵՎ 1-Ֆենիլ-3-Ալկօքսի-2-ԱԶԱ-1-Պենտենի Փոխազդեցությունը Մի ԲԱՆԻ ՆՈՒԿԼԵՑԻԼԵՆՐԻ ՀԵՏ

Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Տ. ՅԱ. ՍԱՏԻՆԱ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացվել է N-ալիլբենզիլիդենիմինի իզոմերիզացիան 1-ֆենիլ-2-ազա-4-մեթիլ-1,3-բուտադիենի փոշիացված կալիումի հիդրօքսիդի առկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ սպիրտների միացումը ընթանում է ազադիենի $C=C$ կրկնակի կապի միջոցով, իսկ ամինների փոխազդեցությունը կախված է նուկլեոֆիլի բնույթից:

THE REACTION OF 1-PHENYL-2-AZA-4-METHYL-1,3-BUTADIENE AND 1-PHENYL-3-ALKOXY-2-AZA-1-PENTENE WITH SOME NUCLEOPHILES

L. L. NIKOGHOSSIAN, K. A. NERISSIAN, T. Ja. SATINA, G. A. PANOSSIAN and M. H. INJIKIAN

The isomerization of allylbenzylidenimine into 1-phenyl-2-aza-4-methyl-1,3-butadiene under the influence of potassium hydroxide powder

has been carried out. It has been established that the azadiene reacts with alcohols by C=C bond, as to amines the route of the reaction depends on nucleophile nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.*— Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.
2. *Нерсисян К. А., Никогосян Л. Л., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.*— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 376.
3. *Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Мирзоян Р. Г., Инджикян М. Г.*— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 400.
4. *Ronald Grigg, Paul J. Stibenson*— *Synthesis*, „BRD“, 1983, № 12, p. 109.
5. *Справочник химика*. Л—М., Химия, 1964, т. 2, с. 470.
6. *Lieberman S. V.*— *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, v. 77, p. 1114.

Армянский химический журнал, т. 13, № 4, стр. 267—271 (1990 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

СИНТЕЗ ТРИАЗИНИЛАМИНОМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛЯТЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и Г. С. АМАЗАСПЯН

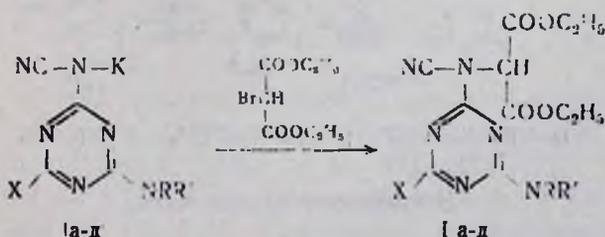
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 VI 1989

Синтезированы триазиныламиномалоновые эфиры, изучены их алкилирование, кислотный и щелочной гидролиз.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

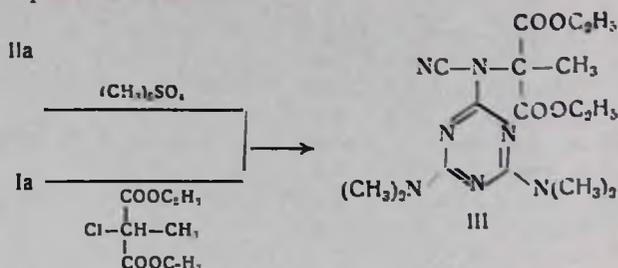
В продолжение ранее печатых исследований по синтезу производных *симм*-триазина с повышенной липофильностью изучено взаимодействие солей цианамино-*симм*-триазинов с галогенмалоновыми эфирами. Оказалось, что ожидаемые *N*-циан-*N*-*симм*-триазиныламиномалоновые эфиры образуются при взаимодействии солей цианамино-*симм*-триазинов только с броммалоновым эфиром [1] в среде диметилформамид, в то время как с хлормалоновым эфиром реакция не протекает.



I. *Иа-г*. R=R' = CH₃; *д*. R = H, R' = C₂H₅

1. *Иа*. X = N(CH₃)₂; *б* X = OCH₃; *в*. X = SCH₃; *г*. *д* X = Cl.

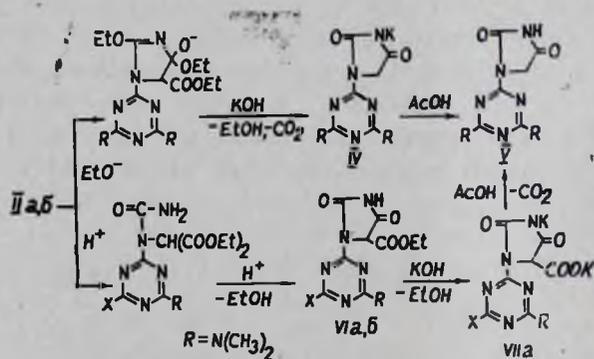
Если исходные соли у экзоциклического азота содержат атомы водорода, указанная реакция протекает неоднозначно, приводя к сложной смеси продуктов алкилирования и свободных цианамино-*с.и.м.*-триазинов. На примере соединения IIa осуществлено С-метилирование по месту С—Н-группы. Строение полученного продукта подтверждено встречным синтезом.



Ранее нами было показано, что омыление *N*-циан-*N*-карбметоксиметиламино-*с.и.м.*-триазинов в спиртово-щелочной среде приводит к производным имидазолидинил-*с.и.м.*-триазинов [2].

Эфиры II а-д при спиртово-щелочном гидролизе образуют производные имидазолидинил-*с.и.м.*-триазинов V, а при кислотном—их карбэтоксипроизводные VI а, б, которые под действием щелочи превращаются в соли соответствующих кислот VIIa. При подкислении их водных растворов образуются не ожидаемые свободные кислоты, а продукты их декарбоксилирования V.

С учетом этих данных, поведения цианамино-*с.и.м.*-триазинов и их *N*-алкилпроизводных в щелочной и кислой среде [3, 4] гидролиз соединений II а-б может быть представлен по схеме, согласно которой, при щелочном гидролизе промежуточными продуктами могут быть циклические иминоэфиры, а при кислотном—мочевинны, которые, элиминируя спирт, переходят в производные имидазолидинил-*с.и.м.*-триазинов.



VIa, VIIa. X=N(CH₃)₂; VIb. X=OCH₃, R=N(CH₃)₂.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе «MX-1303» с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ. ТСХ проведена на

пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан (1:1, 1:2), проявление 2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

Диэтиловые эфиры N-(4,6-бис-замещенных-симм-триазирил-2)-4-цианаминомалоновых кислот IIa-д. К 0,01 моля калиевых солей 2-N-цианаминно-4,6-бис-замещенных-симм-триазиринов в 8—10 мл диметилформамида при перемешивании прибавляют 0,01 моля диэтилового эфира броммалоновой кислоты. Смесь нагревают при 65—70° 6 ч, охлаждают, прибавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают выпавший кристаллический осадок (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1730 ($\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$), 1530, 1590 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.).

Диэтиловый эфир N-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)-N-цианаминометилмалоновой кислоты (III). а) К суспензии 1,94 г (0,005 моля) натриевой соли диэтилового эфира N-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2)-N-цианаминомалоновой кислоты в 10 мл диоксиана прибавляют 0,85 г (0,0065 моля) диметилсульфата. Нагревают при 60—70° 6—8 ч, охлаждают, прибавляют 10—15 мл воды и отфильтровывают кристаллическое вещество. Выход соединения III 1 г (53%), т. пл. 96—98°. Найдено, %: N 26,2. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_4$. Вычислено, %: N 25,8. R_f 0,5 (гептан-ацетон, 1:1).

б) К 1,22 г (0,005 моля) калиевой соли N-цианаминно-4,6-бис-диметиламино-симм-триазирина в 5 мл диметилформамида прибавляют 0,75 г (0,005 моля) йодида натрия и 1,05 г (0,005 моля) диэтилового эфира хлорметилмалоновой кислоты. Смесь нагревают на масляной бане при 60—70° 10—12 ч, охлаждают, продукт осаждают водой и отфильтровывают. Получают 0,75 г (40%) соединения III, т. пл. 96—98°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в а). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2251 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1731 ($\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$), 1591, 1530 ($\text{C}=\text{C}$ сопр.). Масс-спектр, V , m/z , %: 379 (75) M^+ , 334 (16), 306 (70), 233 (10), 234 (12), 221 (100).

2-(2',4'-Диоксоимидазолидинил-1',3')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (V). а) 0,35 г (0,005 моля) 84% едкого кали растворяют в 6—7 мл метанола и добавляют 0,9 г (0,0025 моля) соединения IIa. Смесь нагревают 8—10 ч при 70°. Затем отгоняют метанол, остаток протирают эфиром и отфильтровывают. Получают 0,55 г (72%) вещества, т. пл. 330—32°. Найдено, %: N 32,6. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_2\text{K}$. Вычислено, %: N 32,3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$), 1510, 1581 ($\text{C}=\text{N}$

сопр.). Полученную соль растворяют в воде и подкисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Полученные кристаллы соединения V отфильтровывают. Выход 0,45 г (68%), т. пл. 281—284° [2].

б) Соединение VIIa растворяют в 10 мл воды и подкисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Полученный кристаллический продукт отфильтровывают. Выход соединения V 0,12 г (38,2%), т. пл. 281—283° [2].

симм-Триазиниламиноалоновые эфиры Па-д

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найде-	Брутто-	Вычис-	Масс-спектры	
				но, %		формула		лено, %
				N				
Па	96	139—141	0,48	26,32	C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₄	26,8	365 (85), 320 (12), 292 (20), 221 (65), 166 (14)	
Пб	94	108—110	0,40	23,51	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₃	23,86	352 (80), 307 (15), 279 (18), 208 (60), 153 (15)	
Пв	85	126—128	0,39	22,50	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₄ S	22,8	368 (82), 323 (14), 295 (23), 224 (68), 169 (12)	
Пг	90	96—98	0,53	23,91	C ₁₃ H ₁₇ N ₆ O ₄ Cl	23,56	355/357 (75/25), 310/312 (15/7), 282/284 (20/12), 211/213 (65/23), 159/161 (12/8)	
Пд	80	132—134	0,54	23,60	C ₁₃ H ₁₇ N ₆ O ₄ Cl	23,56	355/357 (80/32), 310/312 (18/8), 282/284 (18/12), 211/213 (60/28), 159/161 (15/6)	

2-(2',4'-Диоксо-5'-карбэтокси-1',3'-имидазолидинил-1')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (VIa). К 1,8 г (0,005 моля) соединения Па прибавляют 9 мл 25% HCl, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 2 дня. Смесь нейтрализуют раствором соды и осадок отфильтровывают. Выход VIa 1,4 г (91%), т. пл. 212—214°. Найдено, %: N 29,4. C₁₃H₁₉N₇O₄. Вычислено, %: N 29,08. R_f 0,50 (гептан-ацетон, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1660, 1700 (C=O), 1510, 1580 (C=N сопр.). Масс-спектр, V, m/z, %: 337 (80) M⁺, 322 (30), 308 (6), 294 (12), 265 (100), 250 (40), 236 (8), 222 (20).

Аналогично получен 2-(2',4'-диоксо-5'-карбэтокси-1',3'-имидазолидинил-1')-4-метокси-6-диметиламино-симм-триазин (VIб) с 90% выходом, т. пл. 190—192°. Найдено, %: N 26,2. C₁₂H₁₆N₆O₅. Вычислено, %: N 25,92. R_f 0,48 (гептан-ацетон, 1:1). Масс-спектр, V, m/z, %: 324 (45) M⁺, 309 (12), 281 (8), 252 (100).

Калиевая соль 2-(2',4'-диоксо-5'-карбоксо-1',3'-имидазолидинил-1')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина (VIIa). 0,11 г (0,0015 моля) 84% едкого кали растворяют в 3—4 мл метанола и добавляют 0,34 г (0,001 моля) соединения VIa. Смесь нагревают 10—12 ч при 70°, отгоняют метанол, осадок протирают эфиром и отфильтровывают. Выход соединения VIIa 0,2 г (49%), т. пл. 290—92°. Найдено, %: N 24,5. C₁₁H₁₃N₇O₄K₂. Вычислено, %: N 24,2. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1650, 1725—30 (CO).

ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԱՄԻՆՈՄԱԼՈՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ և Գ. Ս. ՀԱՄԱԶՍՅԱՆ

Ցիանամինա-սիմ-տրիազինների և բրոմալոնաթթվի դիէթիլային եթերի փոխազդմամբ ստացվել են տրիազինիլամինամալոնաթթվային եթերներ: Ուսումնասիրվել են վերջիններիս ալկիլման, ինչպես նաև թթվային, հիմնային հիդրոլիզի ռեակցիաները:

SYNTHESIS AND THE REACTIONS OF
TRIAZINYLAMINOMALONIC ESTERS

V. V. DOVLATIAN, E. N. HAMBARTSOUMIAN and G. S. HAMAZASPIAN

Triazinylaminomalonic esters have been prepared. Their alkylation, acidic and basic hydrolysis have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пальмер, Мак-Уэрттер—Синтезы орг. препаратов, 1949, т. 1, с. 541.
2. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 714.
3. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Хачатрян Л. А.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 684.
4. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Хачатрян Л. А.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 12, с. 799.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 271—277 (1990 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IX. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ (5-АЛКИЛОКСИ-3-ХЛОР-2-ПЕНТЕНИЛ)ДИМЕТИЛ(2-ОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

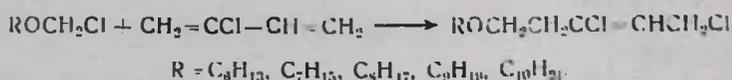
Поступило 27 IX 1988

Взаимодействием α -хлорметилалкиловых эфиров высших спиртов с 2-хлор-1,3-бутадиеном получены соответствующие 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентены. Синтезированы и изучены коллоидно-химические характеристики поверхностно-активных хлористых солей (5-алкилокси-3-хлор-2-пентенил)диметил(2-оксэтил)аммония; установлена их бактерицидная активность.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 20.

Поверхностно-активные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), содержащие в молекуле хлорнепредельные группы, обладают

бактерицидной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [1, 2], являются эффективными ингибиторами коррозии стали в кислотах, предупреждают ее охрупчивание, сохраняют пластические и механические свойства [3, 4]. Обладая выраженным бактерицидным действием на микрофлору гнойных ран, ЧАС представляют интерес для применения в комплексном лечении нагноительных процессов в хирургии [5, 6]. С целью установления зависимости между химическим строением молекул и их свойствами интересно было синтезировать и изучить ЧАС, содержащие хлорнепредельную длинноцепочечную группу, обеспечивающую поверхностную активность. Для их синтеза в качестве исходного сырья нами использованы 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентены—продукты взаимодействия α -хлорметилалкиловых эфиров высших спиртов с 2-хлор-1,3-бутадиеном [7]. Согласно литературным данным, в результате этой реакции, гладко протекающей в присутствии хлористого цинка, образуется единственный продукт 1,4-присоединения [8—10]. Указанную реакцию проводили при перемешивании прибавлением эквимолекулярного количества свежеперегнанного α -хлорметилалкилового эфира к 2-хлор-1,3-бутадиену в присутствии сухого хлористого цинка (вариант А).



1,3-Дихлор-5-алкилокси-2-пентены получены соответственно с выходами, %: 62 (C_6H_{13}), 63 (C_7H_{15}), 59 (C_8H_{17}), 58 (C_9H_{19}), 57 ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}$). Принимая во внимание раздражающие, слезоточивые свойства и общетоксическое действие α -галогенэфиров, а также их относительно слабую устойчивость [11], представляло интерес упростить методику проведения указанной реакции. В литературе имеются данные о том, что иногда α -галогенэфиры можно вводить в реакцию с непредельными соединениями без их предварительной очистки [12, 13]. Исходя из вышесказанного на примере α -хлорметилгексилевого эфира изучены условия его взаимодействия с 2-хлор-1,3-бутадиеном (варианты Б, В). В результате проведенных исследований установлено, что наилучшие выходы продуктов 1,4-присоединения получают по варианту В. Аналогично синтезированы остальные 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентены, константы которых приведены в табл. 1.

Направление присоединения α -хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлор-1,3-бутадиену в положение 1,4 согласуется с данными расчета электронной структуры и индексов реакционной способности молекулы 2-хлор-1,3-бутадиена методом МО Хюккеля [14, 15]. Согласно расчетам, можно было ожидать, что в реакции присоединения α -хлорметилалкилового эфира к 2-хлор-1,3-бутадиену первоначальной атаке со стороны электрофильной алкилоксиметильной группы должен подвергаться второй углеродный атом сопряженной системы, несущий сравнительно наибольший отрицательный заряд (табл. 2), т. е. должен образоваться продукт присоединения в положение 1, 2. В действительности же, как было указано выше, основным продуктом реакции яв-

ляется 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентен, что, казалось, противоречит электростатическим принципам ориентации. Первоначальной атаке подвергается первый углеродный атом сопряженной системы, имеющий наименьшую энергию электрофильной локализации (L_r^+) и максимум свободной энергии (F_r). Вероятно, такой ориентации благоприятствует стерический фактор, создаваемый атомом хлора при C_2 сопряженной системы. В результате электрофильной атаки первого углеродного атома молекулы 2-хлор-1,3-бутадиена образуется карбкатион

аллилового типа $RO-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}Cl-CH=CH_2$. Во второй стадии реакции нуклеофильный анион хлора может присоединиться ко второму или четвертому атому углерода промежуточного карбкатиона. При этом возможно образование изомерных продуктов присоединения 1,2 и 1,4. Согласно расчетам индексов реакционной способности карбкатиона, хлор присоединяется к четвертому углеродному атому, имеющему наименьшую энергию электрофильной локализации и наибольший положительный заряд (табл. 3).

Таблица 1

1,3-Дихлор 5 алкокси-2-пентены. $ROCH_2CH_2CCl=CHCH_2Cl$

Соединение	R	Выход %	Т. кип., °C/1 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %	
						Cl	Cl
I	$C_3H_7^*$	79					
II	$C_4H_9^*$	78					
III	C_5H_{11}	82	76—77	1,0530	1,4672	31,59	31,49
IV	C_6H_{13}	80	89—90	1,0384	1,4571	29,58	29,64
V	C_7H_{15}	80	98—99	1,0142	1,4667	27,84	28,00
VI	C_8H_{17}	82	112—113	1,0079	1,4665	26,56	26,53
VII	$C_{10}H_{19}$	78	121—122	1,0024	1,4662	25,33	25,21
VIII	$C_{10}H_{21}$	81	128—129	0,9978	1,4660	23,85	24,01

* Константы соответствуют литературным данным [9, 10].

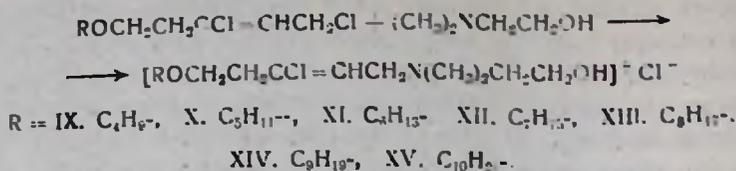
Таблица 2

Распределение зарядов и энергии локализации в молекуле 2-хлор-1,3-бутадиена. $H_2C=CCl-CH=CH_2$

r	C_1	C_2	C_3	C_4
Z_r	-0,006	-0,066	+0,007	+0,051
L_r^+	1,646	2,326	2,467	1,687
F_r	0,846	0,404	0,391	0,838

Таким образом, полученные экспериментальные данные согласуются с результатами расчета промежуточного карбкатиона. Структуры полученных соединений подтверждены ИК и ПМР спектрами, чистота контролировалась ГЖХ.

Взаимодействием синтезированных 1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентенов с диметиламиноэтанолом получен ряд целевых ЧАС IX—XV (табл. 4).



Структуры синтезированных ЧАС подтверждены ИК спектрами.

Таблица 3
Распределение зарядов и энергии локализации
в сопряженной части карбкатиона $-\text{CH}_2-[\text{C}=\text{CH}=\text{CH}_2]^+$

<i>r</i>	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Z _r	+0,040	+0,41	-0,947	-0,606
L _r ⁻	—	1,016	2,661	0,797
L _r ⁰	—	1,822	2,661	2,097
L _r ⁺	—	2,629	2,661	3,397

Таблица 4
Константы и некоторые коллоидно-химические характеристики соединений
[ROCH₂CH₂CCl=CHCH₂N(CH₃)₂CH₂CH₂OH]⁺ Cl⁻

Соединение	Выход, %	Найдено, %			Рычислено, %			ε, 10 ⁻² н·м ² /к.молекула	σ, 10 ⁻³ н/м	ККМ · 10 ³ , к.мо/л, м ³	<i>h</i>
		N	Cl ⁻	Cl	N	Cl ⁻	Cl				
IX	93	4,78	11,76	23,48	4,67	11,81	23,61	0,4	37,5	84,55	0
X	94	4,46	11,20	21,91	4,46	11,28	22,56	0,6	35,5	57,54	0
XI	93	4,44	10,77	21,55	4,27	10,80	21,60	0,8	31,0	44,67	0
XII	94	4,23	10,33	21,18	4,09	10,36	20,71	1,1	32,5	35,16	0
XIII	93	4,02	9,87	19,73	3,93	9,95	19,90	1,5	28,9	28,12	0
XIV	92	3,88	9,52	19,45	3,78	9,57	19,14	2,6	28,0	16,25	0,01
XV	94	3,66	9,19	18,47	3,61	9,22	18,44	3,5	27,0	12,65	0,18

G — поверхностная активность, ε — поверхностное натяжение при ККМ, ККМ — критическая концентрация мицеллообразования, *h* — устойчивость пены.

Поверхностное натяжение водных растворов синтезированных ЧАС измеряли методом максимального давления в пузырьке [16] при 30 ± 0,1°. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли из изотерм поверхностного натяжения [16]. Поверхностную активность (*G*) рассчитывали по формуле $G = \sigma_0 - \sigma/\text{ККМ}$, где σ₀ — поверхностное натяжение воды, σ — поверхностное натяжение при ККМ

(табл. 4). Из изотерм поверхностного натяжения водных растворов ЧАС (рис.) следует, что они являются поверхностно-активными веществами, при этом с удлинением R ККМ уменьшается, а поверхностная активность (G) увеличивается. Пенообразующую способность определяли исходя из пеноустойчивости (h) 1% водных растворов ЧАС—отношением высоты столба пены через 5 мин после образования к начальной высоте [17]. Полученные результаты свидетельствуют о низкой пенообразующей способности ЧАС.

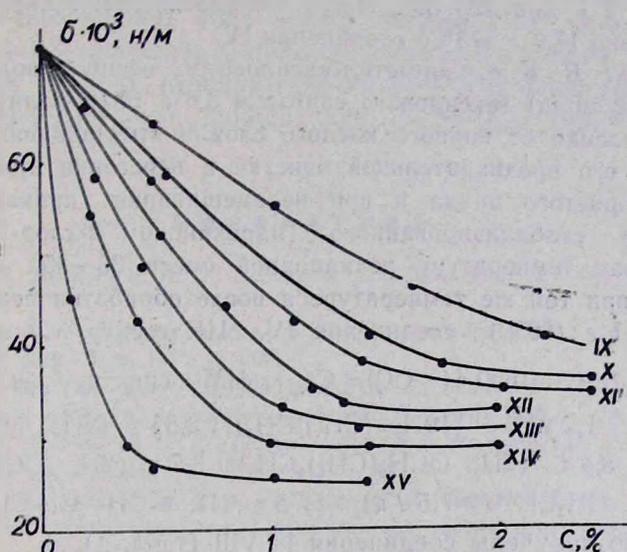


Рис. Изотермы поверхностного натяжения ЧАС на границе раздела фаз раствор/воздух при $T=30^\circ$.

Исследования антимикробного действия синтезированных ЧАС показали, что они обладают бактерицидной активностью в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка, находящейся в зависимости от R и закономерно усиливающейся при переходе от соединения IX к соединению XV (табл. 4) [18].

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, $l=3$ м, $T=150-250^\circ$. ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре высокого разрешения «Hitachi Perkin-Elmer R-20B» (60 МГц). Внутренний стандарт ТМС.

α -Хлорметилалкиловые эфиры получены согласно [19, 20].

1,3-Дихлор-5-гексилокси-2-пентен (вариант А). К смеси 8,9 г (0,1 моля) 2-хлор-1,3-бутадиена, 0,3 г сухого хлористого цинка, 0,5 г гидрохинона при перемешивании прикапывали 15,1 г (0,1 моля) свежеперегнанного α -хлорметилгексилового эфира с такой скоростью, чтобы температура не превышала 35° . После прибавления всего количества α -хлорметилгексилового эфира реакционную смесь нагревали

2 ч при 42—45°, затем прибавляли воду, продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный раствор несколько раз промывали водой и высушивали безводным CaCl₂. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 14,8 г (62%) 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена (IV) (табл. 1).

Вариант Б. К свежеперегнанному α-хлорметилгексилловому эфиру прикапывали стабилизированный гидрохиноном 2-хлор-1,3-бутадиен, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 35°. Смесь нагревали 2 ч при 33—35°. После обработки вышеописанным способом получено 17,9 г (75%) соединения IV.

Вариант В. К α-хлорметилгексилловому эфиру, полученному из 12,2 г (0,12 моля) гексилового спирта и 3,6 г (0,12 моля) параформа, после отделения от водного кислого слоя и высушивания с помощью CaCl₂ без его предварительной очистки и перегонки прибавили 0,3 г сухого хлористого цинка и при перемешивании прикапывали 8,9 г (0,1 моля) стабилизированного гидрохиноном 2-хлор-1,3-бутадиена, поддерживая температуру реакционной смеси 33—35°. Смесь нагревали 2 ч при той же температуре и после обработки перегоняли. Получено 19,1 г (80%) соединения IV. ИК спектр, ν, см⁻¹: 700 (Cl), 1100 (C—O—C), 1650 (—CCl=C<). ПМР спектр, δ, м. д.: 0,9 иск. т (3H, CH₃), 1,2 уш. с (10H, (CH₂)₃CH₃), 2,55 т (2H, CH₂—CCl=CH, J=6 Гц), 3,4 т (2H, OCH₂(CH₂)₄CH₃), 3,7 т (2H, OCH₂CH₂CCl=), 4,1 д (2H, CH₂Cl, J=7,5 Гц), 5,75 т (H, =CH—CH₂Cl, J=7,5 Гц). Аналогично получены соединения I—VIII (табл. 1).

(5-Бутилокси-3-хлор-2-пентенил)диметил(2-оксиэтил)аммонийхлорид. Смесь 5,28 г (0,025 моля) 1,3-дихлор-5-бутилокси-2-пентена и 2,2 г (0,025 моля) диметиламиноэтанола выдерживают при комнатной температуре 30 ч. Образовавшуюся соль растворяют в дистиллированной воде, водный слой промывают эфиром и после удаления воды под вакуумом соль высушивают в эксикаторе. Получено 7 г (93%) соли IX. Аналогично получены остальные соединения IX—XV (табл. 4). ИК спектр, ν, см⁻¹: 720 (Cl), 1100 (C—O—C), 1660 (—CCl=C<), 3200—3400 (OH).

**ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԻՍՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՉԶԱԳԵՑԱՍ
ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

**IX. (5-ԱԼԿՕՔՍԻ-3-ՔԼՈՐ-2-ՊԵՆՏԵՆԻԼ) ԴԻՄԵԹԻԼ (2-ՕՔՍԻԷԹԻԼ)
ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻՆԵՐԸ**

Ա. Վ. ԲԱՐԱՆԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Հ. ԲԱՐԱՅԱՆ Ի. Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Բարձր սպիրտների քլորմեթիլենային կթերների փոխազդեցությամբ 2-քլոր-1,3-բուտադիենի հետ ստացված են համապատասխան 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենների Սինթեզվել և ուսումնասիրվել են մակերևութային ակտիվ (5-ալկոքսի-3-քլոր-2-պենտենիլ) դիմեթիլ (2-օքսիէթիլ) ամոնիումի քլորիդների կոլոիդ-քիմիական բնութագրումները, հաստատված են նրանց մանրէասպան ակտիվությունը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED SURFACE-ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

IX. CHLORIDE SALTS OF (5-ALKYLOXY-3-CHLORO-2-PENTENYL)-DIMETHYL(2-OXYETHYL)AMMONIUM

A. V. BABAKHANYAN, R. S. HAROUTYUNIAN, V. H. BABAYAN
and A. T. BABAYAN

1,3-Dichloro-5-alkyloxy-2-pentenes have been obtained by the reaction of α -chloromethyl alkyl ethers derived from higher alcohols with 2-chloro-1,3-butadiene. Colloid-chemical characteristics of surface-active chloride salts of (5-alkyloxy-3-chloro-2-pentenyl)dimethyl(2-oxyethyl)ammonium have been studied, their bactericidic activity has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабаханян А. В., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 10, с. 855.
2. Babakhanyan A. V., Alugezyan R. G. — 20th International Dairy Congress France Paris June 26th—30th, 1978, p. 602.
3. Подобаев Н. И., Гаспарян Э. Д., Бабаханян А. В., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1980, т. 10, с. 9.
4. Гаспарян Э. Д., Иванов Е. С., Бабаханян А. В. — Тематический сб. научн. трудов АГПИ им. Х. Абовяна, 1980, № 3, с. 42.
5. Мхитаров С. Г., Бабаханян А. В., Зильфян А. В., Бежанов Г. С. — Сб. научн. трудов ЕрМИ «Эпидемиология и профилактика госпитальных инфекций», 1987, с. 56.
6. Мхитаров С. Г., Зильфян А. В., Мартirosян Г. Е., Бежанов Г. С., Бабаханян А. В. — Ж. exper. и клинич. медицины, 1985, т. 25, № 6, с. 599.
7. Бабаханян А. В., Мартirosян К. А. — Тезисы докл. научн. конференций профпреп. состава и молодых ученых и специалистов, посвященной 175-летию со дня рождения Х. Абовяна, Ереван, 1984, с. 286.
8. Варгян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, 1957, № 10, с. 195.
9. Восси Б. А., Петров Л. А. — ЖОХ, 1958, № 28, с. 1426.
10. Варгян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, 1958, № 11, с. 177.
11. Поконова Ю. В. — Галоидэфиры. Л., Химия, 1966, с. 29, 33, 80.
12. Варгян С. А., Геворкян Ш. А. — Изв. АН АрмССР, 1961, № 14, с. 133.
13. Петров А. А., Генусов М. Л. — Ионная теломеризация. Химия, Лен. отд., 1968, с. 105.
14. Стрейтвицер Э. — Теория молекулярных орбит. М., Мир, 1965.
15. Кругляк Ю. А., Квакуш В. С., Хильченко В. И. — Методы вычисления в квантовой химии, Киев, Наукова Думка, 1962.
16. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймана. М., Высшая школа, 1972, с. 126, 136.
17. Поверхностно-активные вещества. Справочник/под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л., Химия, 1979, с. 342.
18. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Ж. exper. и клинич. медицины, 1988, т. 28, № 1, с. 96.
19. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н. — ЖПХ, 1943, т. 16, № 1—2, с. 36.
20. Комков И. П., Панкратов В. А. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 8, с. 1858.