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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բադանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլաթյան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Հ. Գ. Խաչատրյան, Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան *(պատ. քարտուղար)*, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան *(գլխ. խմբագիր)*

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. Манташян, С. Г. Мацоян* (**зам. глав. редактора**), *А. С. Норавян, С. С. Саакян* (**ответ. секретарь**), *А. Г. Хачатрян*

© Издательство АН Армении
Армянский химический журнал, 1990

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանթաշյան Ա. Հ., Թադևոսյան Վ. Ա., Չաքրյան Ա. Վ. — Երկաթի օքսիդների Fe_2O_3–Cr_2O_3 և բնական դոփի բյորացման չգիայական ակտիվությամբ երկաթի բյորիդի սոռցման պրոցեսի օրինաչափություններ . . 487

Առաքելյան Մ. Վ., Մարտոյան Վ. Ա., Թովմասյան Լ. Ա. — Երբորգային բաժանյին առաջացումը սոդիկայի անակցիանուկությունը ալիֆատիկ և ցիկլիկ ամիների նկատմամբ 493

Աերօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Գևորգյան Ժ. Դ., Ավետյան Ա. Ա., Կյուրեղյան Ա. Ա., Փայտյան Տ. Գ., Խոշաև Ի. Ցու. — Na_2WO_4–$NaVO_3$–H_2O համակարգում ֆազային հավասարակշռություններ և հագեցած լուծույթների որոշ հատկություններ 30° ջերմաստիճանի պայմաններում 502

Ալեքսանյան Ջ. Ա., Խաչատրյան Հ. Դ. — Ածուխ միկրոգրամային քանակների լյումինեսցենտ-ֆլյուորաչափական որոշումը ակրիֆլավինով 509

Օրգանական քիմիա

Ադամյան Լ. Գ., Գևորգյան Լ. Շ., Մարգարյան Լ. Ա., Նազարյան Հ. Ա., Գեղոսյան Ա. Վ., Վասիլյան Ա. Ս., Մատինյան Ա. Յ. — 6,7-Դիմեթօքսի-2-մեթիլ-1,4-նաֆթոյի՛ոն-3-ամինո-2-հիդրօքսի պրոպօքսի ցիկլոհեքսան 1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլինների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը . . 513

Պատոսիկյան Ն. Գ., Մուրադյան Ա. Ն., Նորայրյան Ա. Ա., Նորավյան Հ. Ա., Ավակիմյան Գ. Ա. — 3-Ֆենիլբրոմոմեթակրոլինի պիրոլոն 3,4-պիրիդինների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը 518

Գևորգյան Ա. Ա., Ալավերդյան Ա. Ա., Չախիկյան Ա. Ա. — Ալդեհատիկ ածխաջրածինների ալկիլացումը և բենզիլացումը երկաթի օքսիդների ներկայությամբ 523

Գևորգյան Ա. Ա., Խիսեցյան Ն. Մ., Պետրոսյան Կ. Հ., Ասլոյան Ա. Ա. — 2-Փիրիդիլհիդրոպերօքսիդի խմբավորում պարունակող ամոնիումային ազերի սինթեզման վերախմբավորումը 526

Համբարձումյան Ի. Ն., Համալաստյան Գ. Ա., Հովհաննիսյան Վ. Վ. — Տրիազինիլամինամալոնաթթվային էսթերների ամինոլիզը և ռեարգինները . . 529

Հարությունյան Ռ. Ա., Կասյան Ա., Խաչատրյան Ա. Ա., Ներսիսյան Կ. Ա., Պարսադանյան Ա. Վ., Իլլերյան Ն. Մ. — Հետազոտություններ մակերևութային ակտիվ չհագեցած ամոնիումային միացությունների բնագավառում. X. Ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլերմեթիլ-β-ֆենիլ-2,3-երկդյուր-2-բուտենիլ-ամոնիումի բյուրային ազերի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները . . . 532

Նամակներ խմբագրությանը

Երիցյան Ն. Ցու., Հայտարյան Ի. Ա., Գևորգիսկի Գ. Վ., Ավճիկյան Մ. Հ. — 1,1,3-Տրիսֆենիլֆոսֆինօքսիդոլեքսանի սինթեզը դիֆենիլֆոսֆինոքսիդից և 1,3-դիբրոմբիլենից միջֆազային կատալիզի պայմաններում . . 537

Կարապետյան Կ. Ա. — Նորաշենի քրոմատոգրաֆիայի զարգացումը Հայաստանում 50 տարում 538

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Манташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Закономерности образования хлорида железа (III) при воздействии цепной реакцией хлорирования природного газа на оксиды железа 489

Мусаелян М. В., Мардоян В. А., Тавадян Л. А. — Реакционная способность третичного бутильного пероксильного радикала к алифатическим и циклическим эфирам 495

Неорганическая и аналитическая химия

Каров З. Г., Урусова Р. Х., Кяров А. А., Паян Ф. Г., Хочуев Ш. Ю. — Фазовое равновесие и некоторые свойства насыщенных растворов в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O при 30° 502

Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г. — Экстракционно-флуориметрическое определение микрограммовых количеств золота акрифлавином . . . 509

Органическая химия

Соломина Л. П., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А., Норавян О. С., Погосян А. В., Василян С. С., Цатинян А. С. — Синтез 6,7-диметокси-2-метил-4,4′-спиро/1′(3-R-амино-2-гидрокси)пропокси/циклогексан 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их биологическая активность 513

Пароникян Е. Г., Сираканян С. Н., Норавян А. С., Норавян О. С., Авакимян Д. А. — Синтез и биологическая активность 3-пиперазинозамещенных пирано/3,4-с/пиридинов 518

Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинян А. А. — Алкилирование и бензилирование ароматических углеводородов в присутствии оксидов железа 523

Геворкян А. А., Хизанцян Н. М., Петросян К. А., Саргсян М. С. — Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих 2Н-дигидропиранильную группировку 526

Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С., Довлатян В. В. — Аммонолиз и гидразинолиз эфиров триазиниламиномалоновых кислот 529

Арутюнян Р. С., Кауас Х., Хачатрян А. С., Нерсисян К. Л., Бабаханян А. В., Бейлерян Н. М. — Исследования в области ненасыщенных поверхностно активных четвертичных аммониевых соединений. X. Физико-химические свойства алкилоксикарбонилметил-(диметил)-(4-фенил-2,3-дихлор-2-бутенил)аммонийхлоридов 532

Письма в редакцию

Григорян Н. Ю., Хачатрян Р. А., Петровский П. В., Пиджикян М. Г. — Синтез 1,1,2-трис(дифенилфосфиноксидо)этана из дифенилфосфиноксида и 1,2-дихлорэтилена в условиях межфазного катализа 537

Гайбакян Д. С. — Развитие ТСХ в Армении за 50 лет 538

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Mantashian A. A., Martirosian V. H., Zaprossian A. V. — Regularities of Iron (III) Chloride Formation under the Action of the Chain Reaction of Methane Chlorination on Iron Oxides (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO) 489

Muradian M. V., Mardoyan V. A., Tatadian L. A. — The Reactivity of tert-Butyl Peroxyl Radical with Respect to Aliphatic and Cyclic Ethers . . 495

Inorganic and Analytical Chemistry

Karov Z. G., Urusova P. Kh., Kyarov A. A., Payan F. G., Khachaturov I. Yu. — The Phase Equilibrium and Some Properties of the Saturated Solutions in Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O System at 30°C 502

Mikaelian J. A., Khachatrian H. G. — Extraction-Fluorimetric Determination of Microgram Amounts of Gold by Acriflavine 509

Organic Chemistry

Solomina L. P., Pirjanov I. Sh., Markarian E. A., Noravian H. S., Poghosian A. V., Vassilian S. S., Tsatinian A. S. — Synthesis of 6,7-Dimethoxy-2-Methyl-4,4'-spiro[1'(3-Substituted-Amino-2-Hydroxy)Propoxy]-cyclohexane-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Biological Activity 513

Paronikian E. G., Syrakanian S. N., Noravian A. S., Noravian H. S., Avakimian D. A. — Synthesis and Biological Activity of 3-Pyperazino-Substituted Pyrano-[3,4-c]Pyridines 518

Gurvorkian A. A., Arakelian A. S., Janinian A. A. — Alkylation and Benzylation of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Iron Oxides . . . 523

Gurvorkian A. A., Khizanisian N. M., Petrossian K. H., Sargsian M. S. — Stiven's Rearrangement of Ammonium Salts Containing Dihydro-2H-Pyranyl Group 526

Hambartsoumian E. N., Hamazaspian G. S., Dovlatian V. V. — Aminolysis and Hydrazinolysis of Triazinylaminomalonates 529

Haroutyunian R. S., Kawass Kh., Khachatrian A. S., Nersissian K. A., Babakhanian A. V., Beylerian N. M. — Studies in the Field of Unsaturated Surfactans on the Basis of Ammonium Compounds. X. Physical and Chemical Properties of Alkyloxycarbonylmethyl(dimethyl)-(4-phenyl-2,3-dichloro-2-butenyl)Ammonium Chlorides 532

Letters of the Editor

Grigorian N. Yu., Khachatrian R. A., Petrovskiy P. V., Injikian M. H. — Synthesis of 1,2,2-tris(diphenylphosphinoxide)ethane from Diphenylphosphinoxide and 1,2-Dichlorethylene under Conditions of Interface Catalysis 537

Gaybakian D. S. — The Development of Thin-Layer Chromatography in Armenia During 50 Years 538

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 489—495 (1990 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+524.944.03+66.040.27

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИЕЙ ХЛОРИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН и А. В. ЗАПРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 VIII 1989

Изучены кинетические закономерности хлорирования оксидов железа методом воздействия цепной газофазной реакцией хлорирования метана в температурном интервале 673÷973 К. Установлено, что эффективность процесса обусловлена образованием в реакторе высоких концентраций активных частиц—свободных радикалов и атомов, способных восстанавливать и хлорировать оксиды железа.

Рис. 4, библ. ссылок 6.

Ранее была показана принципиальная возможность хлорирования оксида железа (III) в условиях воздействия цепной газофазной реакцией хлорирования метана [1]. Было показано, что в зависимости от содержания углеводорода и температуры может образовываться как ди-, так и трихлорид железа. При этом процесс протекает с высокими скоростями по сравнению с известными способами [2, 3]. Принципиально важным является также то, что образовавшиеся молекулы $FeCl_3$ при этих температурах сразу переходят в газовую фазу и выносятся потоком газов из зоны реакции. В результате такой транспортной реакции разрушается структура частиц исходного оксида, что также ускоряет его превращение. Перспективность данного подхода для обеспечения эффективного хлорирования оксида железа (III) приводит к необходимости подробно изучить кинетику и механизм этого процесса. Имеющиеся литературные данные говорят о том, что хлор способствует взаимному превращению оксидов в процессе их хлорирования [4]. Исходя из этого в данной работе изучались кинетика и закономерности хлорирования различных оксидов железа (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO).

Экспериментальная часть

Для проведения опытов применялась проточная установка с цилиндрическим реактором, описанная в работе [1]. Реактор ($d = 40$ *мм*, $l = 200$ *мм*) обогревался с помощью электропечи. Температура реактора поддерживалась постоянной при помощи температурного реле. Измерение температуры производилось с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая вводилась в зону реакции в кварцевом чехле. Газообразный хлор подавался в реактор из баллона, а природный газ (метан)—из газопровода. Скорости потоков и соотношения этих газов регулировались с помощью реометров. До

поступления в реактор газы предварительно смешивались в стеклянном смесителе.

Порошкообразные оксиды железа помещались в реактор в кварцевой лодочке. Порошок засыпался в лодочку так, чтобы навески имели бы одинаковую насыпную поверхность. Лодочка с порошком взвешивалась до и после опыта. Исходный порошкообразный Fe_2O_3 был марки «ч.д.а.» с размерами частиц $125 \div 100$ *мкм*. Другие оксиды—Fe_3O_4 и FeO—были получены путем восстановления Fe_2O_3 с дальнейшей сепарацией этих оксидов. На выходе из реактора устанавливалась ловушка для улавливания образующихся по ходу реакции хлоридов железа. Содержимое ловушки после опытов отмывалось и анализировалось трилонометрически на содержание трехвалентного железа по методике, описанной в работе [5]. Отходящие газы, содержащие продукты хлорирования метана, а также HCl проходили через ловушки, заполненные щелочными растворами.

Анализ газообразных продуктов реакции проводился на основании колебательно-вращательных спектров в инфракрасной области спектра $4200 \div 400$ $см^{-1}$, на приборе «ИКС-29». Для анализа применялась стандартная газовая кювета с окнами из KBr, через которую пропускалась газовая смесь, выходящая из реактора, в течение 3 *мин*.

Результаты и их обсуждение

В результате цепной газофазной реакции хлорирования метана могут образоваться радикалы типа $\cdot CH_3, \cdot CH_2Cl, \cdot CHC_2, \cdot CCl_3$ и атомы хлора. Для выбора наиболее оптимального соотношения между реагирующими газами, при котором обеспечивалась бы наибольшая эффективность процесса, была поставлена серия опытов при 973 К (продолжительность опыта 45 *мин*). Изменение соотношения хлор-метан осуществлялось за счет изменения скорости подачи метана при неизменном расходе хлора 0,20 *л/мин*. Как показали опыты, при увеличении скорости подачи метана, начиная с 0,01 *л/мин*, увеличивается извлечение железа до тех пор, пока соотношение хлор-метан не достигнет 10 : 1 (рис. 1). Степень извлечения железа при этом составляет 45%. Продукт представляет из себя безводный трихлорид железа, который легко улавливается из отходящих газов. При дальнейшем увеличении скорости подачи метана степень извлечения железа начинает понижаться до 25% при соотношении хлор : метан = 2,5 : 1. Начиная с соотношения хлор : метан = 3 : 1 в продуктах реакции наряду с $FeCl_3$ появляется $FeCl_2$. Выход последнего увеличивается с увеличением содержания метана в исходной газовой смеси.

Необходимо заметить, что при изменении соотношения хлор : метан общий расход газовой смеси меняется от 0,21 до 0,28 *л/мин*. В силу этого соответственно меняется время контакта (от 8,2 до 11 *с*), что, в свою очередь, может повлиять на степень извлечения железа. Однако, как показали эксперименты, при таком изменении времени контакта степень извлечения железа практически не меняется. В связи с этим дальнейшие опыты проводились при соотношении

хлор : метан = 10 : 1, т. к. специальными экспериментами было установлено, что это соотношение наиболее оптимально и при иных временах контакта.

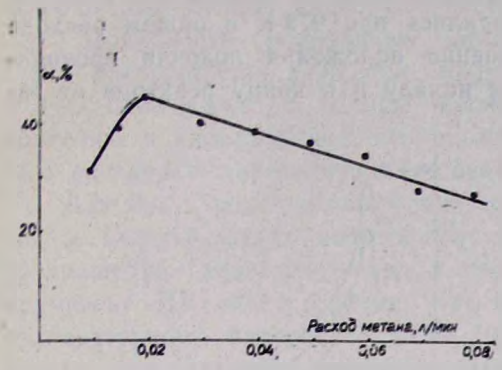


Рис. 1. Зависимость степени извлечения железа (α, %) от содержания метана в газовой смеси при $T = 973$ К, времени опыта 45 *мин*, расходе хлора 0,2 *л/мин*. для навески в 2 *г* Fe_2O_3.

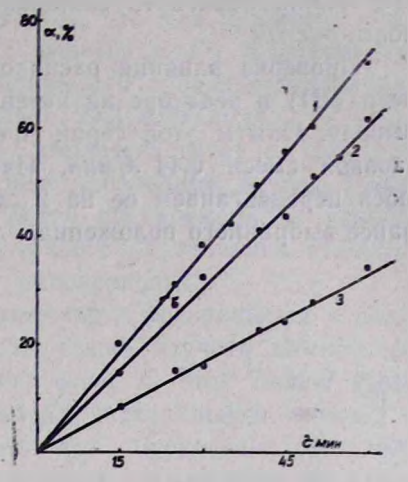


Рис. 2. Зависимость степени извлечения железа (α, %) от продолжительности опыта при $T = 973$ К, для навесок в 4 *г* оксидов железа: 1 — FeO, 2 — Fe_2O_3, 3 — Fe_3O_4.

По ходу развития цепного процесса, в зависимости от времени пребывания реагирующей газовой смеси в реакторе, изменяются концентрации различных радикалов и их распределение по длине реактора. Следовательно, изменяя время контакта, можно добиться такого распределения радикалов по сечению и длине реактора, чтобы их концентрация над поверхностью оксида железа была бы максимальной. При этом можно ожидать наибольших скоростей хлорирования оксида железа и выхода целевого продукта. Для установления этого были проведены следующие серии опытов.

Прежде всего, была изучена зависимость выхода продукта от продолжительности опыта. Для этого брались навески различных оксидов в 2 *г*, и при общем расходе газовой смеси 0,44 *л/мин* изучалась зависимость степени извлечения железа от продолжительности опыта (рис. 2). Эта зависимость оказалась линейной вплоть до 60 минуты опыта. При этом общая поверхность оксида железа на протяжении всего опыта оставалась практически неизменной. Исходя из этих результатов дальнейшие опыты проводились с постоянной навеской вещества в 2 *г* при продолжительности эксперимента 20 *мин*.

На рис. 3 приведена зависимость степени извлечения железа при хлорировании Fe_2O_3 смесью хлор-метан при 973, 923 и 723 К. Изменение времени контакта проводилось путем изменения скорости газового потока от 0,11 до 0,77 *л/мин*. Из рисунка видно, что с уменьшением времени контакта в определенном интервале степень извлечения меняется незначительно. Начиная с некоторого значения времени контакта (определенного для каждой температуры) происходит

резкое увеличение выхода продукта реакции—$FeCl_3$, и кривая его выхода при этом проходит через максимум. При дальнейшем уменьшении времени контакта наблюдается понижение выхода продукта, что можно объяснить смещением активной зоны реакции от поверхности оксида.

Проверка влияния расположения лодочки с навеской оксида железа (III) в реакторе на интенсивность процесса приводит к тому же выводу. Опыты этой серии проводились при 973 К и общем расходе газовой смеси 0,44 *л/мин*. Изменение положения лодочки проводилось передвиганием ее на 2 *см* к началу и к концу реактора от заранее выбранного положения.

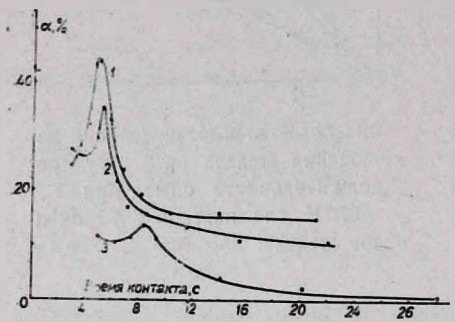


Рис. 3. Зависимость степени извлечения железа (α, %) от времени контакта для навески в 2 *г* Fe_2O_3 при T, К: 1 — 973, 2 — 923, 3 — 723.

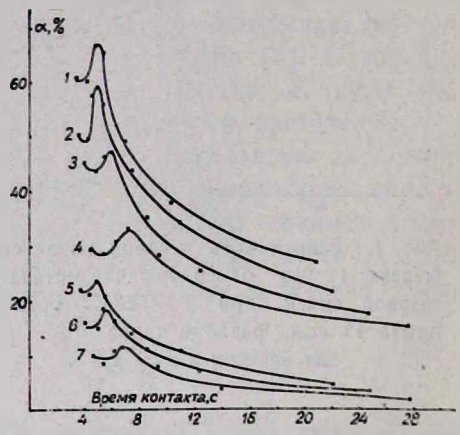


Рис. 4. Зависимость степени извлечения железа (α, %) от времени контакта для навесок в 2 *г* оксидов железа: для FeO при T, К: 1 — 973, 2 — 923, 3— 823 4 — 723; и для Fe_3O_4 при T, К: 5 — 923, 6 — 823, 7—723.

При перемещении лодочки к началу реактора степень извлечения железа за 20 *мин* опыта составила 39,5, а при перемещении к концу— 36%. При первоначальном положении лодочки с навеской степень извлечения составляла 42%. Таким образом, наблюдаемая закономерность согласуется с данными по влиянию времени контакта на хлорирование Fe_2O_3. Опыты, поставленные с другими оксидами железа—FeO и Fe_3O_4, показали, что наблюдается аналогичная картина хлорирования и в этих случаях (рис. 4).

Обработка данных температурной зависимости степени извлечения в координатах Аррениуса позволила оценить эффективные энергии активации процессов хлорирования различных оксидов железа. Для FeO $E_{эф} = 16{,}1$, для Fe_3O_4—21,1, а для Fe_2O_3—23,5 *кДж/моль*.

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что оксид железа (II) легче подвергается хлорированию. В этом случае фиксируется наибольший выход $FeCl_3$ (67% при 973 К и продолжительности опыта 20 *мин*) и наименьшая энергия активации (16,1 *кДж/моль*). Труднее других хлорируется Fe_3O_4, несмотря на то, что в этом случае энергия активации процесса меньше, чем для Fe_2O_3, и составляет 21,1 *кДж/моль*.

Вероятно, это обусловлено меньшим значением предэкспоненциального множителя эффективной константы скорости процесса. По-видимому, плохая хлорируемость Fe_3O_4 вызвана особенностями структуры этого оксида. Так, в работе [6] указывается, что для удаления каждого последующего атома кислорода из решетки Fe_3O_4 требуется все большая энергия. При этом интервал изменения прочности связи поверхностных атомов кислорода составляет 29,3 *кДж/моль*.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что Fe_2O_3 превращается в хлорид, минуя восстановленные формы Fe_3O_4 и FeO. Иначе говоря, оксиды подвергаются одновременному восстановлению и хлорированию без промежуточного образования стабильных оксидов с определенной степенью окисленности.

Для более полного понимания сопряженного превращения в газовой и твердой фазах необходимо было также изучить химическое превращение непосредственно в газовой фазе. С этой целью была применена ИК спектроскопия. Как показал спектральный анализ, в температурном интервале $773 \div 1023$ К при проведении холостых опытов (без навески вещества) газовая смесь, выходящая из реактора, содержит CCl_4, HCl, CO_2 и CO. Однако при введении в реактор лодочки с навеской оксида железа частоты поглощения CCl_4 и CO полностью исчезают. С течением времени, по мере расходования оксида железа и уменьшения его поверхности, появляется и начинает возрастать интенсивность полосы поглощения CCl_4, а спектр постепенно принимает свой первоначальный вид, как в опытах без оксида железа.

Исходя из того, что в процессе хлорирования оксида железа в газовой фазе не фиксируется CCl_4, была поставлена серия опытов для выявления возможности хлорирования оксида четыреххлористым углеродом. В качестве газа-носителя применялся гелий. Опыты показали, что при этом в хлорид превращается всего лишь 15% оксида за 60 *мин* опыта. Одновременно наблюдается образование большого количества сажи, по-видимому, образующейся в результате крекинга CCl_4. Высвобождающийся хлор, вероятно, осуществляет процесс хлорирования оксида, но, как видно, малоэффективно.

При понижении температуры до $723 \div 773$ К не наблюдается ни крекинга CCl_4, ни образования $FeCl_3$. При повышении температуры до 1173 К резко увеличивается сажевыделение, а анализ продуктов становится практически невозможным из-за сильного загрязнения сажей. На основании этих результатов можно сделать вывод, что при взаимодействии газофазной реакции хлорирования метана с оксидом железа не образуется CCl_4—продукта полного хлорирования метана. По-видимому, те компоненты газовой фазы, которые должны были образовывать CCl_4, вместо этого взаимодействуют с оксидом железа, направленно превращая его в $FeCl_3$. Эти результаты говорят в пользу радикально-цепного процесса сопряженного превращения системы CH_4—Cl_2—Fe_2O_3 с образованием безводного $FeCl_3$.

Таким образом, в условиях воздействия цепной газофазной реакцией хлорирования метана на различные оксиды железа удается эф-

эффективно осуществлять процесс одновременного восстановления и хлорирования железа с образованием безводного трихлорида железа. Возникающие при этом активные центры в твердой фазе, в свою очередь, могут взаимодействовать с газообразными метаном и хлором, интенсифицируя цепное превращение. Такое взаимодействие газовой и твердой фаз через образование активных центров в обеих фазах является причиной эффективного превращения.

ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO) ԵՎ ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՎ ԵՐԿԱԹԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են երկաթի օքսիդների քլորացման օրինաչափությունները մեթանի քլորացման շղթայական ռեակցիայի ներգործությամբ 673—973 Կ ջերմաստիճանային միջակայքում։ Հաստատվել է, որ պրոցեսի արդյունավետությունը պայմանավորված է ռեակտորում ակտիվ մասնիկների՝ ազատ ռադիկալների և ատոմների մեծ կոնցենտրացիայի առկայությամբ, որոնք ընդունակ են երկաթի օքսիդները վերականգնել և քլորացնել։

Կախված գազային խառնուրդի ռեակտորում գտնվելու դիրքից, փոխվում է ակտիվ զոնայի տեղը և հետևաբար ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիան, որով և պայմանավորված է ստացված արգասիքի՝ $FeCl_3$-ի ելքը։

Գազային ֆազում գազային փոխարկումներից առաջացած արգասիքների անալիզը արվել է ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ մեթոդով։

REGULARITIES OF IRON (III) CHLORIDE FORMATION UNDER THE ACTION OF THE CHAIN REACTION OF METHANE CHLORINATION ON IRON OXIDES (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO)

A. A. MANTASHIAN. V. H. MARTIROSSIAN and A. V. ZAPROSSIAN

The kinetic regularities of iron oxides chlorination under the action of the chain gas phase reaction of methane chlorination over 673—973 K temperature range have been studied. It has been shown that the efficiency of the process depends on the formation of active particles (free radicals and atoms) of high concentrations in the reaction vessel having the capacity to reduce as well as to chlorinate of iron oxides.

It has been found that the location of the active zone in the reaction vessel influencing on $FeCl_3$ yield, depends on the reaction time. The convertion of the compounds in the gas phase reaction has been watched by IR-spectroscopy method.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Манташян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. З., Вардересян Г. Ц.*—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 3.
2. *Спицын В. И., Гвоздева О. М.* — Хлорирование окислов и природных соединений. М., 1931.
3. *Фурман А. А.* — Неорганические хлориды. М., Химия, 1980, 416 с.

4. *Евдокимов В. И.* — ЖНХ, 1985, т. 30, № 6, с. 1507.
5. *Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А.* — Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, с. 423.
6. *Темкин М. И.* — Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 484.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 495—501 (1990 г.)

УДК 541.124+541.127

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛЬНОГО ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА К АЛИФАТИЧЕСКИМ И ЦИКЛИЧЕСКИМ ЭФИРАМ

М. В. МУСАЕЛЯН, В. А МАРДОЯН и Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 II 1990

Измерены константы скорости реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с рядом алифатических и циклических эфиров в жидкой фазе кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов. Установлено, что на реакционную способность пероксильного радикала по отношению к эфирам может влиять полярная природа переходного состояния, а в случае циклических эфиров—также величина напряженности циклов. Показано, что наличие второго атома кислорода в цикле или соседней карбонильной группе приводит к существенному снижению реакционной способности эфиров.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 16.

Исследование реакций эфиров с радикалами, в частности с пероксильными радикалами, важно как для выяснения механизмов сложных промышленно-важных реакций с участием эфиров, так и с точки зрения исследования реакционной способности. Имеющиеся немногочисленные литературные данные по константам скорости реакций пероксильных радикалов с эфирами получены в основном косвенным путем из кинетических закономерностей сложных реакций окислений эфиров или их соокисления с углеводородами [1—4]. В связи с этим точный анализ вопросов реакционной способности затруднен.

В данной работе прямым методом с применением кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов [5, 6] определены или оценены значения констант скорости реакций *трет*-бутилпероксильного радикала (RO_2) с рядом алифатических, циклических эфиров, диоксанов и диоксаланов (R_1H).

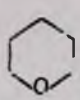
Экспериментальная часть

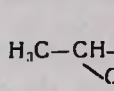
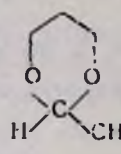
Кинетические закономерности взаимодействия третичного бутильного пероксильного радикала со следующими эфирами, диоксанами и диоксаланами изучены в среде гептана.

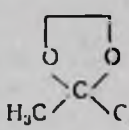
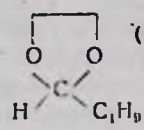
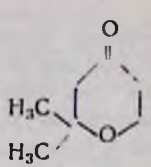
Гептан очищали методом, описанным в работе [7]. Эфиры очищали фракционной перегонкой с последующим пропусканием через колонку с активированным Al_2O_3. Диоксаны и диоксаланы очищали

вакуумной перегонкой над небольшим количеством КОН с последующим пропусканием через колонку с активированным Al_2O_3. В качестве источника радикалов RO_2 применялся *трет*-бутилгидропероксид с содержанием основного продукта свыше 97% [5, 6]. Реакции проводили в температурном интервале 219 ÷ 263 К. Расчеты констант скорости реакций проводили на «ЭВМ-ДЗ-28» с использованием стандартных программ обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, при котором стандартное отклонение от линии регрессии составляло не более 2% от значения константы скорости.

$H_9C_4-O-C_4H_9$ (1). $(CH_3)_3C-O-CH(CH_3)_2$ (2). $H_5C_2-C(=O)-OC_2H_5$ (3).


(4).

(5).

(6).

(7).


(8).

(9).

(10).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые реакции радикалов RO_2 с различными эфирами. На рис. 2 приведена зависимость логарифма констант скорости от обратных температур. Скорость взаимодействия радикалов RO_2 с изученными эфирами пропорциональна концентрациям компонентов реакции (рис. 3) и хорошо описывается уравнением второго порядка:

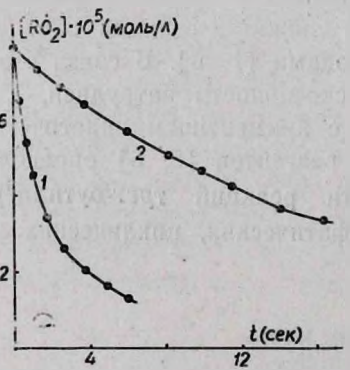


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия третичного бутильного пероксильного радикала с: 1) α,α-диметил-γ-окситетрагидропираном и 2) ди-*н*-бутиловым эфиром при $T = 241$ К. [ДнБЭ] = 3,08 *моль/л*, [α,α ДМ γ ОТ] = = 4,13 *моль/л*.

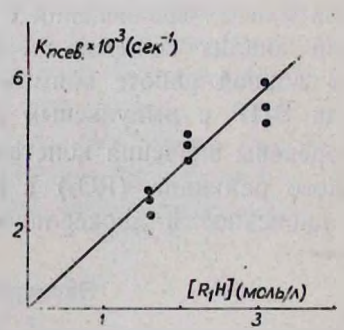


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с ди-*н*-бутиловым эфиром

$$-\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = K_{эфф}\cdot[RO_2^{\cdot}]\cdot[R_1H] \qquad (1)$$

Псевдопервый порядок кинетики изменения концентраций радикалов $RO_2^{\cdot}$ (рис. 1) обусловлен большим избытком эфира по отношению к радикалу $RO_2^{\cdot}$ в реакционной смеси: $[R_1H]/[RO_2^{\cdot}] \approx 10^4 \div 10^5$.

При взаимодействии радикалов $RO_2^{\cdot}$ с эфирами возможны следующие реакции:

$$RO_2^{\cdot} + R_1H \rightleftarrows RO_2H + \dot{R}_1 \qquad (2, 3)$$

$$\dot{R}_1 + O_2 \longrightarrow R_1O_2^{\cdot} \qquad (4)$$

$$R_1O_2^{\cdot} + R_1H \longrightarrow R_1O_2H + \dot{R}_1 \qquad (5)$$

$$R_1O_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{Молек. прод.} \qquad (6)$$

$$R_1O_2^{\cdot} + R_1O_2^{\cdot} \longrightarrow \text{Молек. прод.} \qquad (7)$$

$$R_1O_2^{\cdot} + RO_2H \longrightarrow R_1O_2H + RO_2^{\cdot} \qquad (8)$$

R_1H — молекула эфира.

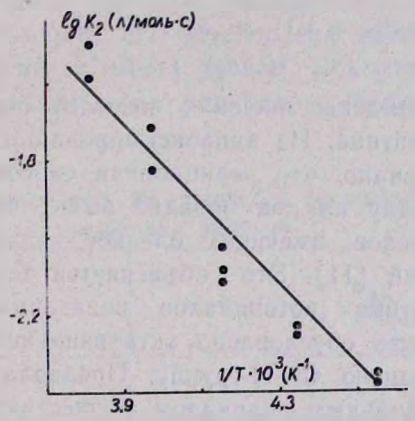


Рис. 3. Зависимость скорости реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с ди-*н*-бутиловым эфиром от концентрации ди-*н*-бутилового эфира. $T = 241$ К.

В данной схеме из стадий с участием алкильного радикала преобладает реакция (4), поскольку реализуется соотношение: $k_4\cdot[\dot{R}_1][O_2] \gg k_5[RO_2H][\dot{R}_1]$ вследствие того, что $k_4 \gg k_5$ [8] и $O_2 \approx$ $\approx [RO_2H] \approx 2\cdot10^{-3}$ *моль/л*. Реакция (5) не оказывает влияния на кинетику расходования радикалов $R_1O_2^{\cdot}$, поскольку образовавшийся радикал $\dot{R}_1$ по реакции (4) трансформируется в радикал $R_1O_2^{\cdot}$. Из параллельных реакций с участием $R_1O_2^{\cdot}$ преобладает реакция (6), поскольку $k_8[RO_2H] \ll k_6[RO_2^{\cdot}] \gg k_7[R_1O_2^{\cdot}]$. Реализация данного условия проверена при следующих значениях и соотношениях констант скоростей реакций и концентраций реагентов: $k_8 < 20$ [9], $k_6/k_8 \approx 10^4 \div$ $\div 10^5$, $k_6 \approx k_7$ [10], $[RO_2^{\cdot}] \approx 10^{-4} + 10^{-5}$ *моль/л*, $[RO_2H] \approx 10^{-3}$ *моль/л*

Из вышеизложенного следует, что кинетика расходования радикалов RO определяется реакциями (2) и (6), причем лимитирующей является реакция (2)—отрыв атома водорода от α-C-H связи эфира радикалом $R\dot{O}_2$, а реакции (4) и (6) приводят к превращению второй молекулы *трет*-бутилпероксильного радикала. Полученное из рассмотренной схемы реакций уравнение расходования RO_2 совпадает уравнением (1), где $K_{эфф} = 2k_2$.

Образующиеся в изучаемой системе пероксильные радикалы исследуемых эфиров не вносят заметного вклада в регистрируемый сигнал ЭПР пероксильного радикала вследствие их значительной активности в реакциях рекомбинации по стадиям (6) и (7).

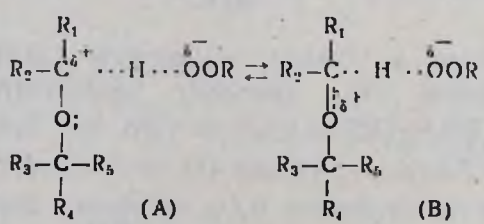
Согласно вышеприведенной схеме реакций с учетом отмеченного соотношения $W_4 \gg W_3$, стационарная концентрация $R_1\dot{O}_2$ равна

$$[R_1\dot{O}_2]_{ст.} = \frac{k_6[R\dot{O}_2] + k_8[RO_2H]}{2K_7} \times$$

$$\times \left\{ \left(1 + \frac{k4_7 W_2}{(k_6[R\dot{O}_2] + k_8[RO_2H])^2} \right)^{1/2} - 1 \right\}.$$

При значениях $W_2 \approx 10^{-5}$ *моль/л·с*, $[R\dot{O}_2] = 10^{-1}$ *моль/л*, $k_7 = 2 \cdot 10^7 \div 10^8$ *л/моль·с* [8], $[R_1\dot{O}_2]_{ст.} \cong 10^{-8} \div 10^{-9}$ *моль/л*.

В таблице приведены значения констант скорости k_2 изучаемой реакции в среде гептана. Из аппроксимированных значений констант скорости реакций видно, что реакционная способность эфиров к пероксильному радикалу на два порядка выше, чем реакционная способность углеводородов, имеющих близкое значение энергии разрываемых C—H связей [11]. Это объясняется тем, что эфиры имеют более низкие значения потенциалов ионизаций, чем углеводороды [12], что может быть обусловлено активизирующим влиянием атома кислорода на соседнюю C—H-группу. Предполагается, что отрыв атома водорода пероксильным радикалом осуществляется через диполярный переходный комплекс, который образуется за счет высокого значения сродства к электрону пероксильного радикала [12].



Такое предположение является общепринятым для реакций радикалов RO_2 с органическими соединениями [5, 13, 14]. Полярной природой переходного состояния можно объяснить сравнительно высокие значения полученных констант скорости, причем в данном случае значительную роль играет структура (B), поскольку неподеленная пара электронов атома кислорода способствует стабилизации δ+ за-

ряда, образованного в структуре (А). В пользу значительной роли неподеленных пар электронов атома кислорода говорит тот факт, что сложные эфиры обладают значительно более низкой реакционной способностью к пероксильным радикалам, чем простые эфиры (табл.). Это связано с тем, что вследствие сопряжения неподеленных пар электронов атома кислорода с карбонильной группой ослабляются электронодонорные свойства первого. Однако при нахождении карбонильной группы в γ—положении шестичленного цикла α—С—Н-связь эфирной группы проявляет более высокую реакционую способность что, по-видимому, связано с проявлением мультидипольного эффекта [15]. Полярная карбонильная группа способствует электростатическому взаимодействию с пероксильным радикалом в переходном состоянии. Аномально низкие значения аррениусовских параметров измеренных констант скорости (табл.), по-видимому, связаны с тем, что структура (В) является более стабильной, чем это присуще активированному комплексу, и её образование сопровождается значительными потерями энтропии реакционной системы. Несмотря на значительное влияние неподеленных пар электронов атома кислорода молекулы эфира на реакцию радикального отрыва, в некоторых случаях значительную роль может играть также энергия разрываемой С—Н-связи. Сравнительно высокая реакционная способность эфира (2) по сравнению с эфиром (1) обусловлена наличием разрываемой С—Н-связи у третичного атома углерода. В случае реакций циклических эфиров с пероксильным радикалом (табл.) также большое

Таблица

Кинетические параметры реакции третичного бутильного пероксильного радикала с эфирами

Эфир	$\lg A_0$	$E_{акт}$, *кДж/моль*	$K_2 \cdot 10^3$, *л/моль·с*	
			241 К	303 К
н-Дибутиловый эфир	2,67 ± 0,43	21,41 ± 1,96	8,4	91,7
трет-Бутилпропиловый эфир	2,38 ± 0,61	20,15 ± 3,05	8,55	78,9
Этилацетат*	—	—	$<10^{-1}$	—
Тетрагидропиран	2,50 ± 0,22	20,69 ± 1,05	9,32	83,7
Тетрагидрофуран	1,48 ± 0,10	17,77 ± 3,80	4,0	25,7
Окись пропилена*	—	—	$<2 \cdot 10^{-1}$	—
2-Метил-, 2-этил-, 1,3-диоксалан*	—	—	$<10^{-1}$	—
2-Бутил-, 1,3-диоксалан*	—	—	$<10^{-1}$	—
2-Метил-, 1,3-диоксалан*	—	—	$<10^{-1}$	—
α,α-Диметил, γ-окситетрагидропиран	2,08 ± 0,26	16,97 ± 1,21	2,6	140

* Приведены значения оцененных верхних пределов констант скорости K_2.

значение имеет энергия разрываемой С—Н-связи, находящейся в тесной зависимости от размера цикла. Различие в реакционной способности изученного ряда циклических эфиров объясняется с помощью концепции «I напряжений» Брауна [16]. В процессе отрыва атома

водорода пероксильным радикалом происходит перегибридизация атома углерода кольца из SP^3 в SP^2 состояние. Для трех- и шестичленных циклических эфиров этот процесс сопровождается увеличением энергии напряженности циклов, причем этот процесс более весомо проявляется для трехчленного цикла, что обусловливает его относительную пассивность в реакции с RO_2 радикалом. Для пятичленного же цикла переход из SP^3 в SP^2 состояние сопровождается уменьшением числа невыгодных заслоненных конформаций, что способствует увеличению реакционной способности. Этим объясняется более высокая реакционная способность пятичленного циклического эфира по сравнению с его шестичленным аналогом. Следует отметить, что в данном случае эффект «I напряжений» играет более существенную роль, чем возможное увеличение сравнительной реакционной способности шестичленного цикла, связанное с большей электронодонорностью эфирной группы, и соответственно более низким значением потенциала ионизации молекулы [12].

Пассивность исследованных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксаланов по отношению к *трет*-бутилпероксильному радикалу по-видимому, связана со взаимонейтрализацией электронодонорных свойств неподеленных пар атомов кислорода за счет их взаимного сопряжения. Не исключается также возможность отрицательного воздействия на константу скорости реакции мультидипольного взаимодействия [15] между молекулами диоксана или диоксолана и пероксильного радикала в процессе реакции. Существенно высокие значения констант скорости для ряда диоксанов, полученные в работе [1], являются, по-видимому, результатом активности не самих диоксанов, а соответствующих им пероксильных радикалов.

Таким образом, в реакционной способности пероксильного радикала по отношению к эфирам в реакции отрыва атома водорода важную роль может играть полярная природа переходного состояния, стимулированная наличием донорной эфирной группы. В случае циклических эфиров, кроме этого, значительную роль играет величина энергии напряженности циклов, изменение которой связано с перегибридизацией атома углерода кольца. Показано, что наличие второго атома кислорода в цикле или соседней карбонильной группе приводит к существенному снижению реакционной способности эфиров.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԱՅԻՆ ՊԵՌՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԵՎ ՑԻԿԼԻԿ ԷԹԵՐՆԵՐԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ

Մ. Վ. ՄՈՒՍԱՑԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Նլանյութերի իմպուլսային ներարկմամբ կինետիկ էՊՌ եղանակով չափվել են երրորդային բուտիլպեռօքսիդային ռադիկալի մի շարք ալիֆատիկ և ցիկլիկ էթերների հետ փոխազդեցության արագության հաստատունները 219÷263 K ջերմաստիճանային տիրույթում հեղուկ ֆազում։ Բացահայտված է, որ պեռօքսիդային ռադիկալի էթերների նկատմամբ ռեակցիոնունակության վրա զգալիորեն ազդում է անցումային վիճակի բևեռային բնույթը։

Յիկլիկ եթերների համար կարևոր դեր է խաղում նաև ցիկլի լարվածության մեծությունը, որի փոփոխությունը կապված է օղակի ածխածնի ատոմի վերահիբրիդացումից։ Յուց է տված, որ բթվածնի երկրորդ ատոմի առկայությունը ցիկլում կամ կարբոնիլ խմբի հարևանությամբ բերում է եթերների ռեակցիոնունակության զգալի նվազման։

THE REACTIVITY OF TERT-BUTYL PEROXYL RADICAL WITH RESPECT TO ALIPHATIC AND CYCLIC ETHERS

M. V. MUSAELIAN. V. A. MARDOYAN and L. A. TAVADIAN

The rate constants of the reaction of tert-butyl peroxyl radical with the series of aliphatic and cyclic ethers in liquid phase by the kinetic ESR method by puls introduction of reagents have been determined in temperature interval 219÷263 K. It has been found that the polar nature of the transient as well as the ring strain influence on the radical reactivity. It has been shown that the presence of the second oxygen atom carbonyl group, next to the previous, results in the essential decrease of the ethers' reactivity.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агишева С. А., Александров А. Л., Мартемьянов В. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л.* — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 5, с. 742.
2. *Кучер Р. В., Тимохин В. И., Кравчук Н. А.* — ДАН СССР, 1987, т. 294, № 6, с. 1411.
3. *Howard J. A., Ingold K. U.* — Canad J. Chem., 1969, v. 47, 3809.
4. *Howard J. A., Jngold K. U.* — Canad J. Chem.. 1970, v. 48, p. 873.
5. *Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б.* — Хим. физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
6. *Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б.* — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1143.
7. *Гордон А., Форд Р.* — Спутник химика. М., Мир, 1976, 542 с.
8. *Howard J. A.* — Adv. Free Radical Chem., 1972, v. 4, 173p.
9. *Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 473.
10. *Денисов Е. Т.* — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с. 711.
11. *Howard J. A.* — Isr. J. Chem.. 1983, v. 24. p. 33.
12. *Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л.* — Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд. АН СССР, 1962, 206 с.
13. *Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 36.
14. *Мусаелян М. В., Мардоян В. А., Тавадян Л. А.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 75.
15. *Денисов Е. Т.* — Усп. хим., 1985, т. 54, вып. 9, с. 1466.
16. *Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е.* — Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., Химия, 1987, 232 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 502—508 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.31:546.786'33:546.264'33:532.773

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O ПРИ 30°

З. Г. КАРОВ, Р. Х. УРУСОВА, А. А. КЯРОВ, Ф. Г. ПАЯН и И. Ю. ХОЧУЕВ

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
Ереванский государственный университет

Поступило 3 IV 1989

Изучена растворимость в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O при 30°. Показано, что в системе не образуются химические соединения и твердые растворы, но при увеличении содержания вольфрамата натрия в насыщенном растворе карбоната натрия происходит дегидратация декагидрата карбоната натрия с превращением в β—$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$. Определены плотность, динамическая вязкость и удельная электропроводность насыщенных растворов системы, рассчитаны изотермы мольного объема, кинематической вязкости, ионной силы, эквивалентной и приведенной электропроводности, а также кажущегося мольного объема суммы солей в растворах. Отмечается четко выраженная корреляция в изменениях этих свойств и растворимости в системе.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 3.

В связи с необходимостью создания прочной научной основы технологии регенерации соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации в последнее время все больший практический интерес проявляется к исследованию политермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O.

Пиллотон и Кроули [1] впервые изучили низкотемпературную область (от 20° до —8°) политермы растворимости и плотность насыщенных растворов в этой системе. На основе результатов этих исследований Пиллотон предложил способ извлечения соды из растворов, содержащих вольфрамат, молибдат и другие соли натрия.

С целью выявления ранее не известных и потому нереализованных возможностей значительного повышения эффективности известных способов и разработки новых способов извлечения соды из растворов нами проводится исследование политермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O в широких интервалах состава и температуры (от —8° до 110°). Изучены изотермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системе при 25, 40, 75 и 100° [2, 3], в результате чего выявлена пограничная (эвтоническая) кривая вторичной кристаллизации кристаллогидратов карбоната и молибдата натрия. Однако для установления границ областей кристаллизаций кристаллогидратов карбоната натрия в системе необходимо изучить фазовое равновесие в этой системе при других температурах, в особенно важных для практики пределах 5—35°, в частности при 30°.

Экспериментальная часть

Для исследования системы в качестве исходных веществ брались дважды перекристаллизованные карбонат и вольфрамат натрия марки «х.ч.» и дважды дистиллированная вода. Исследование растворимости в системе, анализ жидкой фазы и «остатков», определение свойств насыщенных растворов и состава твердых фаз системы проводились по методике [2, 3]. Полное равновесие в системе достигалось в зависимости от состава через 8—26 *ч* непрерывного перемешивания растворов с осадками.

Результаты исследования растворимости в системе, представленные в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что в этой эвтонического типа системе происходят частичная дегидратация декагидрата карбоната натрия и его превращение в β—$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ при увеличении содержания вольфрамата натрия в насыщенном растворе карбоната натрия до 10,25 и более масс. % Na_2WO_4

Таблица 1

Растворимость в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O при 25°

Номер точки	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав „остатка", масс. %		Твердая фаза
	Na_2CO_3	Na_2WO_4	Na_2CO_3	Na_2WO_4	
1	28,44	—	36,2	—	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
2	27,42	3,18	32,42	1,53	то же
3	27,09	4,22	33,23	1,85	»
4	26,80	5,09	36,07	0,36	»
5	26,22	7,13	30,70	4,12	»
6	25,76	7,87	32,37	3,15	»
7	25,38	9,39	34,50	2,02	»
8	25,20	10,25	34,44	4,47	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + \beta$-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$
9	24,54	11,63	37,64	4,46	β-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$
10	23,66	13,49	40,45	3,20	то же
11	23,23	14,31	39,00	4,26	»
12	22,84	15,16	37,75	5,31	»
13	22,14	17,25	37,45	11,21	β-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$
14	21,99	17,38	31,21	21,78	то же
15	21,84	17,51	14,66	55,57	»
16	18,79	21,06	3,43	76,68	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$
17	17,47	22,70	2,40	79,29	»
18	13,95	26,68	3,71	72,05	»
19	8,58	32,89	1,25	80,16	»
20	5,08	37,00	0,62	82,79	»
21	—	42,88	—	82,35	

В соответствии с числом образующихся в системе твердых фаз ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, β—$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) изотерма растворимости (рис. 1) делится переходной точкой (Р) и эвтонической

Академия наук Армянской ССР
Отдел научной библиотеки

точкой (E) на три ветви (AP, PE и EB), представляющие слабо отрицательные кривые, очень мало отклоняющиеся (особенно ветви AP и EB) от прямых линий.

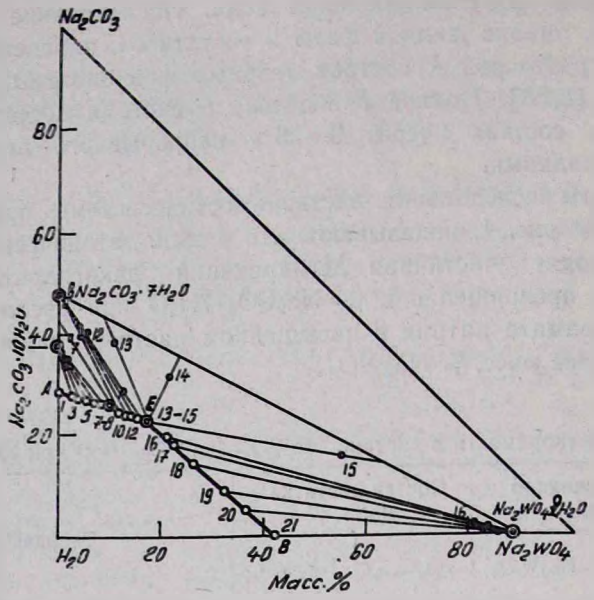


Рис. 1. Изотерма (30°) растворимости в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O.

Положение переходной точки P (25, 20 масс. % Na_2CO_3 и 10,25 масс. % Na_2WO_4) на изотерме растворимости системы определено по результатам химического анализа жидкой фазы и «остатка» одного состава системы и по точке пересечения ветвей AP и PE изотермы растворимости, подтверждено микрофотографическим исследованием структуры твердых фаз (ромбические кристаллы β—$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ и моноклинные—$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). В эвтонике (21,99 масс. % Na_2CO_3 и 17,38 масс. % Na_2WO_4) не происходит ликвации твердых фаз по плотности, как это наблюдалось при 25° [2]. Положение эвтонической точки на изотерме растворимости (более близкое расположение к Na_2CO_3) показывает, что карбонат натрия обладает значительно большим высаливающим действием, чем вольфрамат натрия. Это можно объяснить тем, что CO_3^{2-}, обладая большей, чем ионы WO_4^{2-}, склонностью к гидратации, значительно более прочно связываются с молекулами воды ближайшего окружения, поэтому внедрение их в насыщенный раствор вольфрамата натрия приводит к усилению взаимодействия между ионами Na^+ и WO_4^{2-} вследствие возникающего дефицита молекул воды ближайшего окружения и, следовательно, к уменьшению растворимости Na_2WO_4. С другой стороны, присутствие ионов WO_4^{2-}, их конкурирующее влияние, в свою очередь, приводят к уменьшению устойчивости гидратированных ионов CO_3^{2-}.

Вследствие этого, в присутствии 10,25 и более масс. % Na_2WO_4 в насыщенном растворе системы при 30° твердая фаза $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ становится неустойчивой и переходит в менее гидратированный

β—$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, тогда как в отсутствие Na_2WO_4 в чистом насыщенном водном растворе карбоната натрия такое превращение происходит только при 35,2°.

Экспериментально определены плотность ($\rho_э$), динамическая вязкость (η) и удельная электропроводность ($\varkappa$) насыщенных растворов системы. На основе полученных при этом данных рассчитаны мольный объем ($V_э$), кинематическая вязкость (γ), ионная сила (I), эквивалентная (λ) и приведенная ($\lambda\eta$) электропроводность растворов и кажущийся мольный объем суммы солей ($V_{\Sigma c.э}$) в этих растворах. Кроме того, для определения характера и степени взаимодействия солевых компонентов в насыщенных растворах системы нами рассчитаны путем аддитивного сложения соответствующих парциальных величин плотность ($\rho_р$), мольный объем ($V_р$) растворов и кажущийся мольный объем суммы солей ($V_{\Sigma c.р}$) в этих растворах (табл. 2, рис. 2). Как показывают эти данные, все перечисленные свойства насыщенных растворов системы вполне закономерно отражают характер взаимодействия компонентов в системе, установленной методом растворимости.

Более симбатно с растворимостью в системе изменяются плотность и мольный объем насыщенных растворов. Величина этих свойств увеличивается последовательно по мере увеличения содержания Na_2WO_4 в насыщенных растворах. В области кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ эти свойства не отклоняются от аддитивности. Это указывает на то, что структура исходного насыщенного раствора Na_2CO_3 не изменяется заметно при увеличении в нем содержания Na_2WO_4 до переходной точки. За переходной точкой экспериментальные изотермы плотности ($\rho_э$), мольного объема ($V_э$) и кажущегося мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma c.э}$) значительно отклоняются от рассчитанных по правилу смещения соответствующих изотерм этих свойств ($\rho_р$, $V_р$ и $V_{\Sigma c.р}$). Наибольшее отклонение (0,65%) этих свойств от аддитивности достигается в эвтоническом растворе. Такое значительное (отрицательное для плотности и положительное для мольного объема) отклонение этих свойств от аддитивности можно объяснить сильным взаимно-разрыхляющим действием Na_2CO_3 и Na_2WO_4 на структуру их насыщенных растворов. Наиболее плотной структурой обладает насыщенный раствор Na_2CO_3, что подтверждается значительно большим значением вязкости этого раствора (6,66 $н \cdot с/м^2$), чем вязкость насыщенного раствора Na_2WO_4 (2,8 $н \cdot с/м^2$). Также сильно различается ионная сила этих растворов.

Вязкость и приведенная электропроводность изменяются в соответствии с изменением ионной силы растворов. Изотермы этих свойств однотипны. Противоположно этим свойствам изменяются удельная и приведенная электропроводность, на характер изменения которых доминирующее влияние оказывает вязкость растворов. После исправления на вязкость изотерма (приведенной) электропроводности становится аналогичной изотерме ионной силы.

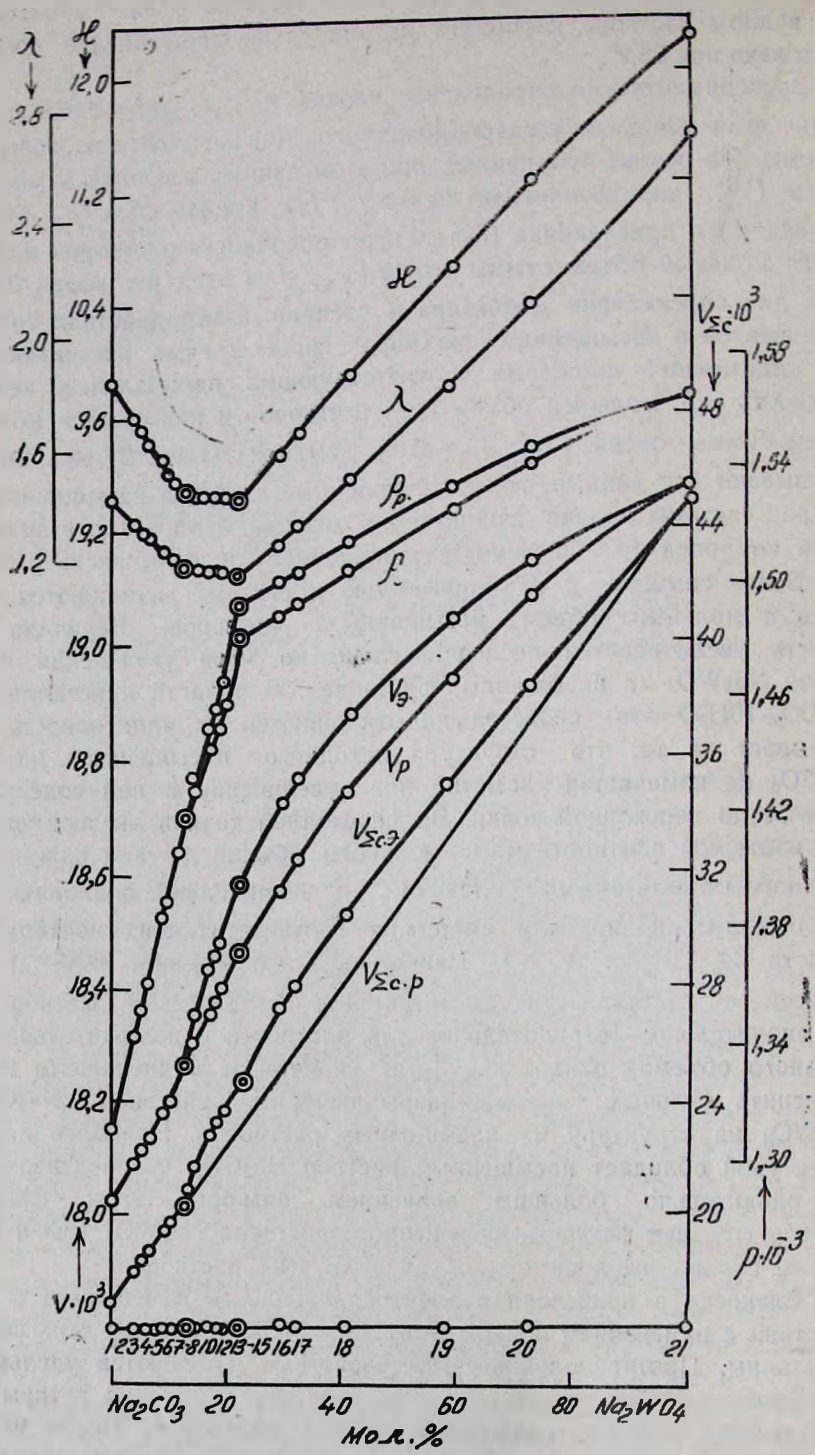


Рис. 2. Изотермы (30°) плотности ($\rho_э$ и $\rho_р$), мольного объема ($V_э$ и $V_р$), удельной ($\varkappa$) и эквивалентной (λ) электропроводности насыщенных растворов и кажущегося мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma c.э}$ и $V_{\Sigma c.р}$), в этих растворах системы Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O.

Таблица 2

Свойства насыщенных растворов в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O при 30°

Номер точки	Состав солевой массы раствора, мол. %		Свойства										
	Na_2CO_3	Na_2WO_4	$\rho_э \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$\rho_р \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$V_э \cdot 10^3$, м³/кмоль	$V_р \cdot 10^3$, м³/кмоль	$V_{э.э} \cdot 10^3$, м³/кмоль	$\eta \cdot 10^3$, н·с/м²	$\gamma \cdot 10^4$, м²/с	$\varkappa$, $ом^{-1} \cdot м^{-1}$	$\lambda_э$, $ом^{-1} \cdot м^2$ / кг-экв	$\lambda\eta \cdot 10^3$, $ом^{-1} \cdot н \cdot с$ / кг-экв	J
1	100,0	—	1,3088	1,308	18,018	18,018	16,895	6,66	5,09	9,86	1,404	9,35	10,536
2	95,98	4,02	1,3414	1,3412	18,087	18 089	17,978	7,13	5,32	9,58	1,325	9·45	10·846
3	94,68	5.32	1,3524	1,3522	19,111	18,114	18,345	7,27	5,38	9,51	1,302	9,47	10,953
4	93·59	6.41	1,3614	1,3612	18,133	18,134	18,676	7,46	5,48	9,44	1,283	9,52	11,035
5	91,07	8,93	1,3849	1,38 8	18.182	18,184	19,384	7,75	5.60	9.30	1·236	9,58	11,286
6	90,07	9.93	1,3899	1,389	18,197	18,202	19,597	7,88	5,67	9,24	1,232	9,62	11,251
7	88,23	11,77	1,4082	1,4084	18,245	18,241	20,255	8,11	5,76	9,14	1,196	9,66	11,466
8	87,21	12,79	1,4199	1.4205	18,266	18,263	20,522	8,22	5,79	9,11	1,177	9,67	11,614
9	85,40	14,60	1,4289	1,4326	18,348	18,300	21,669	8 41	5,89	9,06	1,169	9.83	11,622
10	82,94	17,06	1,4436	1,4501	18,434	18,351	22,837	8,64	5,99	9,04	1,163	10,05	11,656
11	81,82	18,18	1,4510	1,4572	18,452	18,374	23,089	8,71	6,00	9·03	1,162	10,15	11,681
12	80,68	19.32	1,4595	1,4656	18,475	18,399	23,384	8,83	6,05	9,03	1,158	10,25	11,695
13	78,06	21,94	1,4818	1,4915	18,581	18,460	24,703	9,20	6,21	9,02	1,137	10,46	11,896
14	77,82	22,18	1,4816	1,4926	18,583	18,463	24,752	9,22	6,22	9,01	1,140	10,51	11,851
15	77,57	22,43	1,4818	1,4908	18,580	18,467	24,733	9,21	6,22	9,01	1,144	10,53	11,800
16	71,21	28,79	1,4890	1,5008	18,719	18,572	27,098	8,01	5,38	9,34	1,260	10,09	11,121
17	66,09	31,91	1,4953	1,5052	18,769	18,622	28,026	7,41	4,956	9·48	1,309	9,70	10,860
18	59,18	40,82	1,5058	1,5166	18,877	18,743	30,434	6,05	4,018	9,91	1,479	8,95	10,048
19	41,97	58,03	1,5260	1,5340	18,040	18,940	34,968	4,48	2,936	10,62	1,804	8,08	8,830
20	27,57	72,43	1,5419	1,5469	19,138	19,076	38,434	3,71	2,426	11,22	2,093	7,76	8,042
21	—	100,0	1,5641	1,5641	19,277	19.277	44,984	2.83	1,829	12,23	2,679	7,66	6,842

$Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՖԱԶԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՀԱԳԵՑԱԾ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 30° ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Զ. Գ. ԿԱՐՈՎ, Ռ. Խ. ՈՒՐՈՒՍՈՎԱ, Ա. Ա. ԿՅԱՐՈՎ, Ֆ. Գ. ՓԱՅԱՆ և Ի. Յու. ԽՈՉՈՒԻԵՎ

Իզոթերմիկ հագեցման եղանակով առաջին անգամ ուսումնասիրված է լուծելիությունը նատրիումի վոլֆրամատ—նատրիումի կարբոնատ—ջուր համակարգում 30° ջերմաստիճանային պայմաններում։ Յույց է տրված, որ համակարգում չեն առաջանում քիմիական միացություններ ու պինդ լուծույթներ, իսկ նատրիումի կարբոնատի հագեցած լուծույթում նատրիումի վոլֆրամատի քանակի ավելացումը բերում է նատրիումի կարբոնատի դեկահիդրատի դեհիդրատացման։ Համակարգի պինդ ֆազերն են հանդիսանում՝ $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; β-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ և $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$։

Որոշված են սիստեմի հագեցած լուծույթների խտությունը, դինամիկական մածուցիկությունը և տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը։ Ստացված տվյալների հիման վրա հաշվված են լուծույթների մոլյար ծավալների իզոթերմները, կինետիկական մածուցիկությունը, իոնական ուժերը, էկվիվալենտ և բերված էլեկտրահաղորդականությունները, ինչպես նաև լուծույթներում աղերի թվացող գոմարային մոլային ծավալները։ Նշված է համակարգի լուծույթների ու լուծելիության հատկությունների փոփոխությունների պարզ արտահայտված կորելյացիան։

THE PHASE EQUILIBRIUM AND SOME PROPERTIES OF THE SATURATED SOLUTIONS IN $Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O$ SYSTEM AT 30°

Z. G. KAROV, R. Kh. URUSOVA, A. A. KYAROV, F. G. PAYAN and I. Yu. KHOCHUYEV

The solubility in $Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O$ system at 30° has been studied. It has been shown that neither the chemical compounds nor solid solutions form in the system, but on the increase of Na_2WO_4 content in the saturated solution of sodium carbonate the dehydration of $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ takes place resulting in the formation of β-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ density, characteristic viscosity and specific electroconductivity of the saturated solution of the system have been determined, and the calculations of isotherms of the mole volums as well as those of kinematic viscosity of ion power, of equivalent and reduced electroconductivity and of seemed mole volume of the salts assemblage have been carried out. The clear correlation of the changes of those properties and the solubility in the system has been observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pilloton R. L., Crawley G. E.* — J. Electrochem. Soc.. 1960, v. 107, № 7, p. 122.
2. *Каров З. Г., Семенова С. Б., Чеужева Т. Н.* — Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1971, вып. I, с. 178.
3. *Каров З. Г., Кяров А. А., Шаков З. М., Жилова С. Б.* — Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1983, с. 94.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 509—512 (1990 г.)

УДК 543.426+546.59+547.835

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА АКРИФЛАВИНОМ

Лж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 X 1989

Для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота предложен основный краситель акрифлавин в сернокислой среде. Оптимальные условия экстракции бромоаурата акрифлавина: pH 2,0—4,0 по серной кислоте, концентрация бромида калия $0{,}3\cdot10^{-5}$—$1{,}8\cdot10^{-4}$ *моль/л, концентрация акрифлавина* $(1{,}1$—$1{,}7)\cdot10^{-4}$ *моль/л. Предел обнаружения 0,05 мкг золота в 5 мл водной фазы.*

Разработана экстракционно-флуориметрическая методика определения микроколичеств золота в производственных растворах.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 4.

Для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота нами ранее были применены родаминовые и акридиновые красители в солянокислой среде [1—3], а также акридиновый желтый в сернокислой среде [4]. Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия бромоаурат-ионов с акрифлавином в бромидно-сернокислой среде и имеет целью разработку методики экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота в золотосодержащих производственных растворах.

Экспериментальная часть

Стандартные растворы золота (III), бромида калия и акрифлавина готовили как описано в [3]. Равновесные значения pH водных фаз контролировали pH-метром—милливольтметром «pH-121». Спектры возбуждения и флуоресценции органических экстрактов регистрировали и интенсивность флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре «MPF-43» фирмы «Перкин-Эльмер».

Максимумы на спектрах поглощения и флуоресценции бутилацетатных экстрактов бромаурата акрифлавина и простой соли красителя наблюдаются при 465 и 490 *нм*, соответственно (рис. 1).

С целью выбора наиболее подходящего экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Оказалось, что наиболее высокие значения относительной дифференциальной интенсивности флуоресценции ($\Delta J/J_0$) обеспечивает бутилацетат, который практически не экстрагирует простую соль красителя, что обусловливает минимальные значения фоновой флуоресценции.

Флуоресценцию экстрактов возбуждали монохроматическим световым потоком от ксеноновой лампы мощностью 150 *Вт*, а интенсивность флуоресценции измеряли при 490 *нм* ($\lambda_{возб}$ =465 *нм*). Максимальной и практически постоянной интенсивностью флуоресценции

обладают экстракты, полученные из водных растворов с pH 2,0—4,0 (рис. 2). Дальнейшие измерения проводились при pH 2,0 по серной кислоте. Для обеспечения максимальных значений интенсивности флуоресценции необходимо создать в растворе концентрацию бромида калия и акрифлавина $0{,}3 \cdot 10^{-5}$—$1{,}8 \cdot 10^{-4}$ и $(1{,}1—1{,}7) \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, соответственно, в конечном объеме водной фазы.

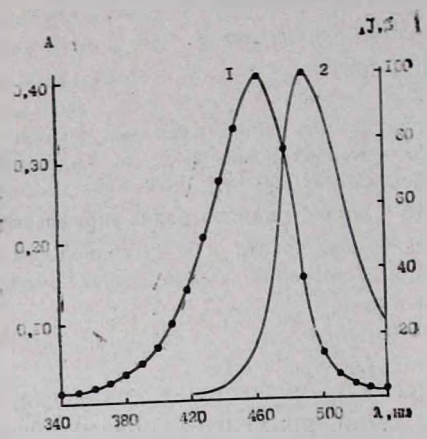


Рис. 1. Спектры возбуждения (1) и флуоресценции (2) бутилацетатных экстрактов ионного ассоциата бромоаурата акрифлавина:
$C_{Au} = 3{,}0 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*; $C_{АФ} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; $C_{Br^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; $l = 1{,}0$ *см*; pH 2,0 по серной кислоте.

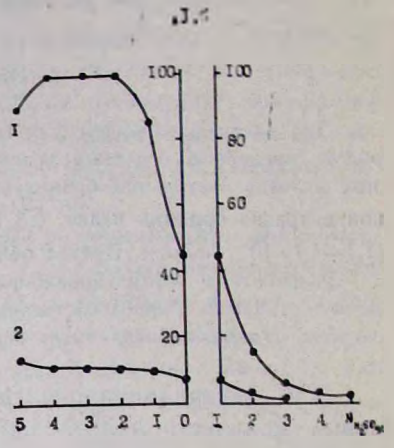


Рис. 2 Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов бромоаурата акрифлавина (1) и „холостых" экстрактов (2) от кислотности водной фазы:
$C_{Au} = 3{,}0 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*; $C_{АФ} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; $C_{Br^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*.

В установленных оптимальных для экстракции условиях при равных объемах водной и органической фаз степень извлечения бромоаурата акрифлавина составляет 92,3%. Интенсивность флуоресценции экстрактов неизменна в течение 24 *ч*. Для стабилизации экстрактов к ним добавляли 1 *мл* ацетона. Образующийся ионный ассоциат бромоаурата акрифлавина практически количественно извлекается в органичесую фазу при однократной экстракции в течение 1 *мин*. Градуировочный график линеен в интервале концентраций золота (III) 0,03—1,8 *мкг/мл* в конечном объеме водной фазы. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 s-критерию, составляет 0,005 *мкг/мл*.

Экстракция может быть проведена из водной фазы объемом 15 *мл*, что позволяет провести троекратное концентрирование и снизить соответственно предел обнаружения.

Установлено, что определение золота в количестве 3,0 *мкг* в 5 *мл* водной фазы может быть проведено в присутствии миллиграммовых количеств кобальта, магния, марганца (II), кальция, алюминия, никеля, меди, родия и хлорид-ионов. Определению мешают таллий (III), палладий (II), платина (IV), сурьма (V).

На основании полученных результатов разработана методика экстракционно-флуориметрического определения золота в золотосо-

держащих производственных растворах Ереванской ювелирной фабрики.

Выполнение определения

Аликвотный объем анализируемого производственного раствора, содержащего золото — (2,5—5,0 *мл*), переносят в колбу Эрленмейера, добавляют 10—15 *мл* смеси 10% растворов серной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. Колбу переносят на электроплитку и раствор упаривают до объема 1—2 *мл*, время от времени перемешивая. Далее проводят денитрацию дистиллированной водой или раствором серной кислоты с pH 2,0. Снова упаривают до объема примерно 5 *мл*, повторяя эту операцию 3—4 раза. К полученному раствору объемом 5 *мл* добавляют 20—30 *мл* горячей дистиллированной воды, отфильтровывают, остаток на фильтре промывают горячей дистиллированной водой, собирают фильтрат и доводят его объем до 100 *мл* в мерной колбе раствором серной кислоты с pH 2,0. Отбирают аликвотную часть этого раствора (2,0 *мл*), добавляют 1,8 *мл* $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* раствора бромида калия, 1,6 *мл* $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* раствора акрифлавина и доводят объем водной фазы до 10 *мл* при помощи раствора серной кислоты так, чтобы pH водной фазы был равен 2,0. После этого добавляют 5 *мл* бутилацетата, встряхивают в течение 1 *мин*, отделяют органическую фазу и измеряют интенсивность флуоресценции бутилацетатных экстрактов при $\lambda = 490$ *нм*. Содержание золота в производственных растворах определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок.

Результаты определения содержания золота в производственных растворах Ереванской ювелирной фабрики приведены в таблице.

Таблица

Результаты определения золота в производственных растворах ($n = 6$, $P = 0.95$)

Введено золота, *мкг/мл*	Найдено золота *мкг/мл*	C_r, *мкг/мл*	s	s_r	$C_x \pm \varepsilon$
1,0	2,24 2,19 2,15 2,20 2,23 2,20	1,20	0,034	0,028	$1{,}20 \pm 0{,}03$
2,0	3,21 3,18 3,16 3,20 3,24 3,26	1,21	0,037	0,031	$1{,}21 \pm 0{,}03$
3,0	4,18 4,20 4,17 4,24 4,18 4,23	1,20	0,029	0,024	$1{,}20 \pm 0{,}02$

ՈՍԿՈՒ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ–ՖԼՅՈՒՈՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆՈՎ

Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մշակված է ոսկու որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորաչափական եղանակ ծծմբաթթվային միջավայրում ակրիֆլավինով: Ակրիֆլավինի բրոմաուրատը քանակապես լուծահանվում է բուտիլացետատով pH 2,0—4,0 թթվություն ունեցող ջրային ֆազերից: Հայտնաբերման սահմանը կազմում է 0,005 մկգ ոսկի 5 մլ ջրային ֆազում: Որոշմանը խանգարում են թալիում (III)-ը, պալադիում (II)-ը, պլատին (IV)-ը և ծարիր (V)-ը: Եղանակը կիրառվել է Երևանի ոսկերչական ֆաբրիկայի արտադրական լուծույթներում ոսկու որոշման համար:

EXTRACTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF COLD BY ACRIFLAVINE

J. A. MIKAELIAN and *H.* G. KHACHATRIAN

The base dye- acriflavine in sulfuric acid solutions has been suggested for extraction-fluorimetric determination of microgram amounts of gold in the industrial wastes. The optimal conditions of acriflavine bromoaurate extraction are following pH 2,0—4,0, KBr content $(0{,}3\cdot10^{-5}$—$1{,}8\cdot10^{-4})$ *mol/l*, acriflavine content $(1{,}1-1{,}7)\cdot10^{-4}$ *mol/l*. The lower limit of determination of Au is 0,005 μg in 5 *ml* of aqueous solution.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 929.
2. *Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 545.
3. *Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.* — ЖАХ, 1980, т. 35, № 1, с. 45.
4. *Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.* — Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 3, с. 157.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 513—518 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.833+547.59

СИНТЕЗ 6,7-ДИМЕТОКСИ-2-МЕТИЛ-4,4′-СПИРО[1′-(3-R-АМИНО-2-ГИДРОКСИ)ПРОПОКСИ]ЦИКЛОГЕКСАН 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Л. П. СОЛОМИНА, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, Э. А. МАРКАРЯН, О. С. НОРАВЯН, А. В. ПОГОСЯН, С. С. ВАСИЛЯН и А. С. ЦАТИНЯН

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

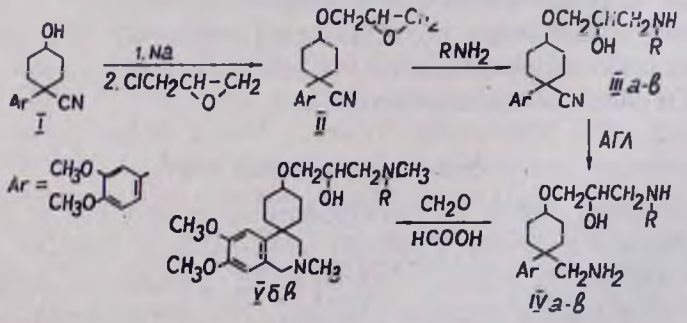
Поступило 27 IX 1989

Взаимодействием нитрила 1-(3,4-диметоксифенил)-4-гидроксициклогексан-1-карбоновой кислоты (I) с эпихлоргидрином получен нитрил 1-(3,4-диметоксифенил)-4-(2,3-эпоксипропокси)циклогексан-1-карбоновой кислоты (II). Последний введен в реакцию с первичными аминами с образованием соответствующих аминопропанолов III. Дальнейшим восстановлением цианогруппы алюмогидридом лития синтезированы диамины IV. Последующую циклизацию соединений IV с одновременным N-метилированием проводили формалином в присутствии муравьиной кислоты до соответствующих 4-спироциклогексанзамещенных тетрагидроизохинолинов V.

Библ. ссылок 8.

Ранее были синтезированы N-замещенные производные 4-спироциклоалкантетрагидроизохинолинов, содержащие гидроксильную группу в спироциклоалкановом кольце, которые проявляли слабую биологическую активность [1]. С целью изучения действия на сердечно-сосудистую систему нами синтезированы производные 4-спироциклогексантетрагидроизохинолинов V и их разомкнутые аналоги III, IV, замещенные по гидроксильной группе на фармакофорный аминопропанольный фрагмент, являющийся составной частью веществ, действующих на адренергическую систему [2].

Синтез осуществлен по схеме:



R = а) $-CH(CH_3)_2$; б) $-CHCH_2CH_3$ (CH_3); в) $-CH_2CH_2CH_2C_6H_5$ (CH_3)

В качестве исходного продукта использован описанный ранее нитрил 1-(3,4-диметоксифенил)-4-гидроксициклогексан-1-карбоновой

кислоты (I) [3], взаимодействие алкоголята натрия которого с эпихлоргидрином приводит к эпоксиду II. Последний без очистки вводят в реакцию с первичными аминами в изопропиловом спирте в присутствии каталитического количества воды с образованием аминоспиртовых производных нитрилов III, охарактеризованных в виде гемиоксалатов. Дальнейшим восстановлением цианогруппы алюмогидридом лития синтезированы диамины IV, охарактеризованные в виде оксалатов. Последующую циклизацию соединений IV с одновременным N-метилированием проводят формалином в присутствии муравьиной кислоты [4] до соответствующих 4-спироциклогексанзамещенных тетрагидроизохинолинов V, охарактеризованных в виде гидрохлоридов.

Изучено действие соединений III—V на адренергическую систему, коронарное кровообращение и аритмию сердца.

Симпатолитическое и α-адреноблокирующее действие соединений III—V изучено в опытах in vitro на семявыносящем протоке крысы [5], β_2-адреномиметическое проверено на изолированной матке крысы [6], а β_1- и β_2-адреноблокирующее—на наркотизированных нембуталом крысах [7]. Противоаритмическая активность изучалась на модели электрической аритмии наркотизированных гексеналом кошек [8].

Установлено, что из всех изученных соединений только IIIв обладает выраженным симпатолитическим (97%) и α_1-адреноблокирующим (79%) действием, однако в условиях целостного организма (опыты на кошках) активность не повторялась. При изучении β_2-адреномиметической активности обнаружено, что только соединения Vб, в понижают тонус матки, уменьшая спонтанные сокращения на 50%. Наиболее выраженным β_1- и β_2-адреноблокирующим свойством (66 и 55,6%, соответственно) обладает соединение IVв, которое однако уступает пропранололу. Исследования показали, что соединения III—V в дозах 5—10 *мг/кг* при внутривенном введении не обладают противоаритмической активностью, а IIIв и Vб даже увеличивают аритмогенное действие импульсного тока.

Таким образом, наибольшим симпатолитическим и α- и β-адреноблокирующим действием обладают соединения III, IV, при переходе же к циклическим соединениям V наблюдаются адреномиметическое действие и общее понижение активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборах «MX-1320» с прямым вводом образца в ионный источник. Температура плавления определена на микронагревательном столике «Боэциус-72». Индивидуальность соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», подвижная фаза—бензол-ацетон-метанол (3 : 1 : 0,5), насыщенная парами аммиака, проявитель—пары йода.

Нитрил-1(3,4-диметоксифенил)-4-(2,3-эпокси)пропоксициклогексан-1-карбоновой кислоты (II). В колбе расплавляют 0,92 *г* (0,04

г-ат.) металлического натрия в 50 *мл* кипящего сухого толуола, затем прибавляют по каплям 10 г (0,04 моля) циклогексанола I в 100 *мл* сухого толуола и продолжают кипячение до образования алкоголята натрия (10—172 *ч*), после чего добавляют 3,7 *г* (0,04 моля) эпихлоргидрина и продолжают кипячение еще в течение 18—20 *ч*. Образовавшийся осадок отфильтровывают, толуол отгоняют, маслообразный остаток растворяют в изопропиловом спирте, кристаллы непрореагировавшего исходного соединения I отфильтровывают, изопропиловый спирт отгоняют, маслообразный остаток 8 *г* (66,1%) эпоксидного соединения II без дальнейшей очистки используют в последующей стадии.

Гемиоксалат-1[4-(3,4-диметоксифенил)-4-циано]циклогексилокси-3-вторбутиламино-2-пропанола (IIIб). Смесь 6 *г* (0,018 моля) эпоксидного соединения II в 60 *мл* изопропилового спирта, 2,63 *г* (0,036 моля) вторбутиламина и 1 *мл* воды нагревают в запаянной трубке на масляной бане при 120° в течение 8—10 *ч*. Растворитель и избыток исходного амина отгоняют, маслообразный остаток растирают в эфире. Нерастворившаяся часть является неразделяемой смесью исходных и полимерных продуктов. К эфирному раствору прибавляют эфирный раствор хлористого водорода, получают маслообразный гидрохлорид. Последний растворяют в смеси метанол-вода (1 : 10), добавляют водный аммиак до щелочной реакции, экстрагируют эфиром, эфирный раствор промывают водой, сушат над сернокислым натрием. Растворитель отгоняют, маслообразное основание растворяют в абс. эфире, добавляют эфирный раствор щавелевой кислоты, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон-этанол (5 : 1). Получают 2 *г* (25,3%) гемиоксалата с т. пл. 194—195°, $R_{f\ осн.}$ 0,71. Найдено, %: C 62,86; H 8,30; N 6,35. $C_{23}H_{35}N_2O_6$. M^+ 390. Вычислено, %: C 63,43; H 8,10; N 6,43. ИК спектр осн., ν, $см^{-1}$: 1150 (C—O—C); 1590, 1610 (C=C аром.); 2245 (C≡N); 3300—3500 (NH, OH, ассоц.).

Гемиоксалат 1-[4-(3,4-диметоксифенил)-4-циано]циклогексилокси-3-изопропиламино-2-пропанола (IIIа) получают аналогично предыдущему из 5 *г* (0,015 моля) эпоксидного соединения II и 1,7 *г* (0,03 моля) изопропиламина. Выход 2 *г* (30%), т. пл. 200—201°, $R_{f\ осн.}$ 0,60. Найдено, %: C 62,46; H 8,04; N 6,61. $C_{22}H_{33}N_2O_6$. Вычислено, %: C 62,69; H 7,89; N 6,64. ИК спектр осн., ν, $см^{-1}$: 1150 (C—O—C); 1590, 1610 (C=C аром.); 2250 (C≡N); 3300—3500 (NH, OH ассоц.).

Гемиоксалат 1-[4-(3,4-диметоксифенил)-4-циано]циклогексилокси-3-(1-метил-3-фенилпропил)амино-2-пропанола (IIIв) получают аналогично предыдущему из 8 *г* (0,025 моля) эпоксидного соединения II и 3,73 *г* (0,025 моля) фенилизобутиламина. Выход 2,6 *г* (20%), т. пл. 170—171°, $R_{f\ осн.}$ 0,58. Найдено, %: C 67,57; H 8,03; N 5,90. $C_{29}H_{39}N_2O_6$. Вычислено, %: C 68,08; H 7,68; N 5,47. ИК спектр осн., ν, $см^{-1}$: 1150 (C—O—C); 1590, 1610 (C=C аром.); 2245 (C≡N); 3200—3500 (NH, OH ассоц.).

Оксалат 1-[4-аминометил-4-(3,4-диметокси)фенил]циклогексилокси-3-вторбутиламино-2-пропанола (IVб). К 1,9 *г* (0,05 моля) алю-

могидрида лития (АГЛ) в 300 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 10 *г* (0,025 моля) нитрила IIIб в 100 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ). Смесь кипятят при перемешивании в течение 18—20 *ч*. Разлагают водой (~ 20 *мл*), осадок отфильтровывают, раствор сушат над сернокислым магнием. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в смеси эфир-ТГФ и прибавлением эфирного раствора хлористого водорода получают маслообразный дигидрохлорид, который вновь переводят в основание, выход 8 *г* (80%). Маслообразный диамин IVб растворяют в абс. эфире и прибавлением эфирного раствора щавелевой кислоты получают оксалат, перекристаллизовывают из смеси этанол-ацетон (1:3). Выход 8,9 *г* (74%), т. пл. 183°. $R_{f\ осн.}$ 0,53. Найдено, %: C 58,81; H 8,76; N 5,20. $C_{24}H_{40}N_2O_8$. M^+ 394. Вычислено, %: C 59,48; H 8,31; N 5,78. ИК спектр, осн. ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1600 (C=C аром.); 3100—3500 (широкая полоса ассоц. NH, NH_2, OH).

Оксалат 1-[4-аминометил-4-(3,4-диметокси)фенил]циклогексилокси-3-изопропиламино-2-пропанола (IVа) получают аналогично предыдущему из 5 *г* (0,013 моля) нитрила IIIа в 100 *мл* абс. бензола и 1 *г* (0,026 моля) АГЛ в 200 *мл* абс. эфира. Выход 3 *г* (60%), $R_{f\ осн.}$ 0,43. К эфирному раствору основания прибавляют эфирный раствор щавелевой кислоты, получают оксалат, перекристаллизовывают из смеси этанол-ацетон (1:3). Выход 3,37 *г*, (53,5%), т. пл. 195—196°. Найдено, %: C 58,29; H 7,91; N 5,49. $C_{23}H_{38}N_2O_8$. Вычислено, %: C 58,71; H 8,14; N 5,95. ИК спектр осн., ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1610 (C=C аром.), 3200—3500 (широкая полоса ассоц. NH, NH_2, OH).

Оксалат 1-[4-аминометил-4-(3,4-диметокси)фенил]циклогексилокси-3-(1-метил-3-фенилпропил)амино-2-пропанола (IVв). получают аналогично вышеописанным из 1 *г* (0,002 моля) нитрила IIIв в 100 *мл* абс. эфира и 0,15 *г* (0,004 моля) АГЛ в 50 *мл* абс. эфира. Выход 0,8 *г* (80%), $R_{f\ осн.}$ 0,42. Оксалат 0,9 *г*, выход 76%, т. пл. 189—190° (этанол-ацетон, 1:3). Найдено, %: C 64,46; H 7,45; N 5,40. $C_{30}H_{44}N_2O_8$. Вычислено, %: C 64,26; H 7,90; N 4,99. ИК спектр осн., ν, *см*$^{-1}$: 1590; 1610 (C=C аром.), 3200—3500 (широкая полоса ассоц. NH, NH_2, OH).

Дигидрохлорид 6,7-диметокси-2-метил-4,4'-спиро[1'-(3-N-вторбутил-N-метил-2-гидрокси)пропокси]циклогексан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (Vб). Смесь 2 *г* (0,005 моля) диамина IVб, 2,2 *г* муравьиной кислоты и 2,0 *г* формалина нагревают при 140° на масляной бане в течение 14 *ч*. Муравьиную кислоту отгоняют, остаток растворяют в воде, добавляют едкий кали и экстрагируют бензолом, бензольный раствор промывают водой, сушат над сернокислым магнием. Растворитель отгоняют, маслообразный остаток растворяют в абс. эфире и прибавлением эфирного раствора хлористого водорода получают дигидрохлорид. Очищают, переводя в основание, и вновь получают дигидрохлорид. Выход 0,8 *г* (32%), т. пл. 134—135°. $R_{f\ осн.}$ 0,66. Найдено, %: C 58,56; H 8,52; N 5,39; Cl^- 14,36. $C_{25}H_{44}N_2O_4Cl_2$. M^+ 434. Вычислено, %: C 59,16; H 8,73; N 5,52; Cl^- 13,97. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1620 (C=C аром.); 2500—2750 $\left(\begin{matrix}\diagdown\\ -\\ \diagup\end{matrix}\overset{+}{N}H\right)$; 3200—3500 (—OH ассоц.).

Дигидрохлорид 6,7-диметокси-2-метил-4,4'-спиро{1'[3-N-метил-N-(1-метил-3-фенилпропил)-2-гидроксил]пропокси} циклогексан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (Vв) получают аналогично предыдущему из 1,9 *г* (0,004 моля) диамина IVв, 1,8 *г* муравьиной кислоты, 1,6 *г* формалина. Выход 1 *г* (43,5%), т. пл. 92—93°. $R_{f\ осн.}$ 0,73. Найдено, %: C 63,68; H 7,98; N 4,50; Cl^- 11,92. $C_{31}H_{48}N_2O_4Cl_2$. M^+ 510. Вычислено, %: C 63,80; H 8,29; N 4,80; Cl^- 12,14. ИК спектр, ν, $см^{-1}$ 1615 (C=C аром.). 2400—2750 (>NH); 3200—3500 (—OH ассоц.).

6,7-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻ-2-ՄԵԹԻԼ-4,4-ՍՊԻՐՈ[1'-(3-*R*-ԱՄԻՆՈ-2-ՀԻԴՐՕՔՍԻ) ՊՐՈՊՕՔՍԻ] ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԱՆ 1,2,3,4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Պ. ՍՈԼՈՄԻՆԱ, Լ. Շ. ՊԻՐԶԱՆՈՎ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ս. Ս. ՎԱՍԻԼՅԱՆ և Ա. Ս. ՑԱՏԻՆՅԱՆ

1-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-հիդրօքսիցիկլոհեքսան-1-կարբոնաթթվի նիտրիլի (I) և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցությամբ ստացվել է 1-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)-4-(2,3-էպօքսիպրոպօքսի)ցիկլոհեքսան-1-կարբոնաթթվի նիտրիլը (II)։ Վերջինը ռեակցիայի մեջ է դրվել առաջնային ամինների հետ, որի հետևանքով ստացվել են ամինապրոպանոլներ (III), որոնց ցիանխմբի վերականգնումով լիթիումի ալյումոհիդրիդով սինթեզվել են համապատասխան դիամինները (IV)։

Մրջնաթթվի ներկայությամբ ֆորմալինով իրականացված IV-ի ցիկլիզացիայով և միաժամանակյա N-մեթիլացումով ստացվել են համապատասխան 4-սպիրոցիկլոհեքսան տեղակալված տետրահիդրոիզոքինոլինները (V)։

SYNTHESIS OF 6,7-DIMETHOXY-2-METHYL-4,4'-SPIRO-/1'(3-SUBSTITUTED-AMINO-2-HYDROXYPROPOXY/CYCLOHEXANE-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

L. P. SOLOMINA, L. Sh. PIRJANOV, E. A. MARKARIAN, H. S. NORAVIAN, A. V. POGHOSSIAN, S. S. VASSILIAN and A. S. TSATINIAN

By the interaction of the nitrile of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-hydroxy-cyclohexane-1-carboxylic acid and epichlorohydrin the nitrile of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-(2,3-epoxypropoxy)-cyclohexane-1-carboxylic acid has been obtained. The latter reacts with primary amines resulting in the formation of the corresponding aminopropanols. Further reduction of the cyano-group with lithium aluminium hydride leads to the formation of 1-(4-aminomethyl-4-(3.4-dimethoxy)phenyl/-cyclohexyloxy-3-substituted-amino-2-propanols. Subsequent cyclization of the obtained diamines and simultaneous N-methylation have been conducted with formalin in the presence of formic acid resulting in the formation of the corresponding 4-spirocyclohexane-substituted tetrahydroisoquinolines.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агекян А. А., Восканян С. В., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 500.
2. *Авакян О. М.* — Вещества, действующие на симпато-адреналовую систему. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1980, с. 121.
3. *Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.* — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 589.
4. *Jashiro T., Jamada K., Shirai H.* — Chem Pharm. Bull. 1975; v. 23 № 9, p. 2054.
5. *Авакян О. М.* — Фармакол. и токсикол., 1984, т. 47, № 5, с. 104.
6. *Авакян О. М.* — Симпато-адреналовая система. Л., Наука, 1977, с. 109.
7. *Авакян О. М., Норавян О. С.* — Биол. ж. Армении, 1976, т. 29, № 1, с. 41.
8. *Rosenblucth A., Ramos J. G.* — Amer Hearth. J., 1974, v. 33, p. 677.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 518—523 (1990 г.)

УДК 547.816+547.822.7

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 3-ПИПЕРАЗИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАНО/3,4-с/ПИРИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, С. Н. СИРАКАНЯН, А. С. НОРАВЯН, О. С. НОРАВЯН и Д. А. АВАКИМЯН

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

Поступило 27 X 1989

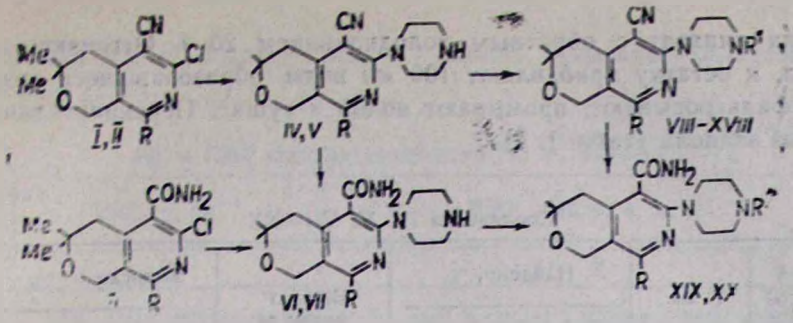
Осуществлен синтез производных 3-пиперазинопирано/3,4-с/пиридинов. Проведены некоторые превращения последних. Изучены β-адреноблокирующая и антибактериальная активности синтезированных соединений.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

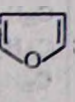
Из литературы известно, что антигипертензивный препарат празосин и его аналоги представляют собой пиперазиновые производные хиназолина [1, 2]. Известно также, что производные 7-пиперазино-1, 8-нафтиридина обладают β-блокирующей [3] и антибактериальной активностью [4].

В связи с этим нами предпринят синтез аналогичных пиперазинопроизводных пирано/3,4-с/пиридинов. В качестве исходных соединений для синтеза использованы ранее полученные нами 3-хлорпирано/3,4-с/-пиридины (I—III) [5]. Взаимодействием хлорнитрилов I, IIс избытком пиперазина получены пиперазинонитрилы IV, V. Гидролизом соединения IV этанольным раствором гидроокиси калия получен пиперазиноамид VI, из соответствующего хлорамида III под действием пиперазина синтезировано соединение VII.

Взаимодействием пиперазинонитрилов IV, V с хлорангидридами кислот, а также бензилхлоридом получены 1,4-дизамещенные пиперазины VIII—XVIII. Гидролиз соединений XIV, XV этанольным раствором гидроокиси калия привел к амидам XIX, XX. Последние получены и взаимодействием пиперазиноамида VII с хлорангидридами соответствующих кислот.



I, IV, VI. $R=CH_3$; II, V, VII. $R=C_6H_5$; VIII. $R=CH_3$, $R_1=COCH_3$;
IX. $R=CH_3$, $R_1=COC_2H_4$—Cl-*n*; X. $R=CH_3$, $R_1=COC_6H_4NO_2$-*м*;
XI. $R=CH_3$, $R_1=COC_6H_4NO_2$-*n*; XII. $R=CH_3$, $R_1=SO_2C_6H_4CH_3$-*n*;
XIII. $R=C_6H_5$, $R_1=COCCl_3$; XIV. $R=C_6H_5$, $R_1=COC_3H_7$;
XV. $R=C_6H_5$, $R_1=COC_3H_7$-*изо*; XVI, $R=C_6H_5$, $R_1=COC_6H_5$;

XVII. $R=C_6H_5$, $R_1=C(=O)$—  ; XVIII. $R=CH_3$, $R_1=CH_2C_6H_5$;

XIX. $R_2=CO—C_3H_7$-*изо*; XX. $R_2=COC_2H_7$.

Строение синтезированных соединений доказано ИК и ПМР спектроскопией. В ПМР спектрах соединений IV—XIX сигналы протонов метиленовых групп пиперазинов, в зависимости от эффектов заместителей в 4-ом положении пирано/3,4-с/пиридинового кольца или у атома азота пиперазинового кольца, проявляются в виде уширенных синглетов (VII—XI, XIII—XIX) или двух мультиплетов (IV, V, XII, XVIII) (табл. 2).

Изучено влияние синтезированных соединений на положительный хромотропный и депрессорный эффекты изадрина. Опыты показали, что соединения XII и XVII в дозе 500 *мг/кг* оказывают слабое β_1- и β_2-адреноблокирующее действие.

Изучено антибактериальное действие соединений на модели стафилококковой токсикосептицемии, вызванной заражением золотистым стафилококком 209 р. Эксперименты показали, что в дозе 750 *мг/кг* соединения VIII—X повышают продолжительность жизни зараженных животных на 20—40%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» в ДМСО-$Д_6$. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5 (VI—IX, XII, XVII—XX), пиридин—этанол—вода, 2:1:1 (V); этилацетат—хлороформ—уксусная кислота, 1:2:3 (XI, XIV) гептан—этанол—хлороформ, 5:2:3 (XIII, XV); петролейный эфир—этилацетат, 4:3 (IV, XVI).

1-Замещенные-5,6-дигидро-6,6-диметил-3-пиперазино-4-циан(карбамоил)-8Н-пирано/),4-с/пиридины (*IV, V, VII*). Смесь 0,02 моля хлорпроизводных I, III, 12,1 *г* (0,14 моля) пиперазина и 150 *мл* ацето-

нитрила кипятят с обратным холодильником 20 *ч*. Отгоняют ацетонитрил, к остатку прибавляют 100 *мл* воды, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из этанола (табл. 1, 2).

Таблица 1

Соединения IV, V, VII—XX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R_f
			C	H	N		C	H	N	
IV	82	140—141	66,96	7,68	19,80	$C_{16}H_{22}N_4O$	67,10	7,74	19,56	0,54
V	85	153—154	72,34	6,84	16,37	$C_{21}H_{24}N_4O$	72,39	6,93	16,07	0,60
VII	69	136—137	68,74	7,0	15,13	$C_{21}H_{26}N_4O_2$	68,82	7,15	15,2	0,71
VIII	87	146—147	65,67	7,24	16,97	$C_{22}H_{24}N_4O_2$	65,83	7,36	17,06	0,56
IX	83	117—118	64,7	5,74	13,07	$C_{23}H_{25}N_4O_2Cl$	65,00	5,92	13,18	0,57
X	92	206—207	63,21	5,61	15,92	$C_{22}H_{26}N_5O_4$	63,43	5,78	16,08	0,76
XI	8	166—167	63,22	5,95	16,25	$C_{23}H_{25}N_5O_4$	63,43	5,78	16,08	0,54
XII	67	182—183	62,41	6,24	12,46	$C_{23}H_{28}N_4O_2S$	62,57	6,39	13,69	0,58
XIII	47	154—155	55,75	4,47	11,21	$C_{23}H_{22}N_4O_2Cl_2$	55,93	4,69	11,34	0,62
XIV	78	106—107	71,39	7,01	12,99	$C_{25}H_{30}N_4O_2$	71,74	7,21	13,38	0,51
XV	69	124—125	71,58	7,17	13,21	$C_{15}H_{30}N_4O_2$	71,74	7,21	13,38	0,57
XVI	80	154—155	74,06	6,35	12,27	$C_{28}H_{28}N_4O_2$	74,30	6,24	12,37	0,74
XVII	96	154—155	70,31	5,76	12,42	$C_{28}H_{26}N_4O_3$	70,57	5,92	12,66	0,60
XVIII	76	124—125	73,44	7,72	15,01	$C_{23}H_{28}N_4O$	73,37	7,49	14,88	0,61
XIX	55	190—191	68,73	7,42	12,71	$C_{25}H_{32}N_4O_3$	68,80	7,39	12,83	0,67
XX	59	210—211	68,69	7,24	12,74	$C_{35}H_{32}N_4O_3$	68,80	7,39	12,83	0,58

5,6-Дигидро-4-карбамоил-3-пиперазино-1,6,6-триметил-8Н-пирано[3,4-с]пиридин (VI). К 14 *мл* 40% этанольного раствора гидроокиси калия прибавляют 1,2 *г* (0,004 моля) нитрила IV. Смесь кипятят с обратным холодильником 20 *ч*. Отгоняют этанол, к остатку прибавляют 20 *мл* воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,9 *г* (70,8%), т. пл. 301—302° (этанол), R_f 0,62. Найдено, %: C 63,21; H 7,69; N 18,32. $C_{16}H_{24}N_4O_2$. Вычислено, %: C 63,13; H 7,88; N 18,39. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3220, 3400 (NH, NH_2), 1680 (CO); 1620 (NH_2 деф.); 1570 (C=Cар.).

Аналогично из 0,001 моля пиперазинонитрилов XIV, XV и 7,5 *мл* 25% этанольного раствора гидроокиси калия получают пиперазиноамиды XIX, XX с выходами 58,6 и 55,3%, соответственно.

3-Пиперазинозамещенные-5,5-дигидро-6,6-диметил-1-фенил(метил)-4-циан-8Н-пирано[3,4-с]пиридины (VIII—XVII). К раствору 0,05 моля пиперазинонитрилов IV, V и 0,4 *г* (0,005 моля) пиридина в 40 *мл* хлороформа при перемешивании прибавляют по каплям 0,005 моля соответствующего хлорангидрида в 10 *мл* сухого хлороформа. Смесь перемешивают при комнатной температуре 15 *ч*. Отгоняют хлороформ, к остатку прибавляют 30 *мл* воды. Выпавшие кристаллы от-

фильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из этанола (табл. 1, 2).

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений IV, V, VII—XX

Соединение	ИКС. ν, $см^{-1}$	ПМР спектр. τ, *м. д.*
1	2	3
IV	3260 (NH); 2220 (CN); 1570 (C=C ар)	4,6 т (2H. 8-CH_2); 3,3—3,6 м (4H, CH_2NCH_2), 2,7—3,0 м (4H, CH_2NCH_2); 2,65 т (2H, 5-CH_2); 2,3 с (3H. CH_3); 1.2 с (6H. $2CH_3$)
V	3330 (N_H); 2230 (CN); 1570 (C=C ар)	7,5 с (5H, C_6H_5); 4,65 т (2H; 8-CH_2); 3,3—3,6 м (4H. CH_2NCH_2); 2.75—3,1 м (6H, CH_2NCH_2, 5-CH_2); 1,25 с (6H, $2CH_3$)
VII	3380, 3250, 3150 (NH, NH_2); 1660 (CO); 1620 (NH деф); 1560(C=C ар)	8,05 с (1H, NH); 7,8 д (2H. NH_2; J=7 *Гц*); 4,6 т (2H, 8-CH_2); 3,3 уш. с (8H, $4CH_2$); 2,7 т (2H, 5-CH_2); 1,2 с (6H. $2CH_3$)
VIII	2220 (CN); 1640 (CO); 1550 (C=C ар)	4,7 т (2H, 8-CH_2); 3,6 уш. с (8H. $4CH_2$); 2,75 т (2H, 5-CH_2); 2,3 с (3H, CH_3); 2,1 с (3H, CH_3); 1,3 с (6H, $2CH_3$)
IX	2220 (CN); 1620 (CO); 1550 (C=C ар)	7,5 с (4H, C_6H_4); 4,53 т (2H, 8-CH_2); 3,6 уш. с (8H, $4CH_2$); 2,6 т (2H. 5-CH_2); 2,25 с (3H. CH_3); 1,2 с (6H, $2CH_3$)
X	2230 (CN); 1630 (CO); 1570 (C=C ар); 1530, 1350 (NO_2)	7,75—8,15 м (4H. C_6H_4); 4,5 т (2H. 8-CH_2); 3,56 уш. с (8H, $4CH_2$); 2,66 т (2H, 5-CH_2); 2,3 с (3H. CH_3); 1,2 с (6H, $2CH_3$)
XI	2230 (CN); 1651 (CO); 1580 (C=C ар); 1530. 1350 (NO_2)	7,66 д (2H. CH ар); 8,3 д (2H, CH ар., J=8 *Гц*)- 4,45 т (2H, 8-CH_2); 3,46 уш. с (8H, $4CH_2$); 2,68 т (2H. 5-CH_2); 2,3 с (3H, CH_3); 1,2 с (6H. $2CH_3$)
XII	2230 (CN); 1560 (C=C ар)	7,60 д (2H. CH ар. J=8 *Гц*); 7,35 д (2H. CH ар. J=8 *Гц*); 4,5 т (2H, O-CH_2); 3,5 м (4H. CH_2NCH_2); 3,0 м (4H, CH_2NCH_2); 2,63 т (2H. 5-CH_2); 2,40 с (3H, 1-CH_3); 2,23 с (3H, CH_3); 1,2 с (6H, $2CH_3$)
XIII	2220 (CN);1 670 (CO); 1570 (C=C ар)	7,47 с (5H, CH ар); 4,63 т (2H, 8-CH_2); 4,2—3,6 м (8H.$4CH_2$); 2,85 т (2H, 5-CH_2); 1,32 с (6H, $2CH_3$)
XIV	2230 (CN); 1660 (CO); 1560 (C=C ар)	7,46 с (5H, CH ар); 4,53 т (2H, 8-CH_2); 3,66 с (8H, $4CH_2$); 2,83 т (2H. 5-CH_2); 2,33 м (2H, —CO—CH_2); 1,32 м (2H. CH_2CH_3); 1,3 с (6H, $2CH_3$); 0.93 т (3H. CH_2—CH_3, J=6 *Гц*)
XV	2220 (CN); 1650 (CO); 1560 (C=C ар)	7,46 с (5H, CH ар); 4,56 т (2H, 8-CH_2); 3,66 с (8H, $4CH_2$); 2,83 т (2H, 5-CH_2); 2,76 кв (1H, CH); 1,33 с (6H, 6-$2CH_3$); 1,13 д (6H, $2CH_3$, J=6 *Гц*)
XVI	2230 (CN); 1630 (CO); 1570 (C=C ар)	7,36 с (10H, CH ар); 4,58 т (2H, 8-CH_2); 3,66 уш. с (8H. $4CH_2$); 2,8 т (2H, 5-CH_2); 1,23 с (6H. $2CH_3$)

Продолжение таблицы 2

1	2	3
XVII	2220 (CN); 1640 (CO); 1560 (C=C ар)	7,76 м (1H, 2'-CH); 7,45 с (5H, CH ар.); 6,98 д (1H, 4'-CH, $J=4$ Гц); 6,56 д (1H, 3'-CH, $J=2$ Гц); 4,55 т (2H, 8-CH_2); 3,73 м (8H, 4CH_2); 2,81 т (2H, 5-CH_2); 1,29 с (6H, 2CH_3)
XVIII	2220 (CN); 1590 (C=C ар)	7,35 с (5H, CH ар); 4,60 с (2H, N—CH_2); 3,68 м (4H, CH_2NCH_2); 3,56 т (2H, 8-CH_2); 2,75 т (2H, 5-CH_2); 2,55 м (4H, CH_2NCH_2); 2,26 с (3H, CH_3); 1,28 с (6H, 2CH_3)
XIX	3430, 3290 (NH_2); 1660, 1630 (CO); 1550 (C=C ар)	7,65 д (2H, NH_2, $J=12$ Гц); 7,4 с (5H, C_6H_5); (2H, 8-CH_2); 3,4 уш. с (8H, 4CH_2); 2,75 т (5-CH_2); 2,7 кв (1H, CH); 1,21 с (6H, 2CH_3); 0,96 д (6H, 2CH_3)
XX	3390, 3260 (NH_2); 1660 (CO); 1550 (C=C ар)	

3-Пиперазинозамещенные-5,6-дигидро-6,6-диметил-1-фенил(метил)-4-циан-(карбамоил)-8H-пирано/3,4-c/пиридины (XVIII—XX). К смеси 0,005 моля пиперазинопроизводных IV, VII, 1,4 *г* (0,01 моля) карбоната калия и 30 *мл* диметилформамида при перемешивании прибавляют 0,005 моля соответствующего хлорпроизводного. Смесь при перемешивании кипятят 12 *ч*. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют воду, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из этанола (табл. 1, 2).

3-ՊԻՊԵՐԱԶԻՆՈՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱՆՈ(3, 4-*c*)ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ս. Ն. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ և Դ. Ա. ԱՎԱԿԻՄՅԱՆ

Իրականացված է 3-պիպերազինոպիրանո(3, 4-c) պիրիդինների սինթեզը։ Կատարված են այդ միացությունների որոշ փոխարկումներ։ Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների β-բլոկատոր և հակաբակտերիալ ակտիվությունները։

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF 3-PYPERAZINO-SUBSTITUTED PYRANO-/3,4-c/PYRIDINES

E. G. PARONIKIAN, S. N. SIRAKANIAN, A. S. NORAVIAN, H. S. NORAVIAN and D. A. AVAKIMIAN

The derivatives of 3-pyperazinopyrano/3,4-c/pyridines have been obtained. Some transformations of these compounds has been carried out.

Hypotensive and antibacterial activities of the synthesized compounds have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Машковский М. Д.* — Лекарственные средства. М., Медицина, 1986, ч. 1, с. 292.
2. *Авакян О. М.* — Фармакологическая регуляция функции адренорецепторов. М., Медицина, 1988, с. 144.
3. *Settimo A. D., Ferrarini P. L., Mori C., Primoflore G.* — Il Farmaco—Ed. sc., 1986, v. 41, № 11, p. 827.
4. *Negwer M.* — Organic-chemical drugs and their synonyms. Berlin, Akad. Verlag, 1987, v. 1, p. 614.
5. *Paronikian E. G., Strakanian S. N., Noravian A. S.* — Abstracts Fifth Fechem Conference on Heterocycles in bioorganic chemistry, Bechine Castle, 1988, p. 18.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 523—525 (1990 г.)

УДК 547.53+547.539+547.571

АЛКИЛИРОВАНИЕ И БЕНЗИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ДЖАНИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 III 1990

Исследовано алкилирование ароматических углеводородов некоторыми аллильными и бензильными хлоридами в присутствии оксида железа и окалины—оксидов железа (II, III). Реакция идет в мягких условиях (75—100°, 60—180 *мин* перемешивания) и приводит к моноалкилированным продуктам с выходами 38—82%.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

Алкилирование ароматических углеводородов является одним из важных путей их функционализации [1, 2]. Круг катализаторов, применяемых для этой реакции, довольно широк, но чаще всего применяются безводные хлориды алюминия, железа и т. д. [1, 2]. Однако в последние годы появился ряд сообщений, в которых с успехом используются кристаллогидраты хлорного железа [3, 4] и даже водные растворы этой соли. Известны и примеры алкилирования, в которых в качестве катализатора были использованы не хлориды, а сульфаты железа (II и III). Интересно отметить, что в случае $FeSO_4$ выход продуктов алкилирования составляет 82,5, а в случае $Fe_2(SO_4)_3$—всего 9% [5]. Поэтому, продолжая исследования по алкилированию ароматических углеводородов, мы в качестве катализаторов испробовали оксид железа (III) и окалину [оксиды железа (II, III)]. Выяснилось, что оксид железа (III) и окалина (Fe_3O_4) катализируют эту реакцию. Так, 1,3-дихлор-2-бутен при взаимодействии с ароматическими углеводородами в присутствии оксида железа (III) образует продукты алкилирования с выходами 70—75, а в случае окалины—71—78%. Реакция идет при 75—78° и времени контакта 1—2 *ч*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Машковский М. Д.* — Лекарственные средства. М., Медицина, 1986, ч. 1, с. 292.
2. *Авакян О. М.* — Фармакологическая регуляция функции адренорецепторов. М., Медицина, 1988, с. 144.
3. *Settimo A. D., Ferrarini P. L., Mori C., Primoflore G.* — Il Farmaco—Ed. sc., 1986, v. 41, № 11, p. 827.
4. *Negwer M.* — Organic-chemical drugs and their synonyms. Berlin, Akad. Verlag, 1987, v. 1, p. 614.
5. *Paronikian E. G., Strakanian S. N., Noravian A. S.* — Abstracts Fifth Fechem Conference on Heterocycles in bioorganic chemistry, Bechine Castle, 1988, p. 18.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 523—525 (1990 г.)

УДК 547.53+547.539+547.571

АЛКИЛИРОВАНИЕ И БЕНЗИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ДЖАНИНЯН

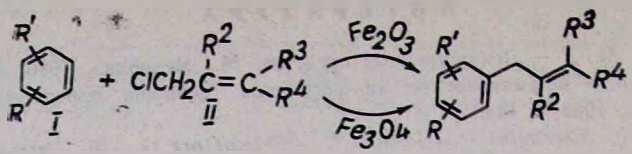
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 III 1990

Исследовано алкилирование ароматических углеводородов некоторыми аллильными и бензильными хлоридами в присутствии оксида железа и окалины—оксидов железа (II, III). Реакция идет в мягких условиях (75—100°, 60—180 *мин* перемешивания) и приводит к моноалкилированным продуктам с выходами 38—82%.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

Алкилирование ароматических углеводородов является одним из важных путей их функционализации [1, 2]. Круг катализаторов, применяемых для этой реакции, довольно широк, но чаще всего применяются безводные хлориды алюминия, железа и т. д. [1, 2]. Однако в последние годы появился ряд сообщений, в которых с успехом используются кристаллогидраты хлорного железа [3, 4] и даже водные растворы этой соли. Известны и примеры алкилирования, в которых в качестве катализатора были использованы не хлориды, а сульфаты железа (II и III). Интересно отметить, что в случае $FeSO_4$ выход продуктов алкилирования составляет 82,5, а в случае $Fe_2(SO_4)_3$—всего 9% [5]. Поэтому, продолжая исследования по алкилированию ароматических углеводородов, мы в качестве катализаторов испробовали оксид железа (III) и окалину [оксиды железа (II, III)]. Выяснилось, что оксид железа (III) и окалина (Fe_3O_4) катализируют эту реакцию. Так, 1,3-дихлор-2-бутен при взаимодействии с ароматическими углеводородами в присутствии оксида железа (III) образует продукты алкилирования с выходами 70—75, а в случае окалины—71—78%. Реакция идет при 75—78° и времени контакта 1—2 *ч*.



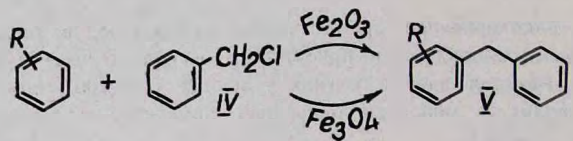
Ia. R=H, R^1=H; б. R=H, R^1=CH_3; в. R=H, R^1=OCH_3; г. R=CH_3, R^1=*м*-CH_3.

IIa. R^2=H, R^3=Cl, R^4=CH_3; б. R^2=CH_3, R^3, R^4=Cl.

IIIa. R, R^1, R^2=H, R^3=Cl, R^4=CH_3; б. R, R^2=H, R^3=Cl, R^4=CH_3, R^3=Cl;
в. R, R^2=H, R^1=OCH_3, R^3=Cl, R^4=CH_3; г. R, R^1=H, R^2=CH_3, R^3, R^4=Cl;
д. R=H, R^1, R^2=CH_3, R^3, R^4=Cl; е. R, R^1, R^2=CH_3, R^3, R^4=Cl;
ж. R=H, R^1=OCH_3, R^2=CH_3, R^3, R^4=Cl.

Под влиянием указанных катализаторов ароматические углеводороды легко алкилируются также 1,1,3-трихлор-2-метил-1-пропеном при 78—100° и продолжительности опыта 2—4 *ч*. Выходы 62—66% при использовании оксида железа и 60—70% в случае окалины.

Удовлетворительные выходы продуктов алкилирования получаются и при взаимодействии ароматических соединений с хлористым бензилом. Так, при 75—80° и времени контакта 1—2 *ч* оксид железа (III) образует бензилированные продукты с выходами 38—79, а окалина—71—75%.



а. R=H, б. R=CH_3; в. R=OCH_3.

Как и следовало ожидать, независимо от типа использованного катализатора соотношение *о*- и *п*-изомеров продуктов алкилирования не меняется. Оно остается таким, каким бывает в обычных реакциях алкилирования под влиянием кристаллогидрата хлорного железа [4].

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы осуществлялись на хроматографе «ЛХМ-80-1», детектор—катарометр, скорость газа-носителя (гелия) 50—60 *мл/мин*, колонки стальные 2000×3 и 3000×3 *мм*, наполненные 15% «Apiezon L» и 15% «ПЭГА» на «Chromaton NAW». Температура разделения 130—180°.

Алкилирование ароматических соединений аллил(бензил)хлоридами в присутствии Fe_2O_3 и Fe_3O_4. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 0,15 моля ароматического соединения, 0,002 моля Fe_2O_3 (Fe_3O_4) и 0,05 моля аллил(бензил)хлорида. Смесь нагревают при 75—100° в течение 1—4 *ч*. По окончании реакции смесь выливают в воду, органический слой отделяют и перегонкой выделяют продукты алкилирования. Экспериментальные условия проведения реакции и выходы по-

лученных продуктов алкилирования приведены в таблице. Все полученные соединения идентифицированы (ГЖХ) с известными образцами [4].

Таблица

Выходы и условия получения соединений IIIа-ж

Соединение		Fe_2O_3			Fe_3O_4			
аромат. соедин.	аллилхлорид	температура, °С	продолжит., ч	выход, %	температура, °С	продолжит., ч	соотнош. о- и п-изомеров	выход, %
Iа	IIа	75—77	2	70	75—77	2	—	72
Iб	IIа	78—80	1	71	78—80	1	1:4	78
Iв	IIа	78—80	1	75	78—80	1	1:4	71
Iа	IIб	—	—	—	78—80	4	—	60
Iб	IIб	95—100	2	62	95—100	3	1:1	70
Iг	IIб	90—97	3	66	—	—	—	—
Iв	IIб	90—95	2	65	90—95	2	1:1	72
Iа	IV	75—76	1	38	75—76	2	—	71
Iб	IV	78—80	1	52	78—80	2	1:1	72
Iв	IV	78—80	1	79	78—80	2	1:1	75

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼԱՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ա. ՋԱՆԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլացումը և բենզիլացումը մի շարք ալիլ- և բենզիլքլորիդներով երկաթի (III) օքսիդի և -բուտաննիլ)ամոնիումի քլորային աղերի ջերմային քայքայման օրինաչափյանն ընթանում է մեղմ պայմաններում (75—100°, 60—180 րոպե) և բերում է մոնոալկիլացված արգասիքների առաջացման 38—82 % ելքերով։

ALKYLATION AND BENZYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PSESENCE OF IRON OXIDES

A. H. GEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN and A. A. JANINIAN

It has been invastigated the alkylation and benzylation of aromatic hydrocarbons by the allilic and benzyl chlorides in the presence ot the iron (III) oxide and iron oxide-dioxide. The reaction was carried out in the mild conditions (75—100°, 60—180 *min*) and give monoalkylatied products with the yelds 38—82%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Томас Ч.* — Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ. 1949.
2. Preparativny reacse v organic chemie/red. M. Hudlického. Praha. 1962. p. 874.
3. *Абдурасулева А. Р., Таджимухамедов Х. С., Ахмедов К. Н.* — Узб. хим. ж., 1984, № 6, с. 31.
4. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинян А. А., Паносян Г. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 215.
5. *Алиева М. К., Ахмедов К. Н.* — ЖОрХ, 1983, т. 19, № 10, с. 2131.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 526—529 (1990 г.)

УДК 547.812+547.233+547.466

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2Н-ДИГИДРОПИРАНИЛЬНУЮ ГРУППИРОВКУ

А. А. ГЕВОРКЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН, К. А. ПЕТРОСЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1990

Изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с карбметоксиметильной группой 2Н-дигидропиранильную группировку.

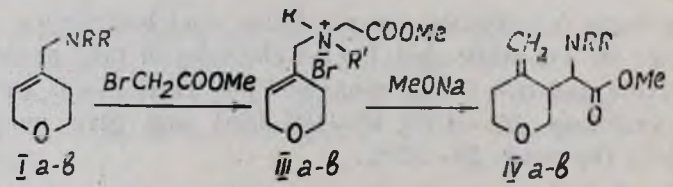
Установлено, что указанные соли под влиянием метилата натрия подвергаются перегруппировке с образованием метиловых эфиров диалкиламинокислот ди- и тетрагидропиранового рядов.

Библ. ссылок 4.

4-Диалкиламинометил-5,6-дигидро-2Н-пираны (I) и 3-диалкиламино-4-метил-3,6-дигидро-2Н-пираны (II) в последние годы стали довольно доступными соединениями [1, 2] благодаря возможности получения их на основе промышленных отходов—4-метилентетрагидропирана и 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана [3]. Наш интерес к ним вызван также тем, что они, будучи молекулами, сочетающими в себе аллильную эфирную и аминную функции, могут быть вовлечены в различные реакции базовых аллиловых аминов и эфиров, приводя к синтезу не описанных ранее типов ди- и тетрагидропиранов.

В рамках реализации этой программы в настоящем сообщении мы приводим результаты перегруппировки Стивенса, ставшей после некоторых модификаций условий эксперимента [4] универсальным методом синтеза непредельных аминосоединений.

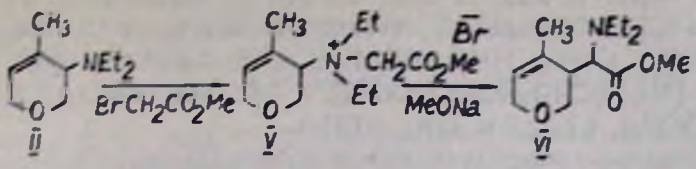
Нами показано, что амины I легко реагируют с метиловым эфиром бромуксусной кислоты с образованием аммониевых солей III, которые под влиянием эфирной суспензии метилата натрия с разогревом перегруппировываются в метиловые эфиры (4-метилентетрагидропиранил-3)-диалкиламиноуксусной кислоты (IV). Выходы аминоэфиров IV достигают 40—60%.



I a-в III a-в IV a-в

а $R + R' = (CH_2)_5$; б. $R + R' = (CH_2CH_2)_2O$; в $R = R' = C_2H_5$.

Аналогично, хотя и несколько вяло, идет перегруппировка соли, полученной из амина II. Выход метилового эфира (4-метил-3,6-дигидропиранил-3)-диэтиламиноуксусной кислоты (V) 51%.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР синтезированных соединений сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* в CCl_4, внутренний стандарт—ГМДС. Чистоту и идентичность веществ определяли методом ГЖХ на хроматографе «ЛХМ-80», детектор терморегулируемый, газ-носитель—гелий (скорость 60 *мл/мин*), на колонке 2000 × 3 *мм*, наполненной 10% «Apiezon L» на инертоне А—0,20—0,25; температура 200—220°. ИК спектры записаны на приборе «UR-20».

Взаимодействие аминов Ia-в и II с метиловым эфиром бромуксусной кислоты. К 0,05 моля амина в 15 *мл* абс. эфира постепенно приливают 0,05 моля метилового эфира бромуксусной кислоты. Кипятят смесь 10—15 *ч*, отфильтровывают, промывают остаток абс. эфиром.

N-Карбметоксиметил-N-(5,6-дигидро-2H-пиранил-4)-метилпиперидинийбромид (IIIa). Выход 92%, т. пл. 170°. Найдено, %: C 50,55; H 7,24; N 4,83; Br 24,20. $C_{14}H_{24}BrNO_3$. Вычислено, %: C 50,30; H 7,18; N 4,19; Br 23,95. ИК спектр, (брикет KBr), ν, *см*$^{-1}$: 1640 (C=C), 1730 (C=O).

N-Карбметоксиметил-N-(5,6-дигидро-2H-пиранил-4)-метилморфолинийбромид (IIIб). Выход 42%, т. пл. 142°. Найдено, %: C 46,32; H 6,62; N 4,82; Br 24,36. $C_{13}H_{22}BrNO_4$. Вычислено, %: 46,43; H 6,55; N 4,16; Br 23,81. ИК спектр, (брикет KBr), ν, *см*$^{-1}$: 1635 (C=C), 1730 (C=O).

N-Карбметоксиметил-N-(5,6-дигидро-2H-пиранил-4)метил-N,N-диэтиламмонийбромид (IIIв). Выход 87%, гигроскопичный. Найдено, %: C 48,72; H 7,73; N 4,60; Br 24,54. $C_{15}H_{24}BrNO_3$. Вычислено, %: C 48,44; H 7,45; N 4,35; Br 24,84.

N-Карбметоксиметил-N-(4-метил-3,6-дигидро-2H-пиранил-3)-N,N-диэтиламмонийбромид (V). Выход 50%, т. пл. 163°. Найдено, %: C 48,44; H 7,61; N 4,35; Br 25,20. $C_{13}H_{24}BrNO_3$. Вычислено, %: C 48,44; H 7,45; N 4,35; Br 24,84. ИК спектр, (брикет KBr), ν, *см*$^{-1}$: 1630 (C=C), 1740 (C=O).

Взаимодействие аммониевых солей IIIa-в и V с эфирной суспензией метилата натрия. К 0,05 моля аммониевой соли добавляют эфирную суспензию (80—90 *мл*) 0,1 моля метилата натрия. Реакционную смесь время от времени встряхивают. Затем кипятят при 30—32° 8—10 *ч*. Жидкость декантируют, осадок промывают несколько раз эфиром, эфирные вытяжки промывают 2 *мл* воды, сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира перегонкой остатка выделяют продукты реакции.

4-Метилен-3-(пиперидилкарбметоксиметил)тетрагидропиран (IVa). Выход 60%, т. кип. 118—120°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,0517. Найде-

но, %: C 66,21; H 9,28; N 6.05. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: C 66,40; H 9,79; N 5,53. ИК спектр, (тонкий слой), ν, $см^{-1}$: 1725 (C=O), 3090 (=CH_2). Спектр ПМР (CCl_4), δ, *м. д.*: 1,3—1,6 м ([6H, $(CH_2)_3$], 2,0—2,9 м [8H, $(CH_2)_2NCHCHCCH_2$], 3,6 с (3H, OCH_3), 3,3—3,39 м (4H, CH_2OCH_2), 4,7—4,9 м (2H, =CH_2).

4-Метилен-3-(морфолилкарбметоксиметил)тетрагидропиран (IVб). Выход 41%, т. кип. 120—122°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4880. Найдено, %: C 61,70; H 8,52; N 5,32. $C_{13}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 61,55; H 8,23; N 5,49.

4-Метилен-3-(N,N-диэтиламинокарбметоксиметил)тетрагидропиран (IVв). Выход 50%, т. кип. 100—102°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4679; d_4^{20} 0,9982. Найдено, %: C 65,02; H 9,81; N 5,90. $C_{13}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: C 64,73; H 9,54; N 5,81. ИК спектр, (тонкий слой), ν, $см^{-1}$: 1725 (C=O), 3090 (=CH_2). Спектр ПМР (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,95 т (6H, J = 6,6 *Гц*, CH_3CH_2), 1,0—2,1 м (3H, CH_2CCH), 2,4 кв (4H, J = 6,6 *Гц*, CH_3CH_2), 2,8—2,93 м (1H, CH), 3,7 с (3H, OCH_3), 3,55—3,8 м (4H, CH_2OCH_2), 4,6—4,75 м (2H, =CH_2).

4-Метил-3-(N,N-диэтиламинокарбметоксиметил)-3,6-дигидро-2H-пиран (VI). Выход 51%, т. кип. 94°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4656; d_4^{20} 0,9989. Найдено, %: C 65,05; H 9,81; N 6,00. $C_{13}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: C 64,73; H 9,54; N 5,81. ИК спектр (тонкий слой): ν, $см^{-1}$: 1640 (C=C), 1730 (C=O). Спектр ПМР (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,95 т (6H, J = 6,6 *Гц*, CH_3CH_2), 1,65 уш (3H, CH_3C=), 2,05—2,2 м (1H, OCH_2CH) 2,4 кв (4H, CH_3CH_2), 2,6—2,8 м (1H, CH), 3,7 с (3H, OCH_3), 3,7—3,95 м (4H, CH_2OCH_2), 5,45—5,65 м (1H, =CH).

2-ԴԻՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼԱՅԻՆ ԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԽԻԶԱՆՑՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Մ. Մ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կարբմեթօքսիմեթիլ և 2H-դիհիդրոպիրանիլային խմբավորում պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորումը։

Ցույց է տրված, որ նշված աղերը նատրիումի մեթիլատի ազդեցությամբ ենթարկվում են վերախմբավորման առաջացնելով դի- և տետրահիդրոպիրանային շարքի դիալկիլամինոթթուների մեթիլ էսթերներ։

STIVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING DIHYDRO-2H-PYRANYL GROUP

A. H. GUEVORKIAN, N. M. KHIZANTSIAN, K. H. PETROSSIAN and M. S. SARGSSIAN

Stivens rearrangement of two types of ammonium salts containing dihydro-2H-pyranyl group under the action of sodium methylate has been investigated. It has been shown that the yields of the resulting amines are up to 50—60 per cent.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Аракелян А. С., Пенсян Г. А.* — ХГС, 1981, № 8, с. 1025.
2. *Саргсян М. С., Петросян К. А., Геворкян А. А.* — Арм. хим. ж., 1959, т. 42, № 12, с. 774.
3. *Огородников С. К., Идлис Г. С.* — Производство изопрена. Л., Химия, 1973.
4. *Кочарян С. Т., Оганджанян С. М., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 42.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 529—532 (1990 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

АММОНОЛИЗ И ГИДРАЗИНОЛИЗ ЭФИРОВ ТРИАЗИНИЛАМИНОМАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 VI 1989

Установлено, что триазиниламиномалоновые эфиры с аммиаком и метиламином образуют продукты внутримолекулярной циклизации—2-(имидазолидинил-1,3)-4,6-замещенные-*симм*-триазины.

Аналогичные продукты циклизации образуются также при гидразинолизе указанных эфиров.

Табл. 1, библ. ссылок 4.

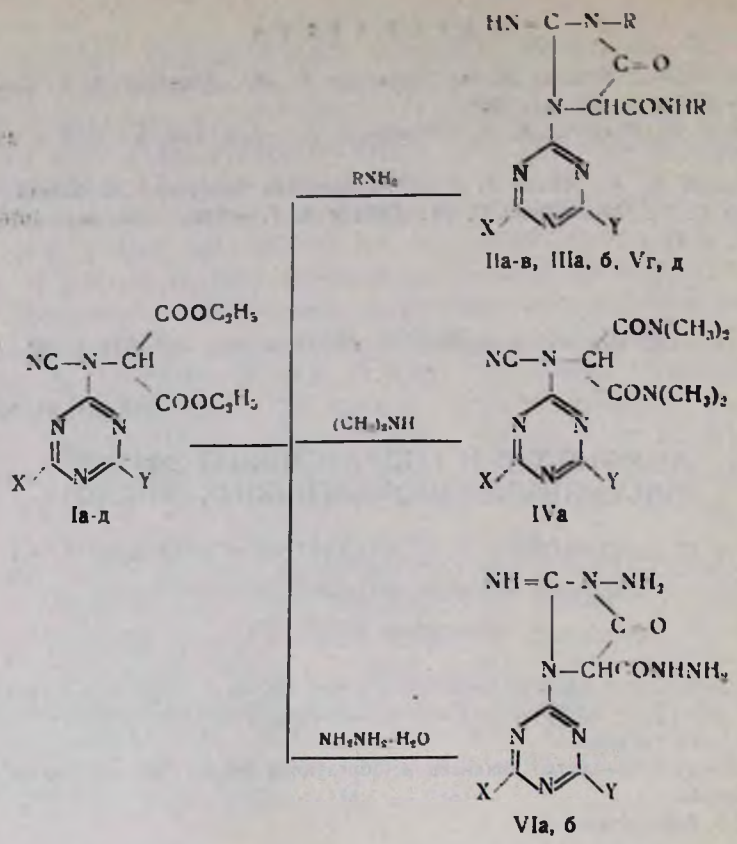
Благодаря наличию весьма реакционноспособных циан- и карбалкоксигрупп эфиры N-циан-N-*симм*-триазинилуксусных кислот легко подвергаются различным реакциям сольволиза с образованием гидантоинил-*симм*-триазинов [1].

В настоящей статье приведены результаты аммонолиза и гидразинолиза ранее описанных эфиров N-циан-N-*симм*-триазиниламиномалоновых кислот [2]. Установлено, что под действием аммиака и метиламина указанные эфиры Ia-в превращаются в 2-(имидазолидинил-1,3)-*симм*-триазины (II, III).

Взаимодействие эфиров Ia с диметиламином протекает исключительно за счет сложноэфирной группы с образованием N-циан-N-триазиниламиномалонилдиамидов (IVa).

Если же исходные эфиры I являются производными хлор-*симм*-триазина, то при аммонолизе атом хлора замещается на остаток амина и образуются производные 2-(имидазолидинил-1,3)-*симм*-триазинов (Vг, д).

Исходя из высокой биологической активности гидразидов кислот [3, 4] нами осуществлен также гидразинолиз эфиров I в имидазолидинил-*симм*-триазины VIa, б.



Ia, IIa, IIIa, IVa, VIa. $X=Y=N(CH_3)_2$; Iб, IIб, IIIб, VIб. $X=SCH_3$, $Y=N(CH_3)_2$;
Iв, Iв. $X=OCH_3$, $Y=N(CH_3)_2$; IIa, б, в. R=H; IIIa, б. $R=CH_3$;
Iг. X=Cl, $Y=N(CH_3)_2$; Vг. $X=NHCH_3$, $X=N(CH_3)_2$;
Iд. X=Cl, $Y=NHC_2H_5$; Vд. $X=NHCH_3$, $Y=NHC_2H_5$.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе «МХ-1303» с прямым вводов образца в область ионизации при энергии ионизации 50 *эВ*. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан, 1 : 1 или 1 : 2, проявление 2% $AgNO_3$ + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(2-Имино-4-оксо-5-карбонамидо-1,3-имидазолидинил-1)-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (IIa-в, IIIa-б, Vг, д). 10 *мл* метанола насыщают при охлаждении льдом аммиаком (или метиламином) и добавляют к 0,05 моля соединения I в 5 *мл* метанола. Смесь оставляют при комнатной температуре 96 *ч*. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом (табл.). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1660 (C=O, C=N), 3360, 3500, 3210 (NH, NH_2), 1560, 1500 (C=N). Масс-спектр IIa, V, m/z, %: 307 (100) M^+, 292 (42), 278 (16), 263 (80), 250 (22). Масс-спектр IIIa, V, m/z, %: 335 (100) M^+, 320 (6), 304 (18), 278 (82), 263 (16), 252 (10), 235 (6), 222 (13).

Диметилдиамид-N-циан-N-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)аминомалоновой кислоты (IVa). 10 *мл* метанола насыщают диметиламином при охлаждении льдом, добавляют к суспензии 1,82 *г* (0,005 моля) соединения Ia в 5 *мл* этанола. Смесь нагревают в ампуле 24 *ч* при 50°, затем отфильтровывают выпавший осадок. Выход 0,75 *г* (41,2%) с т. разл. 278—280°. Найдено, %: N 34,92. $C_{15}H_{22}N_9O_2$. Вычислено, %: N 34,71. M^+ 363. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1670, 1630 (O=C—N), 2240 (C≡N), 1510, 1580 (C=N).

Таблица

Имидазолидинил-*симм*-триазины

Соединение	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
			N	S		N	S	
IIa	254—255	0,35	41,43	—	$C_{11}H_{17}N_9O_2$	41,04	—	93
IIб	230—232	0,36	36,09	9,85	$C_{10}H_{14}N_8O_2$	36,12	10,32	58,9
IIв	246—248	0,38	38,21	—	$C_{10}H_{14}N_8O_3$	38,09	—	55
IIIa	274—276	0,62	36,84	—	$C_{13}H_{21}N_9O_2$	37,6		90,3
IIIб	258—260	0,63	33,45	9,95	$C_{12}H_{18}N_8O_2$	33,13	9,46	56,3
Vг	270—272	0,61	38,85	—	$C_{12}H_{19}N_9O_2$	39,2	—	80
Vд	273—275	0,59	38,85	—	$C_{12}H_{19}N_9O_2$	39,2	—	55
VIa	234—235	0,31	45,2	—	$C_{11}H_{19}N_{11}O_3$	45,6	—	88
VIб	218—220	0,32	42,9	9,93	$C_{10}H_{16}N_{10}O_2$	41,17	9,41	85

2-(2-Имино-3-амино-4-оксо-5-карбонгидразидо-1,3-имидазолидинил-1)-1,6-бис-замещенные-симм-триазины (VIa, б). К 0,005 моля соединения I в 12 *мл* этанола прибавляют 0,85 *мл* (0,015 моля) 84% гидразингидрата. Смесь кипятят 5—6 *ч*, охлаждают, добавляют 20—25 *мл* эфира и фильтруют полученные кристаллы (табл.). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600 (C=N), 3350, 3470, 3210 (NH, NH_2), 1650, 1630 (C=O, C=N). Масс-спектр VIa, V, m/z, %: 337 (70) M^+, 322 (8), 306 (16), 279 (14), 264 (12), 195 (42), 182 (100), 167 (78).

ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԱՄԻՆԱՄԱԼՈՆԱԹԹՎԱՅԻՆ ԹԹՐՆԵՐԻ ԱՄԻՆՈԼԻԶԸ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶԻՆՈԼԻԶԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ

Յույց է տրված, որ տրիազինիլամինամալոնաթթվային եթերները ամոնիակի և մեթիլամինի հետ առաջացնում են ներմոլեկուլային ցիկլման արդասիքներ՝ 2-(իմիդազոլիդինիլ-1, 3)-4, 6-տեղակալված-սիմ-տրիազիններ։ Նշված եթերների հիդրազինոլիզի ժամանակ ևս ստացվում են ցիկլման նույնատիպ միացություններ։

AMINOLYSIS AND HYDRAZINOLYSIS OF TRIAZINYLAMINOMALONATES

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

The derivatives of imidazolidino-*s*-triazine have been obtained by aminolysis and hydrazinolysis of triazinylaminomalonates.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 714.
2. *Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 267.
3. *Баскаков Ю. А., Мельникова И. А.* — Химия в сельском хозяйстве, 1968, № 1, с. 46.
4. Авт. свид. 956475 (1981), СССР/*Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.*— Бюлл. изобр., 1982 ,№ 33.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 532—536 (1990 г.)

УДК 661.185+541.182

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

X. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-(ДИМЕТИЛ)-(4-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЙХЛОРИДОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, Х. КАУАС, А. С. ХАЧАТРЯН, К. А. НЕРСИСЯН, А. В. БАБАХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

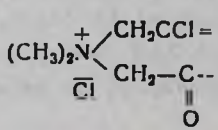
Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 1989

Изучены закономерности термической деструкции алкилоксикарбонилметил-(диметил)-(4-фенил-2,3-дихлор-2-бутенил)аммонийхлоридов, их поверхностная активность, влияние органических и неорганических добавок на мицеллообразование в водной среде. Показано, что метанол увеличивает ККМ, однако в ряду метанол-гексанол она уменьшается. В присутствии неорганических солей проявляется вторая ККМ, которая с ростом концентрации солей увеличивается.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 7.

В работе исследовано термическое разложение четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) общей формулы:



где $n = 5—10$, а также поверхностные, пено- и мицеллообразующие свойства их водных растворов.

AMINOLYSIS AND HYDRAZINOLYSIS OF TRIAZINYLAMINOMALONATES

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

The derivatives of imidazolidino-*s*-triazine have been obtained by aminolysis and hydrazinolysis of triazinylaminomalonates.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 714.
2. *Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 267.
3. *Баскаков Ю. А., Мельникова И. А.* — Химия в сельском хозяйстве, 1968, № 1, с. 46.
4. Авт. свид. 956475 (1981), СССР/*Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.*— Бюлл. изобр., 1982 ,№ 33.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 532—536 (1990 г.)

УДК 661.185+541.182

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

X. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-(ДИМЕТИЛ)-(4-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЙХЛОРИДОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, Х. КАУАС, А. С. ХАЧАТРЯН, К. А. НЕРСИСЯН, А. В. БАБАХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

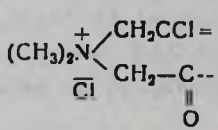
Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 1989

Изучены закономерности термической деструкции алкилоксикарбонилметил-(диметил)-(4-фенил-2,3-дихлор-2-бутенил)аммонийхлоридов, их поверхностная активность, влияние органических и неорганических добавок на мицеллообразование в водной среде. Показано, что метанол увеличивает ККМ, однако в ряду метанол-гексанол она уменьшается. В присутствии неорганических солей проявляется вторая ККМ, которая с ростом концентрации солей увеличивается.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 7.

В работе исследовано термическое разложение четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) общей формулы:



где $n = 5—10$, а также поверхностные, пено- и мицеллообразующие свойства их водных растворов.

Методика и условия проведения экспериментов описаны в [1].

ЧАС синтезированы при комнатной температуре взаимодействием эквимолярных количеств 1-диметиламино-2,3-дихлор-4-фенил-2-бутена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты.

$$C_6H_5{-}CH_2CCl{-}CClCH_2N(CH_3)_2 + C_nH_{2n+1}OCOCH_2Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [C_6H_5{-}CH_2CCl{-}CClCH_2N(CH_3)_2CH_2OCOC_nH_{2n+1}]Cl$$

Полученные ЧАС, очищенные многократным промыванием сухим эфиром, представляют собой хорошо растворимые в воде белые кристаллические вещества. Строение соединений установлено на основании данных элементного анализа и ИК спектров.

Проведен термогравиметрический анализ указанных солей. В качестве примера на рис. 1 приведена термограмма для ЧАС с $n = 10$ (ЧАС-10). Анализ полученных термограмм показал, что с удлинением алкильного радикала в молекулах ЧАС температура плавления [температура первого экстремума (кр. 1 рис. 1)] понижается. При дальнейшем нагреве начинается постепенное разложение ЧАС. При их термоокислении наблюдается изотермический пик. Если для ЧАС с $n = 5$ изотермический пик разложения наблюдается при 548 К, то с увеличением «n» пик смещается в сторону более высоких температур (для ЧАС-10 $T = 555$ К). Температура начала потери массы для изученного ряда ЧАС одна и та же ~ 373 К, а общая потеря массы не зависит от значения «n» и при 623 К составляет $\sim 66\%$ от начального веса.

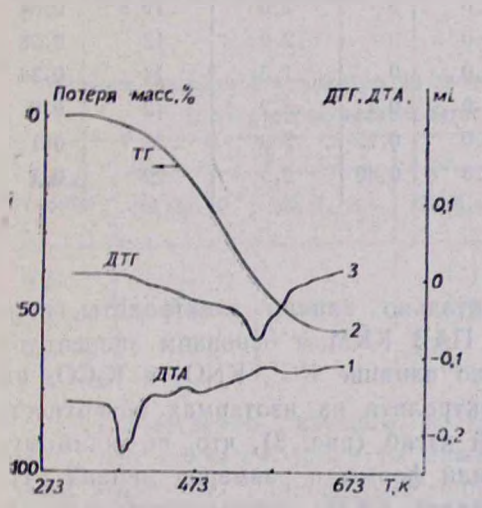


Рис 1. Термограммы ЧАС-10 (скорость нагревания 2,5 *град/мин*): 1 — кривая дифференциального термического анализа (ДТА), 2 — дифференциальная кривая термогравиметрии (ДТГ); 3 — кривая термогравиметрии.

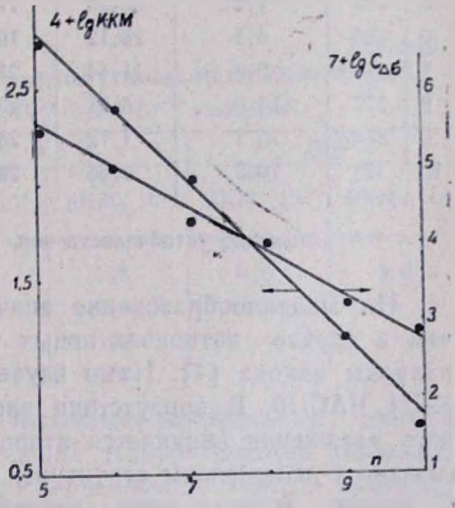


Рис 2 Зависимость логарифмов ККМ и C_{20} от n.

Изученные ЧАС являются типичными мицеллообразующими ПАВ. С ростом «n», с усилением гидрофобности они более легко переносятся из объема раствора на границу раздела фаз раствор/воздух и по-

верхностная активность (G) увеличивается (табл. 1). Из приведенных данных следует, что для ЧАС с $n = 5 \div 7$ изменение G не подчиняется правилу Дюкло-Траубе; оно выполняется только для ЧАС с $n = 8 \div 10$.

Из зависимости $\lg G_{\text{ад}} = f(n)$ (рис. 2) рассчитан адсорбционный потенциал на 1 моль метиленовых групп [2], который равен 3,1 *кДж/моль*. Это совпадает с литературными данными для неионогенных ПАВ [2, 3].

С ростом «n» устойчивость пены увеличивается (табл. 1), однако первые члены этого ряда практически не способны к пенообразованию.

Из табл. 1 видно, что, как и следовало ожидать, с ростом «n» ККМ уменьшается и эта закономерность подчиняется известному правилу (рис. 2): $\lg \text{ККМ} = A - Bn$. По формуле $\Delta G = RT \ln N$ рассчитано изменение свободной энергии мицеллообразования, где N — ККМ, выраженная в мольных долях. Из значений ΔG (табл. 1) следует, что с ростом «n» в молекулах ЧАС мицеллообразование становится термодинамически более выгодным процессом.

Таблица 1

Некоторые физико химические характеристики изученных ЧАС

n	$t_{\text{пл}}$ · К	$G \cdot 10^6$, *дин·см²/моль*	ККМ · 10^3, *кмоль/м³*	$-\Delta G$, *кДж/моль*	h*	$-\Delta G_{CH_2}$, *кДж/моль*	ΔG_p, *кДж/моль*	ГОЭС
5	388	1,2	56,23	17,0	0	2,0	10,5	0,64
6	385	3,5	25,12	19,0	0	2,0	12	0,38
7	380	8,0	11,44	21,0	0	1,5	14	0,34
8	377	13,0	6,31	23,0	0,17	3,2	12	0,9
9	374	25,1	1,72	26,0	0,22	2,9	28,7	001
10	373	70,5	0,55	29,0	0,46	2,9	29	0,1

* h — значение устойчивости пен.

На мицеллообразование значительно влияют электролиты, причем в случае катионоактивных ПАВ ККМ в основном зависит от природы аниона [4]. Нами изучено влияние KCl, KNO_3 и K_2CO_3 на ККМ ЧАС-10. В присутствии электролита на изотермах поверхностного натяжения появляется второй изгиб (рис. 3), что, по-видимому, связано с изменением структуры или формы и размеров мицелл [4]. С ростом концентрации электролита ККМ уменьшается (рис. 3, табл. 2), что соответствует известной в литературе закономерности по влиянию электролитов на ККМ. Интересно, что при этом вторая точка изгиба перемещается в сторону больших концентраций ЧАС. Эти изменения значительно зависят и от природы аниона (табл. 2).

Изучение влияния спиртов (метанол—гексанол) на ККМ показало, что оно существенно зависит от природы спирта (рис. 4). В их присутствии увеличивается молекулярная растворимость ПАВ в среде, вследствие чего ККМ должна увеличиваться. С другой стороны, спирты уменьшают диэлектрическую проницаемость системы, что

должно привести к уменьшению степени диссоциации ПАВ и, следовательно, к уменьшению ККМ. Надо учесть и то, что с молекулами ПАВ длинноцепочные спирты образуют смешанные мицеллы и ККМ уменьшается [3—5]. Таким образом, влияние спиртов носит неоднозначный характер. Так, метанол увеличивает, этанол практически не влияет, а бутанол и гексанол уменьшают ККМ (рис. 4), что можно объяснить с учетом совокупности указанных выше факторов.

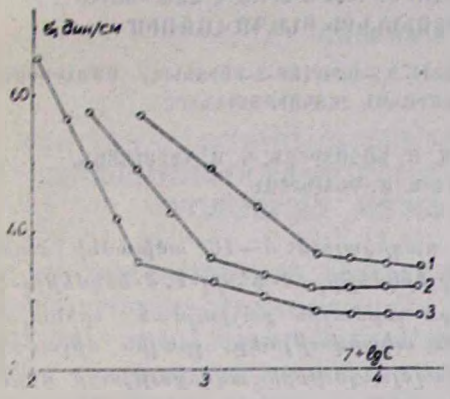


Рис 3. Изотермы поверхностного натяжения ЧАС-10 при различных концентрациях хлорида калия: 1 — 0 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2 *кмоль/м*³.

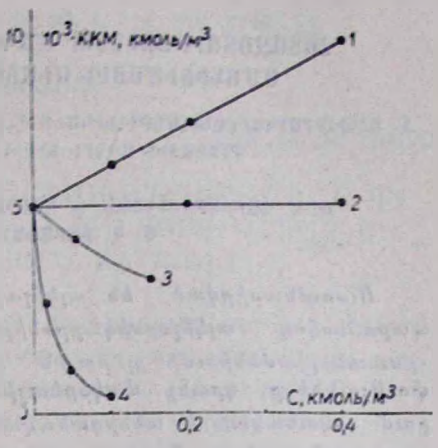


Рис. 4. Влияние спиртов на ККМ ЧАС-10: 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — бутанол; 4 — гексанол

Таблица 2

Влияние природы и концентрации электролитов (*кмоль/м*³) на ККМ ЧАС-10. В отсутствие электролитов ККМ = $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ *кмоль/м*³

Электролит	0,05		0,1		0,2	
	$ККМ_1 \cdot 10^4$	$ККМ_2 \cdot 10^4$	$ККМ_1 \cdot 10^4$	$ККМ_2 \cdot 10^4$	$ККМ_1 \cdot 10^4$	$ККМ_2 \cdot 10^4$
KCl	—	—	1,0	3,6	0,4	5,0
KNO_3	0,4	6,0	0,2	6,6	—	—
K_2CO_3	0,3	16,6	—	—	—	—

Количественно изучены и гидрофильно-липофильные свойства ЧАС, что является одной из важнейших технологических характеристик ПАВ [6]. Гидрофильно-липофильное энергетическое соотношение (ГОЭС) определяется по формуле [7]:

$$ГОЭС = \Delta G_n + \Delta G_k / \Delta G_p ,$$

где ΔG_n, ΔG_k и ΔG_p являются инкрементами ΔG, обусловленными переходом в состав мицелл полярных групп ПАВ (ΔG_n), противоионов (ΔG_k) и углеводородных радикалов (ΔG_p). $\Delta G_p = n\Delta G_{CH_2}$, а ΔG_{CH_2} — изменение свободной энергии мицеллообразования, приходящееся на одну метиленовую группу углеводородного радикала и равное разности двух соседних членов одного ряда ПАВ:

$$\Delta G_{CH_2} = (\Delta G)_{n-1} - (\Delta G)_n$$

Вычисленные значения ΔG_{CH_2}, ΔG_p и ГОЭС приведены в табл. 1.

Таким образом, на основании исследований по изученному классу ЧАС установлено, что они являются мицеллообразующими ПАВ. Полученные количественные характеристики могут быть использованы для определения областей их применения.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

X. ԱԼԿԻԼՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼԵՐԿՄԵԹԻԼ-(4-ՖԵՆԻԼ-2,3-ԵՐԿՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Խ. ԿԱՈՒԱՍ, Ա. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ալկիլային ռադիկալում 5—10 ածխածնի ատոմ պարունակող ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլերկմեթիլ-(4-ֆենիլ-2, 3-երկմեթիլ-2-բուտենիլ)ամոնիումի քլորային աղերի ջերմային քայքայման օրինաչափությունները, դրանց մակերևույթային ակտիվությունը, ջրային միջավայրում օրգանական և անօրգանական հավելանյութերի ազդեցությունը միցելագոյացման վրա։ Ցույց է տրված, որ մեթանոլը մեծացնում է ՄԿԿ, սակայն մեթանոլ-հեքսանոլ շարքում այն փոքրանում է։ Անօրգանական աղերի ներկայությամբ առաջանում է երկրորդ ՄԿԿ, որը աղերի կոնցենտրացիայի աճով մեծանում է։

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED SURFACTANTS ON THE BASIS OF AMMONIUM COMPOUNDS

X. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALKYLOXYCARBONYL-METHYL(DIMETHYL)-(4-PHENYL-2.3-DICHLORO-2-BUTENYL)-AMMONIUM CHLORIDES

R. S. HAROUTYUNIAN, Kh. KAWASS, A. S. KHACHATRIAN, K. A. NERSISSIAN, A. V. BABAKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The regularities of thermal decomposition of the title compounds, their surface activity, the influence of some organic and inorganic additives on micelleformation in aqueous medium have been studied. It has been shown that methanol increases the CCM but in methanol-hexanol series it decreases. In the presence of inorganic salts the second CCM appears, which increases concurrently with the salts' concentration rise.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арутюнян Р. С., Бабаханян А. В., Пирумян Г. П., Бабаян В. О.* — Колл. ж., 1988, т. 50, № 5, с. 979.
2. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймана. М., Высшая школа, 1972, с. 126.
3. *Абрамзон А. А.* — Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1981, с. 123.

4. *Шимода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.* — Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир, 1966.
5. *Арутюнян Р. С., Беблерян Н. М.* — Межвуз. сб. химия и хим. технология. Ереван, ЕГУ, 1987, № 4, с. 187.
6. Эмульсии/под ред. Ф. Шермана. Л., Химия, 1972, с. 448.
7. *Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Скрылев Т. Л.* — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1987, т. 30, № 8, с. 72.

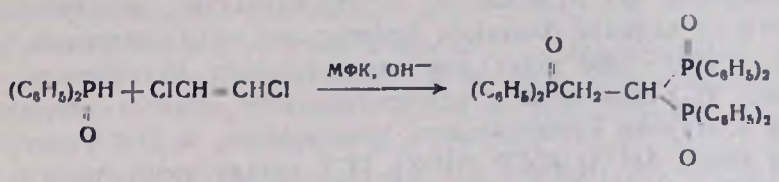
Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 537 (1990 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.241+547.34

СИНТЕЗ 1,1,2-ТРИС(ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДО)ЭТАНА ИЗ ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА И 1,2-ДИХЛОРЭТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В ходе разработки технологически приемлемых методов синтеза полидентантных фосфиноксидных комплексообразователей нами установлено, что 1,2-дихлорэтилен (цис-, транс- или смесь) легко реагируют с дифенилфосфиноксидом в присутствии катализатора межфазного переноса—тетрабутиламмонийбромa (ТБАБ) с образованием 1,1,2-трис(дифенилфосфиноксида) этана с выходом 67,2%.



Экспериментальная часть

Смесь 1,2 *г* 50% водного раствора КОН, 10 *мл* бензола, 0,3 *г* ТБАБ, 2 *г* (0,011 моля) дифенилфосфиноксида и 0,5 *г* (0,005 моля) дихлорэтилена нагревали при интенсивном перемешивании и кипячении в течение 3 *ч*, после чего бензольный слой отделили от водного, промыли водой. Водный слой растворили в ацетоне, переосадили из воды, образовавшуюся кристаллическую массу растворили в бензоле. Бензольные растворы объединили и высушили над Na_2SO_4. После отгонки бензола получили 1,35 *г* (67,2%) 1,1,2-трис(дифенилфосфиноксидо)этана с т. пл. 207—208°. Вычислено, %: C 72,38; H 5,24; P 13,19. Найдено, %: C 71,99; H 5,73; P 13,52. $C_{38}H_{33}O_3P_3$. Спектр ЯМР P_{31}, внешний стандарт 85% H_3PO_4, в $CHCl_3$ (δ, *м. д.*, Y *Гц*) (28,43), 1P, т. ($^3Y_{PP}$ 13,7); (30,75), 2P, д. ($^3Y_{PP}$ 13,7).

Н. Ю. ГРИГОРЯН
Р. А. ХАЧАТРЯН
П. В. ПЕТРОВСКИЙ
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии
АН Армении СР, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 538—546 (1990 г.)

РАЗВИТИЕ ТСХ В АРМЕНИИ ЗА 50 ЛЕТ

В 1938 году советскими учеными Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер был предложен новый вариант хроматографии [1], существенно развивающий хроматографию, предложенную русским ботаником М. С. Цветом [2]. Эта дата, с которой уже прошло более полувека связана с рождением метода, называемого тонкослойной хроматографией (ТСХ). Возможности метода ТСХ и некоторые его преимущества перед другими методами разделения микроколичеств веществ определяли довольно интенсивное развитие работ в этой области со дня возникновения.

Началом применения и развития метода ТСХ в Армении можно считать конец пятидесятых и начало шестидесятых годов. В области органического анализа метод ТСХ начал применяться в республике несколько раньше и используется более широко, чем в неорганическом анализе. Поскольку Армения имеет колоссальные запасы и большой ассортимент природных сорбентов, в республике получили развитие исследования физико-химических свойств природных и синтетических неорганических сорбентов и работы по приготовлению ТСХ-пластин с использованием этих сорбентов.

В области органического анализа пионером применения ТСХ был академик АН АрмССР М. А. Тер-Карапетян, под руководством которого на кафедре биохимии Ереванского государственного университета в 1961—1962 годах для идентификации нуклеотидов использовались ТСХ-пластинки с незакрепленными слоями силикагеля и оксида алюминия отечественного производства. В Институте органической химии АН АрмССР (ИОХ) ТСХ начала применяться в 1964—1965 годах, в основном, для контроля органических реакций при синтезе гетероциклических, фосфорорганических и непредельных соединений. Вначале для этих целей применялась ТСХ на незакрепленном слое оксида алюминия, а затем началось широкое применение пластинок «Силуфол» производства ЧССР для идентификации и определения чистоты синтезированных соединений. Так, под руководством академика АН АрмССР С. А. Вартаняна метод ТСХ был применен к. х. н. С. А. Мелконяном и др. в области химии винилацетилена для исследования продуктов реакции, идентификации и выявления количественных закономерностей исследованных реакций [3, 4].

В Научно-исследовательском и технологическом институте аминокислот (НИТИА) АрмССР с 1972 г. широко применяется ТСХ для качественного и количественного определения аминокислот в культуральных жидкостях микробиологического синтеза и в других объектах, содержащих аминокислоты.

Наиболее широкое применение нашел ТСХ-метод в работах агрохимических, токсикологических лабораторий и при контроле чистоты окружающей среды. В Армянском сельскохозяйственном институте начиная с 1975 г. ТСХ применялась для определения чистоты пестицидов, синтезированных в проблемной лаборатории кафедры

общей химии под руководством члена-корреспондента АН АрмССР В. В. Довлатяна [5—8]. В основном это были соединения сим-триазинового ряда, обладающие биологической активностью. Особое внимание уделялось ТСХ-анализу гербицидов метазина и сульфазина. Продукты превращения гербицидов в почве, которые обладают малой летучестью и не выходят из хроматографической колонки, были идентифицированы методом ТСХ. Так, был идентифицирован один из продуктов превращения метазина в почве. Метод ТСХ использован также для выяснения причины различий в сроках инактивации различных гербицидов.

Работа контрольно-токсикологической лаборатории республиканской станции защиты растений РПНО «Армсельхозхимия», организованной в 1974 году (зав. к. б. н. Э. К. Степанян), направлена на решение природоохранных задач. Здесь контролируются уровни остаточных количеств широко используемых пестицидов в выращиваемых с/х культурах как открытого, так и защищенного грунта в предуборочный период. Основной группой определяемых веществ методом ТСХ с использованием пластин «Силуфол», пластин с закрепленным цинкоксидным слоем, а также силикагелем являются инсектициды, фунгициды, гербициды, перетроиды по методикам, принятым ГОСТом, во всех районах АрмССР на всех культурах.

В лаборатории аналитической химии и метаболизма химических веществ филиала ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимеров и пластических масс МЗ СССР, организованной в 1977 г. к. х. н. Ю. А. Буниятяном, разработаны методики ТСХ-анализа ряда пестицидов, регуляторов роста растений, ингибиторов нитрификации, которые относятся к различным классам органических соединений. Указанные методы вошли в методические указания, утвержденные ГСЭН МЗ СССР для санслужбы, контрольно-токсикологических и агрохимических лабораторий. В разработанных методиках используются различные сорбенты (силикагель, оксид алюминия, катиониты) в закрепленных гипсом или крахмалом слоях. Широкое применение нашли стандартные пластинки для ТСХ «Силуфол», а также пластины с ионитовыми слоями типа «Фиксион-50» производства Венгерской Республики.

В Институте ботаники АН АрмССР к. б. н. Л. С. Маркосяном были разработаны методики ТСХ на целлюлозе для исследования количественного и качественного состава различных физиологически активных соединений и других метаболитов. Эти же методики применены в дальнейшем для исследования аминокислот, ростовых веществ растений и микроорганизмов.

Под руководством профессора Н. М. Бейлеряна на кафедре физической и коллоидной химии и в проблемной лаборатории кинетики полимеризационных процессов ЕрГУ успешно применяется метод ТСХ для изучения механизма окисления аминов, аминоспиртов пероксидом бензоила и персульфатом калия [9—11]. Ныне методом ТСХ изучается кинетика взаимодействия первичных и вторичных аминоспиртов с винильными мономерами.

В межкафедральной лаборатории экологической химии водной среды химического факультета ЕГУ под руководством к.х.н. Г. П. Пирумяна с помощью ТСХ изучается кинетика и механизм химической и фотохимической трансформации в природных водах пестицидов, ПАВ и некоторых органических соединений рыбохозяйственного назначения. Определяется также каталитическое влияние донных отложений на трансформацию различных антропогенных органических соединений.

Для контроля качества продукции—хлоропреновых каучуков к. х. н. Х. М. Ханамиряном с сотрудниками с 1987 г. с помощью ТСХ на пластинках с тонким слоем силикагеля, закрепленным гипсом, разработаны методики по определению стабилизаторов неозона Д и таурама Е в экстрактах каучуков, вырабатываемых на НПО «Наирит».

В Институте геологии АН АрмССР в лаборатории геологии нефти с 1980 года в хлороформном экстракте из скважин выделяют битумы, в которых методом ТСХ определяют смолы, масла и асфальтены. Для анализа в качестве сорбентов применяют слои из оксида алюминия, закрепленные гипсом.

Метод ТСХ применялся для определения основных классов липидов и фосфолипидов в биохимическом подразделении центральной научно-исследовательской лаборатории Ереванского института усовершенствования врачей МЗ СССР под руководством д. б. н. П. А. Казаряна. В 1979 г. им сконструирован спектральный денситометр в области спектра от 300 до 700 *нм*, предназначенный для количественного определения веществ, адсорбированных на ТСХ-пластинках, хроматографических бумагах, полиакриламидных или агаровых гелях при электрофорезе. С использованием ТСХ предложены методические рекомендации, а также способ определения активности воспалительного процесса при неспецифических заболеваниях легких, признанный изобретением (1986 г.) и широко внедренный в практику здравоохранения в Армянской ССР и некоторых других республиках. Эти методики включены в программу курсов усовершенствования врачей и на их основе издано учебное пособие «Хроматографические методы» [12].

В Ереванском медицинском институте ТСХ-пластины из силикагеля КСК применялись с 1969 года д. б. н. Э. Е. Мхеяном и к. х. н. Ш. Л. Шахбазяном для разделения и идентификации ганглиозидов (гликолипиды и гликолинголипиды) на 9 фракций. В качестве ПФ была применена смесь хлороформа, метанола и воды.

Использование метода ТСХ в Институте тонкой органической химии АН АрмССР начато с 1962 года. Пионерами применения этого метода в институте были д. х. н. Э. А. Маркарян и д. х. н. В. А. Мчацаканян. Ранние работы были связаны с анализом природных алкалоидов и их синтетических производных с применением незакрепленных слоев оксида алюминия. Затем начали применяться закрепленные слои силикагеля КСК и пластинки «Силуфол». В итоге методом ТСХ исследованы и исследуются такие лекарственные препараты, как

арпенал, этиенал, гаиглерон, кватерон, пуфемид, фуброметан и другие [13].

Вопросами приготовления, изучения свойств и применения сорбентов для ТСХ в АФ ИРЕА «Реахром» под руководством д. х. н., проф. С. Г. Бабаяна начали заниматься в 1975 г. Работы ориентировались, в основном, на развитие следующих направлений: изучение строения неорганических сорбентов; исследование физико-химических свойств природных и синтезируемых неорганических сорбентов; определение пригодности этих материалов для приготовления ТСХ пластин; разработка устройств для нанесения высококачественных тонких слоев и технологии опытно-промышленного производства пластин для ТСХ; разработка композиции суспензии для нанесения хроматографических слоев и изучение их реологических свойств; разработка методов контроля качества приготавливаемых слоев. В качестве подложки для пластин в основном применяли алюминиевую фольгу толщиной 100 *мкм* и стеклянные пластинки толщиной 1,2 и 2,2 *мм*. Ряд исследований, посвященных методам обработки подложек, позволил оптимизировать условия повышения их адгезивной способности.

Большая работа была проведена в области разработки сорбентов высокой разрешающей способности. Получены и проверены на пригодность для ТСХ силикагели с различными текстурными характеристиками и узким распределением пор по размерам, ассортимент оксидов алюминия с различным pH, образцы алюмосиликатов и обработанного природного диатомита и др. Сочетание методов криогранулирования, струйного измельчения, воздушной сепарации и седиментации в оптимальных режимах позволило создать высокопроизводительный метод получения узкофракционированных сорбентов. Изучено влияние гранулометрического состава сорбента на его хроматографические свойства и найдена зависимость оптимального размера зерна сорбента от его текстурных характеристик. Предложен высокоэффективный сорбент для ТСХ, состоящий из двух типов силикагелей с различным зернением.

Существенное увеличение разделительной способности обеспечило использование оксида алюминия с размером частиц 1—2 *мкм*.

Изучена зависимость прочности, плотности и однородности слоя от реологических свойств суспензии. Получено уравнение, связывающее качество суспензионной жидкости и связующего с физико-химическими параметрами сорбента. В качестве связующих в исследовательских работах использовались маисовый крахмал, поливиниловый спирт и золь кремнекислоты. Разработаны оригинальные конструкции устройств для нанесения суспензии сорбента (аппликаторов) на фольгу и стеклянные пластины, позволяющие получать однородные по толщине слои при измерении количества загруженной в аппликатор суспензии, а также получения пластин с предадсорбционной зоной.

В АФ ИРЕА «Реахром» смонтированы автоматические опытно-промышленные установки непрерывного получения ТСХ-пластин на фольге и стеклянной подложке. В настоящее время осуществляется

промышленный выпуск ТСХ-пластин со слоями силикагелей, оксида алюминия и диатомита, а также ВЭТСХ-пластин со слоем силикагеля на стеклянной и алюминиевых подложках, в т. ч. с люминофором на алюминиевой подложке размерами 5×15, 15×15 и 20×20 *см*, а на стеклянной подложке размерами 5×6 и 6×10 *см*. Найдены способы приготовления пластин с препаративными слоями, отличающимися большой эффективностью разделения в сравнении с зарубежными образцами (Merck, PTLC) вследствие использования более мелкого зернового состава в слое препаративной толщины и равномерного распределения частиц сорбента по толщине слоя. С помощью недорогой технологической переработки отходов фольготравильного цеха алюминиевого завода, представляющих влажный гидроксид алюминия бемитной модификации, получен активный оксид алюминия. Исследование полученного продукта в качестве адсорбента при разделении широкого круга веществ органического происхождения показало, что он не уступает импортным аналогам «Хемапол» (ЧССР), «Мерк» (ФРГ), «ВДН» (Великобритания).

В настоящее время ведутся работы по расширению ассортимента выпускаемой продукции. Исследуются возможности получения пластин со слоями модифицированных сорбентов, а также пластин специального назначения для разделения и идентификации наркотиков. Образцы пластин, изготовленных в АФ НПЕА «Реахром», исследовались в различных советских и зарубежных организациях. Было получено более 100 положительных актов, свидетельствующих о пригодности пластин для анализа аминокислот, их производных, липидов, пептидов, гербицидов, углеводородов, мед. препаратов, наркотических средств и множества других веществ [14—22].

В научно-исследовательском специальном технологическом отделении НПО ММП АрмССР с 1976 г. Г. Ш. Тер-Оганесяном и др. проводились исследования по разработке технологии получения пластин для тонкослойной хроматографии из диатомитов месторождений АрмССР на алюминиевой подложке. Ими же собрана технологическая промышленная установка по производству пластин под названием «Диафол» и выпущена партия в количестве 10 тыс. шт. В дальнейшем авторами проведены исследования по помолу и фракционированию силикагеля, отработана технология вакуум-воздушного сепарирования, что позволило освоить производство двух видов силикагеля для ТСХ: аналитической (СТХ-1Д) и высокоэффективной (СТХ-1ВЭ). Исследования позволили освоить и наладить промышленное производство пластин на стеклянной подложке в Эстонии [23, 24]. В настоящее время ведутся работы по созданию новых материалов для ТСХ. В 1977—1978 годах были проведены исследования по разработке способа получения сорбента-носителя из диатомита Джрадзорского месторождения и возможности его применения в ТСХ. Показано, что при разделении аминокислот диатомитовые пластины по селективности не уступают зарубежным [25].

В Институте неорганической химии (ИОНХ) АН АрмССР, в лаборатории, руководимой к.х.н. Э. Б. Оганесян, с 1978 г. проводятся иссле-

дования по синтезу сорбентов для ТСХ на основе карбонизированного гидрометасиликата кальция (КМК-20). Этот сорбент представляет собой поверхностно-слойный силикатный материал, который по своей хроматографической активности и разделительной способности для некоторых классов органических веществ превосходит широко применяемые в ТСХ силикагели (КСК и «Силуфол») [26—30].

С 1953 г. на кафедре аналитической химии Ереванского государственного университета д. х. н. Д. С. Гайбакяном с сотрудниками начаты работы по применению ТСХ-метода для решения теоретических [31—33], методических [34—48] и практических [49—68] вопросов. В области теории ТСХ в сотрудничестве с польскими учеными из Люблинского университета им. М. К. Склодовской получена математическая модель сорбционного процесса в ТСХ на основе теории адсорбции из многокомпонентных растворов, которая позволила оптимизировать условия разделения рения, молибдена и ванадия на незакрепленном слое оксида алюминия. Получена математическая модель ТСХ на утолщенном незакрепленном слое сорбента-оксида алюминия и определены параметры сорбции редких элементов и их зависимость от состава элюента, что позволяет оптимизировать процесс количественного разделения методом препаративной ТСХ (ПТСХ). В сотрудничестве с проф. Б. Н. Набиванцем (Киевский политехнический институт) взамен параметра разделения ΔR_f предложен новый, более информативный критерий R_{f_1}, а взамен коэффициента разделительной способности Rs — новый параметр — Rs*, позволяющий более объективно оценивать полноту разделения ионов методом ТСХ в условиях получения диффузных зон.

В области методики хроматографии разработаны методы тонкослойной электрохроматографии (ТСЭХ) и ТСХ для исследования процессов комплексообразования рения, молибдена, ванадия и вольфрама с роданид-, цитрат-, тартрат- и оксалат-ионами в водных и водно-смешанных средах, существенно ускоряющие определение концентрационных условий образования отдельных комплексов. ТСХ на незакрепленных слоях оксида алюминия и, особенно, её ионообменный вариант (ИОТСХ) с применением ионитовых тонких закрепленных слоев типа «Фикспон-50» рекомендована как метод исследования ионного состояния редких элементов и выяснения сосуществования ионных форм в водных растворах и их взаимных превращений в сочетании с ИК и рентгеновской спектроскопией. Разработана методика определения микроколичеств рения на ионитовом тонком слое фикспон-50 методом ионообменной тонкослойной электрохроматографии (ИОТСЭХ).

Проведена сравнительная оценка эффективных вариантов ТСХ (пробирочный, «Сэндвич», круговой и радиальный) при разделении рения, молибдена, ванадия и вольфрама и показаны их преимущества по сравнению с классической ТСХ. В сотрудничестве с проф. Н. М. Бейлеряном и сотр. предложено использовать ТСХ для быстрого контроля воздействия лазерного излучения (ЛИ) на сорбционные свойства хроматографических материалов. Показано существо-

вание оптимальной дозы облучения, способствующей увеличению активности адсорбционных центров сорбентов. Методом ТСХ на незакрепленных слоях оксида алюминия установлена зависимость сорбционного поведения 52 ионов 47 элементов от состава водно-органической ПФ. Последний облегчает выбор оптимальных условий разделения ряда смесей трудноразделяемых элементов и смеси ионов в различных степенях окисления.

Разработан препаративный метод хроматографического выделения и получения ионов на утолщенных слоях Al_2O_3 и показано, что он более чем в 10 раз превосходит по эффективности и экспрессности колоночную хроматографию. Автором настоящей статьи разработан способ приготовления пластин для ТСХ с слоями ионитов КУ-2 и АВ-17. Внедрение этих работ способствовало бы решению важных народнохозяйственных задач республики в области аналитической химии ряда редких элементов и производства хроматографических материалов.

На той же кафедре к. х. н. А. Г. Канканяном и к. х. н. С. Е. Гаспарян с 1970 г. ведутся исследования, посвященные применению природных сорбентов Армянской ССР (диатомит, бентонит, перлит и цеолит) в качестве носителей в ТСХ. Целью этих исследований была разработка методов разделения смесей неорганических ионов [69—76], а также решение методических вопросов по изучению физико-химических процессов [77—81]. В тонком слое диатомита осуществлено разделение катионов первой и второй подгруппы третьей аналитической группы (Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Mn^{2+}), катионов подгруппы меди четвертой аналитической группы (Cu^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+} и Pb^{2+}) и катионов пятой аналитической группы (As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+}), а также ионов редких элементов и платиновых металлов.

Автор уверен, что область применения ТСХ-метода в Армении намного шире, чем приводится в данном обзоре, и вряд ли ему удалось охватить в рамках данной работы все исследования, проводимые в республике.

Автор надеется, что данная обзорная работа не только продемонстрирует области применения методов ТСХ в Армении, но также послужит нахождению новых областей применения в народнохозяйственных отраслях и будет способствовать дальнейшему сотрудничеству с учеными в СССР и за его рубежами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Измайлов Н. А., Шрайбер М. С.* — Фармация, 1938, № 3, с. 1.
2. *Цвет М. С.* — Тр. Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биол., 1903, т. 14, с. 20.
3. *Мелконян С. А., Григорян Л. Г., Жамагорцян В. И., Вартанян С. Ы.* — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 3, с. 199.
4. *Мелконян С. А., Григорян Л. Г., Жамагорцян В. И., Вартанян С. А.* — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 7, с. 571.
5. *Папоян Т. З. ,Тарханян Г. К.* — Сб. научн. тр. Арм. СХИ, 1982, вып. 31, с. 29.
6. *Головкин Г. В., Мехакян Л. А., Тарханян Г. К., Папоян Т. З.* — Сб. научн. тр. Арм. СХИ, 1982, вып. 31, с. 35.

7. *Березовский М. Я., Хачатрян А. Р., Папоян Т. З., Тарханян Г. К.* — Химия в СХ, 1981, т. 20, № 7, с. 30.
8. *Березовский М. Я., Хачатрян А. Р., Папоян Т. З., Тарханян Г. К.* — Химия в СХ, 1983, т. 21, № 1, с. 32.
9. *Акопян Р. М., Бейлерян И. М., Чалтыкян О. А., Акопян Г. Д.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 644.
10. *Акопян Р. М., Чалтыкян О. А., Бейлерян И. М.* — Уч. зап. ЕГУ, 1973, № 2, с. 127.
11. *Бейлерян Е. М.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 649.
12. *Казарян П. А., Элоян Д. В.* — Хроматографические методы (адсорбционные и распределительные), М., 1962, 40 с.
13. *Балаян Р. Г., Одабашян Б. А.* — Материалы III съезда фармацевтов Армении. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1985, с. 106.
14. *Балаян К. А., Арутюнян А. М., Бабаян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 101.
15. *Арутюнян А. М., Амирханян С. А.* — Сб. научн. тр. ИРЕА. М., 1983, № 1, с. 112.
16. *Арутюнян А. М., Амирханян С. А.* — Зав. лаб., 1985, т. 51, № 1, с. 37.
17. *Арутюнян А. М., Амирханян С. А., Газумян А. Б.* — ВИНИТИ, № 192/79, 1986.
18. Авт. свид. 1290860, СССР/*Бабаян С. Г., Арутюнян А. М.* — Бюлл. изобр., 1987, № 2 (ДСП).
19. *Арутюнян А. М., Амирханян С. А.* — ЖПХ, 1986, т. 59, № 3, с. 516.
20. Авт. свид. 1258018, СССР/*Арутюнян А. М., Исаханян С. С., Бабаян С. Г.* — Бюлл. изобр., 1986, № 9 (ДСП).
21. Авт. свид. 13011484, СССР/*Арутюнян А. М.* — Бюлл. изобр., 1987, № 13.
22. Авт. свид. 1310017, СССР/*Амирханян С. А., Алиев В. К., Арутюнян А. М., Карапетян А. А., Бабаян С. Г.* — Бюлл. изобр., 1987, № 18.
23. *Зейтарян Г. М., Тер-Оганесян Г. М., Гаврилова Т. Б.* — Методы анализа и контроля производства в хим. пром. Научно-исследовательский ин-ст технико-экономических исследований в химии, М., 1974, № 20, с. 36.
24. *Зейтарян Г. М., Гаврилова Т. Б., Бабаян Г. Г., Тер-Оганесян Г. Ш.* — Промышленность Армении, 1984, № 9, с. 36.
25. *Зейтарян Г. М., Гаврилова Т. Б., Бабаян Г. Г.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 557.
26. *Овсепян Г. Ш., Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А., Оганесян Э. Б.* — ХПС, 1987, № 1, с. 149.
27. *Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мосикян С. М.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 30, № 1, с. 15.
28. *Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Оганесян Э. Б.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 31, № 9, с. 535.
29. *Овсепян Г. Ш., Мосикян С. М.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 31, № 12, с. 741.
30. *Арутюнян Б. С., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян Э. Б.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 32, № 3, с. 153.
31. *Набиванец Б. И., Гайбакян Д. С.* — ЖАХ, 1983, т. 38, № 11, с. 2085.
32. *Gathakian D. S., Rozylo J. K., Ponteeaz M.* — J. Liquid Chromatogr., 1985, v. 8, № 16, p. 2969.
33. *Гайбакян Д. С., Венцианов Е. В., Гайбакян Р. Д.* — Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 2, с. 94.
34. *Гайбакян Д. С., Агурян М. М.* — Арм. хим. ж., 1967, т. 20, № 9, с. 696.
35. *Гайбакян Д. С.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 1, с. 91.
36. *Гайбакян Д. С.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, 1, с. 93.
37. *Гайбакян Д. С., Бабаян Х. С., Григорян Ц. А.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 333.
38. *Гайбакян Д. С., Карапетян З. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, вып. 2, с. 394.
39. *Гайбакян Д. С.* — Уч. зап. ЕГУ, естест. науки, 1971, № 1, с. 71.
40. *Гайбакян Д. С., Сагрядян С. И.* — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 668.
41. *Гайбакян Д. С., Еникян Р. Т.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 5, с. 394.
42. *Гайбакян Д. С., Еникян Р. Т.* — ЖАХ, 1974, вып. 8, т. 29, с. 1921.
43. *Гайбакян Д. С., Бабаян Х. С., Саркисян Ж. В., Оганесян С. Б.* — Ренний. Химия. Технология. Анализ. М., Наука, 1976, с. 179.

44. *Гайбакян Д. С., Гнуни Дж. С.* — ЖНХ, 1976, т. 21, вып. 1, с. 128.
45. *Гайбакян Д. С., Егикян Р. Т.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 1, с. 7.
46. *Гайбакян Д. С., Асатрян Н. В., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г.* — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
47. *Гайбакян Д. С., Тоноян А. Ш., Буниатян К. А., Хачатрян А. Г.* — Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 3, с. 104.
48. *Гайбакян Д. С., Овсепян Г. Ш.* — Межвуз. сб. науч. тр. ЕГУ, Химия и хим. технология, 1989, вып. 5, с. 80.
49. *Гайбакян Д. С., Атурян М. М.* — Арм. хим. ж., 1967, т. 20, № 10, с. 806.
50. *Гайбакян Д. С., Атурян М. М.* — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 12, с. 1015.
51. *Гайбакян Д. С.* — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 1, с. 13.
52. *Гайбакян Д. С.* — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 3, с. 219.
53. *Гайбакян Д. С., Егикян Р. Т.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 1, с. 16.
54. *Гайбакян Д. С.* — Тр. Всесоюз. совещ. по проблеме рения. М., Наука, 1970, ч. 1, с. 80.
55. *Гайбакян Д. С., Бабаян Х. С.* — Зав. лаб., 1971, № 1, с. 9.
56. *Гайбакян Д. С., Егикян Р. Т.* — Уч. зап. ЕГУ, естест. науки, 1971, № 2, с. 63.
57. *Гайбакян Д. С.* — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 861.
58. *Гайбакян Д. С., Егикян Р. Т.* — ЖПХ, 1972, т. 35, № 12, с. 2623.
59. *Гайбакян Д. С., Егикян Р. Т.* — Уч. зап. ЕГУ, естест. науки, 1973, № 1, с. 53.
60. *Гайбакян Д. С., Саркисян Ж. В.* — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 19, с. 1991.
61. *Гайбакян Д. С., Егикян Р. Т., Мхитарян Л. Ф.* — Уч. зап. ЕГУ, естест. науки, 1975, № 2, с. 99.
62. Авт. свид. 1466470, СССР/*Бейлерян Н. М., Гайбакян Д. С., Чалтыкян Р. О., Зурначян М. Е., Гайбакян Р. Д.* — Бюлл. изобр., 1989, № 3 (ДСП).
63. *Гайбакян Д. С., Турунджян С. М., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г.* — Теория и практика сорб. процессов. Межвуз. сб. научн. тр., Воронеж, 1989, вып. 20, с. 113.
64. *Gaibakian D. S., Rozylo J. K., Poinewaz M.* — Ann. Univ. M. C. Sklodowska. Lublin. Polonia. Sectia A. A., 1983, v. 38, № 1, p. 1.
65. *Gaibakian D. S., Rozylo J. K., Poniewaz M.* — Chem. Anal. (PRL), 1985, v. 30, № 4, p. 527.
66. *Rozylo J. K., Gaibakian D. S., Janica M.* — Chem. Anal. (PRL), 1989, v. 34, № 2, p. 87.
67. *Гайбакян Д. С., Харито Э. Б., Гайбакян Р. Д.* — Теор. и практ. сорбционных процессов. Межвуз. сб. науч. тр., Воронеж, 1990, вып. 21, с. 119.
68. *Гайбакян Д. С., Андроникашвили Т. Г., Хачатрян А. Г.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 754.
69. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е., Тиликян А. С.* — Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 3, с. 69.
70. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е.* — Уч. зап. ЕГУ, 1976, № 1, с. 67.
71. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е., Согомонян С. Б.* — Уч. зап. ЕГУ, 1976, № 2, с. 79.
72. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е.* — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 2, с. 94.
73. *Гаспарян С. Е., Канканян А. Г.* — Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1, с. 119.
74. *Андроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канканян А. Г.* — Изв. АН ГрузССР, сер. хим., 1987, № 13, с. 229.
75. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е.* — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 3, с. 207.
76. *Гаспарян С. Е., Канканян А. Г.* — Уч. зап. ЕГУ, 1974, № 2, с. 57.
77. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е.* — Уч. зап. ЕГУ, 1979, № 1, с. 74.
78. *Канканян А. Г., Гаспарян С. Е.* — Уч. зап. ЕГУ, 1980, № 1, с. 95.
79. *Гаспарян С. Е., Канканян А. Г.* — Уч. зап. ЕГУ, 1981, № 3, с. 92.
80. *Гаспарян С. Е., Канканян А. Г., Андроникашвили Т. Г.* — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 3, с. 154.
81. *Андроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канканян А. Г.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 31.

Д. С. ГАЙБАКЯН
Ереванский государственный университет