

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

Խ Մ Բ Ո Ւ Գ Բ Վ Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Կրիզորյան, Վ. Վ. Գովարյան,
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аюлян, 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. Макташян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Химатрян

© Издательство АН Армении

Армянский химический журнал, 1990

ՇՆՊԻՆԻՆԻ և Ֆիզիկական Բիմբա

Ասատրյան Գ. Գ., Բաղդասարյան Գ. Կ., Բեյբության Վ. Մ., Գարամյան Գ. Գ.,
 Սարգսյան Ս. Տ., Հարությունյան Գ. Ա. — $Y_1Ba_2Cu_2O_{7-x}$ բարձր ջերմաս-
 տիճանային գերհաղորդիչների նստեցումը մեաազորգանական միացու-
 թյունների լուծույթների պիրոլիզով 621

Մուսոյան Լ. Մ., Մեացականյան Ռ. Ը. — Մեթանի իզոտոպային փոխանակումը
 ցինկի օքսիդի վրա 624

Սդիգարյան Ն. Գ., Ադիլսանյան Ջ. Մ., Խաչատրյան Լ. Ա., Մանթաշյան Ա. Հ. —
 HO_2 ռադիկալների հայտնաբերումը էթիլենի սնդիկի զուրյչիչներով զգայու-
 նացրած ֆոտոքեմիական օքսիդացման ռեակցիայում 628

Սեզրյան Ֆ. Խ., Ջանիկյան Հ. Հ., Մացոյան Գ. Պ., Թամազյան Կ. Մ. — 1,3,7-ի-
 ջրո-2-բուսանի ջրով հիդրոլիզման ռեակցիայի կինետիկան և 3-ջրո-2-
 բուսան-1-ուլի ստացման ռեակցիայի օպտիմալ պայմանների ընտրումը 632

Անօրգանական և անալիտիկ Բիմբա

Ասատրյան Ն. Վ., Մոնյան Ջ. Շ., Դոբրիկովա Ե. Ս., Գյուլրիկյան Ժ. Խ. — Մոլիբ-
 ղենի (VI) և վոլֆրամի (VI) կոմպլեքսոնատները, I. Mo^{VI} -ի և W^{VI} -ի
 խառը միջուկային նիտրիլաբիտացիոնային կոմպլեքսները ջրային լու-
 ժույթներում 638

Մոնյան Ջ. Շ., Դոբրիկովա Ե. Ս., Ասատրյան Ն. Վ. — Մոլիբդենի (VI) և վոլֆ-
 րամի (VI) կոմպլեքսոնատները, II. Մոլիբդենի (VI) խառը միջուկային
 ինոզիտացիոնային և β-օքսիէթիլմիտացիոնային կոմպլեքսները
 ջրային լուծույթներում 640

Դրիգորյան Լ. Հ., Լեռնյան Ս. Պ., Սարգսյան Կ. Վ., Գրիգորյան Ռ. Հ., Մուսա Ս. —
 Սնդիկի (II) և θ-[δ-(հեքսիէթիլամիդ)պենտիլ-2'-ամինո]-2-մեթօքսի-δ-
 ջրոսկրիդիների ֆլուորեսցենսային ռեակցիայի հետազոտումը 643

Օրգանական Բիմբա

Ռազինա Տ. Լ. — Ամոնիումային էլեկտրի քիմիա: 1* 649

Հակոբյան Ս. Մ., Ջալիկյան Մ. Գ. — 3-Ալիլի-6-մեթիլ-2-օքսո-1,4-դիօքսանների
 և դիօքսանների սինթեզը 664

Համազասպյան Գ. Ս., Համարձումյան Է. Ն., Դովլարյան Վ. Վ. — Ցիանամինո-
 սիմ-տրիտադիներին կալիումական ազերի փոխազդեցությունը ֆունկցիոնալ
 ազոպիլմադ հալոգեն ածանցյալների հետ 668

Բալայան Ռ. Ա., Ասոյան Է. Լ., Պողոսյան Ա. Վ., Մարգարյան Է. Ա. — Արիլալիլ-
 ամինների ածանցյալները: XXVI. Դարչնաթթվի էթերի արելացումը
 ֆոտոքեմիզով և օ-բրոմֆենոլով 672

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Асатрян Г. Г., Багдасарян Г. К., Бейбутия В. М., Карамян Г. Г., Саркисян С. А., Арутюнян Г. А.</i> — Осаждение тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ пиролизом растворов металлорганических соединений	621
<i>Мусоян Л. М., Мнацаканян Р. А.</i> — Изотопный обмен метана на оксиде цинка	624
<i>Едигарян Н. Г., Адилханян Дж. М., Хачатрян Л. А., Манташян А. А.</i> — Обнаружение радикалов HO_2 в реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления этилена	628
<i>Сигрян Ф. Х., Джаникян О. А., Мацоян Г. П., Тагмазян К. Ц.</i> — Кинетика гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена и оптимальные условия получения 3-хлор-2-бутен-1-ола	632

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Асатрян Н. В., Мгоян Э. Ш., Добрикова Е. О., Гюльбекян Ж. Х.</i> — Комплексоны молибдена (VI) и вольфрама (VI). I. Разноядерные нитрилотриацетаты Mo^{VI} и W^{VI} в водных растворах	635
<i>Мгоян Э. Ш., Добрикова Е. О., Асатрян Н. В.</i> — Комплексоны молибдена (VI) и вольфрама (VI). II*. Разноядерные иминодиацетаты и β -оксипиридины молибдена (VI) в водных растворах	640
<i>Григорян Л. А., Лебедева С. П., Саркисян К. В., Григорян Р. А., Муса С.</i> — Исследование флуоресцентной реакции ртути (II) с 2-метокси-6-хлор-9'(1-метил-4-диэтиламинобутиламино)акридина дигидрохлоридом в присутствии галогенидов	643

Органическая химия

<i>Разина Т. Л.</i> — Химия аммониевых илидов. I*	619
<i>Акопян С. М., Залиян М. Г.</i> — Синтез 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанов и диоксенов	664
<i>Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В.</i> — Реакция калиевых солей цианамино-сим-триазинов с функционально замещенными галогенпроизводными	668
<i>Балаян Р. С., Асоян Э. Л., Погосян А. В., Маркарян Э. А.</i> — Производные ариалкиламминов. XXVI. Арилирование эфира коричной кислоты фторбензолом и <i>o</i> -бромфенолом	672

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

- Assatryan G. G., Baghdassarian G. K., Baybutian V. M., Karamian G. G., Sargsstan S. T., Huratyuntan G. A.*—Deposition of High-Temperature Superconducting $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Thin Films by Pyrolysis of Metallo-Organic Compounds Solutions 621
- Musoyan L. M., Mnatsakanian R. K.*—Isotope Exchange of Methane on ZnO Catalyst 624
- Yedigarian N. G., Adikhanian J. M., Khachatryan L. A., Manthashian A. A.*—Detection of HO_2 Radicals in Photosensitized by Mercury the Oxidation Reaction of Ethylene 628
- Sngrian F. Kh., Junikian H. H., Matsoyan G. P., Tahmazian K. Tz.*—Kinetic Studies of 1,3-Dichloro-2-butene Hydrolysis and Optimal Conditions for 3-Chloro-2-butene 1-ol Preparation 632

Inorganic and Analytical Chemistry

- Assatryan N. V., Mhoyan Z. Sh., Dobrikova E. O., Gyulbekian Zh. Kh.*—The Complexes of Molybdenum (VI) and Tungsten (VI). I. Heteronuclear Mo^{VI} and W^{VI} Nitrile Triacetates in Aqueous Solutions 635
- Mhoyan Z. Sh., Dobrikova E. O., Assatryan N. V.*—The Complexes of Molybdenum (VI) and Tungsten (VI). II. Heteronuclear Iminodiacetates β -Oxyethyl Iminodiacetates of Mo (VI) in Aqueous Solutions 640
- Grigorian L. H., Lebedeva S. P., Sarkisstan K. B., Grigorian R. H., Musa S.*—A Study of the Fluorescence Reaction of Mercury (II) with 2-Methoxy-6-chloro-9-(1-methyl-4-diethylamino-butylamino)-acridine 643

Organic Chemistry

- Razina T. L.*—Chemia of Ammonium Iliide. I*. 649
- Hakopian S. M., Zaitnian M. G.*—The Synthesis of 3-Alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxanes and Dioxenes 664
- Hamazaspiyan G. S., Hambartsoumian E. N., Dovlatian V. V.*—The Reaction of Cyanamino-s-triazines' salts with Some Halogen-Substituted Derivatives 668
- Balayan R. S., Assoyan E. L., Poghosstan A. V., Markarian E. A.*—Derivatives of Arylalkylamines. XXVI. Arylation of the Ester of Cinnamic Acid by Fluorobenzene and *o*-Bromophenol 672

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.312.62.00539.238

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ПИРОЛИЗОМ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Г. АСАТРЯН, Г. К. БАГДАСАРЯН, В. М. БЕЙБУТЯН, Г. Г. КАРАМЯН,
С. А. САРКИСЯН и Г. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 22 II 1990

Методом пиролиза смеси растворов додеканатов Y, Ba и Cu получены сверхпроводящие пленки.

Исследованы их рентгеновские и ЭПР спектры, а также электрофизические характеристики.

Рис. 2, библиографических ссылок 5.

Для осаждения пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) широко используются химические методы, например, пиролиз растворов соответствующих солей или металлоорганических соединений (МОС) [1, 2, 4]. К преимуществам этого метода относятся простота приготовления стехиометрических смесей и безвакуумная технология.

Сущность метода заключается в нанесении раствора на подложку (пульверизацией, центрифугированием, окунанием) с последующей термообработкой, которая приводит к испарению растворителя и органической составляющей МОС, а также образованию оксида соответствующего металла или смеси оксидов. Важной стадией является получение по возможности более концентрированных вязких растворов для создания более толстых пленок. Растворимость МОС в органических растворителях тем больше, чем длиннее и разветвленнее углеводородные радикалы, поэтому в методе пиролиза используют металлокомплексы высших спиртов или органических кислот (стеараты, нафтенаты, гексанаты и др.).

В качестве исходных МОС нами были синтезированы додеканаты $(C_{12}H_{25}O)_n M$, где $M—Cu, Ba$ и Y . Синтез проводили следующим образом. В атмосфере осушенного азота к смеси 0,5 моля безводного додеканового спирта в 50 мл ацетонитрила добавляли при перемешивании 0,5 моля мелко нарезанного металлического натрия. Смесь нагревали в течение 30 мин при 30—35°. После синтеза додеканата к раствору добавляли ацетаты соответствующих металлов Y, Ba и Cu в соотношении $Y:Ba:Cu = 1:2:3$. В результате реакции замещения получались искомые продукты в виде осадка. После охлаждения раствор фильтровали и выпавшие кристаллы перекристаллизовывали и сушили над P_2O_5 .

Полученные додеканаты Y, Ba и Cu растворяли в смеси диметилформамида, триэтиламина и триэтаноламина (2:2:1). После нагре-

вания до кипения и длительного перемешивания (4 ч) образовывался раствор, в котором суммарное содержание Y, Ba и Cu составляло ~ 1 вес. %.

Несколько капель раствора наносили на вращающуюся подложку из ZrO_2 , сушили при 100° до испарения растворителя, затем высушивали в печи при 550° в течение 5—10 мин.

При этом происходило разложение МОС и образование темно-коричневой пленки, представляющей собой смесь оксидов Y, Ba и Cu. Для получения пленки толщиной 1—2 мкм указанные выше процедуры повторяли до 20 раз.

Заключительной стадией получения пленок является высокотемпературный отжиг. Подложка помещалась в печь, нагретую до $\sim 900^\circ$, и выдерживалась в ней в течение 10 мин. После чего температуру печи медленно снижали и выдерживали при 500° в течение 1 ч, затем печь выключали и после остывания извлекали подложку. Весь процесс проводили в токе осушенного кислорода. В итоге образовывалась гладкая черная пленка. Размеры зерен пленки, оцененные с помощью оптического микроскопа, составляли $2 \div 3$ мкм.

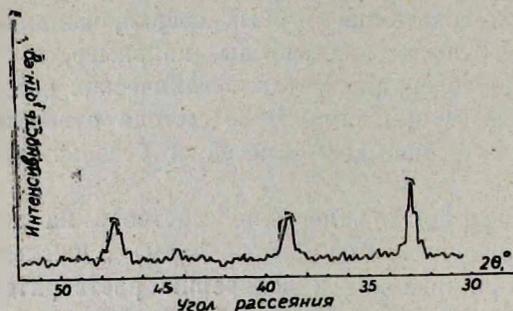


Рис. 1. Дифрактограмма пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

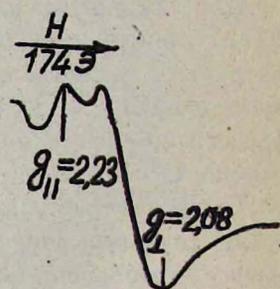


Рис. 2. Спектр ЭПР фазы Y_2 а uO_5 .

Были исследованы рентгеновские и ЭПР спектры, а также электрофизические характеристики полученных пленок.

На рентгенограмме, приведенной на рис. 1, наблюдаются пики, характерные для сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, соответствующие углам 2θ , равным $32,6; 39$ и 47° .

Известно, что амплитуда, форма и положение сигнала в спектрах ЭПР могут дать информацию о составе ВТСП. Измерения, проведенные на нашем образце, показали, что наряду со сверхпроводящей фазой, наличие которой сопровождается резким усилением сигнала в поле, близком к нулю (при 77 К), в пленках присутствует также не сверхпроводящая фаза Y_2BaCuO_5 (рис. 2). Для нее характерны значения g -факторов $g_{\parallel} = 2,23 \mp 1$ и $g_{\perp} = 2,08 \pm 1$ (при 293 К), которые обусловлены локализованными ионами Cu^{2+} [3].

Для исследования сверхпроводящих свойств проводились измерения зависимости сопротивления пленки от температуры четырехзондовым методом. Контакты к пленке выполнялись с помощью индия и сплава Вуда. Температура измерялась калиброванным кремниевым

диодом. Согласно полученным данным, температура начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c соответствовала 86 К. Температуру, соответствующую нулевому сопротивлению T_0 , определить не удалось, поскольку измерения проводились до температуры жидкого азота, однако сопротивление при 77 К снижалось приблизительно вдвое по сравнению с ρ_{86} .

По-видимому, такой широкий температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние связан с наличием вышеупомянутой фазы Y_2BaCuO_5 .

Таким образом, методом пиролиза растворов додеканатов Y, Ba и Cu получены сверхпроводящие пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Авторы выражают благодарность Петросян С. С. и Апояну А. К. за снятие дифрактограмм и спектров ЭПР.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ բԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐԻ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ ՄԵՏԱՂԱՍՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ՊԻՐՈԼԻԶՈՎ

Գ. Գ. ԱՍՏՐՅԱՆ, Գ. Կ. ԲԱՂԴԱՍՍԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Գ. Գ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ,
Ս. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Y, Ba և Cu դողեկանատների լուծույթների խառնուրդի պիրոլիզի մեթոդով ստացված են գերհաղորդչային թաղանթներ: Ուսումնասիրված են նրանց ռենտգենյան, էՊՌ սպեկտրները և էլեկտրոֆիզիկական հատկությունները:

DEPOSITION OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ THIN FILMS BY PYROLYSIS OF METALLO-ORGANIC COMPOUNDS SOLUTIONS

G. G. ASSATRIAN, G. K. BAGHDASSARIAN, V. M. BAYBUTIAN,
G. G. KARAMIAN, S. T. SARGSIAN and G. A. HARUTYUNIAN

Superconducting thin films have been prepared by the method of pyrolysis of Y, Ba and Cu dodekanates solutions.

X-ray, ESR and electrophysical characteristics of the films have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Rice C. E., van Dover R. B., Fisanck G. J. — Appl. Phys. Lett., 1987, v. 51, № 22, p. 1842.
- 2 Tatsumisago M., Sado H., Minami T. — Chem. Express, 1988, v. 3, № 5, p. 511.
- 3 Jiang-Tsu Yu, Jong Gen Hwang, Chrong-Chu Tsal — Solid State Communication, 1989, v. 70, № 2, p. 167.
- 4 Кауль А. Р. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, т. 34, № 4, с. 492.
- 5 Джонс Р. — Высокотемпературные сверхпроводники /под ред Д. Л. Нельсона. М., Мир, 1988, с. 336.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕТАНА НА ОКСИДЕ ЦИНКА

Л. М. МУСОЯН и Р. К. МНАЦАКАНЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 26 IV 1989

Изучены реакции изотопного обмена CH_4/OD , CH_4/D_2 и CH_4/CD_4 на катализаторе ZnO . Показано, что независимо от условий реакции всегда наблюдается последовательный дейтерообмен.

Оценена энергия активации реакции CH_4/D_2 , равная 67 ± 2 кДж/моль.

Показано, что предварительно адсорбированный кислород влияет на начальную скорость реакции обмена CH_4/OD , а увеличение парциального давления дейтерия в его смеси с метаном положительно влияет на начальную скорость обмена CH_4/D_2 и не влияет на порядок.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Изотопный обмен углеводородов интенсивно изучается для выяснения механизма активации углеводородов на поверхности оксидных, нанесенных и ненанесенных металлических катализаторов. С этой целью обычно используется реакция углеводорода с дейтерием на поверхности катализатора [1]. Для изучения механизма активации углеводородов можно использовать также реакцию изотопного обмена углеводорода с поверхностными гидроксильными группами [2, 3], или реакцию изотопного обмена между простыми углеводородами и их замещенными производными [2].

В предыдущих работах нами было показано, что изучение механизма активации метана на нанесенных платиновых катализаторах с помощью реакции CH_4/D_2 может привести к искаженным представлениям о взаимодействии метана с чистой поверхностью платины, в то время как использование реакции обмена между метаном и поверхностными OD-группами носителя через «спилловер» эффект дает более реальную картину активации метана.

Поскольку оксид цинка применяется в качестве как катализатора, так и подложки катализаторов для активации метана [4, 5], то для выяснения механизма этой реакции представляло интерес изучить изотопный обмен на данном катализаторе.

В представленной работе изучены кинетика и механизм изотопного обмена метана с поверхностными OD-группами катализатора ZnO . Эти данные сравнены с полученными при изучении кинетики и механизма обмена CH_4/D_2 и CH_4/CD_4 на ZnO . Изучено влияние предварительно адсорбированного кислорода на кинетику и механизм обмена CH_4/OD , а также влияние парциального давления дейтерия на кинетику и механизм изотопного обмена CH_4/D_2 .

Экспериментальная часть

Использовалась навеска катализатора ZnO массой 1 г с удельной поверхностью $58 \text{ м}^2/\text{г}$. Использованные вещества— CH_4 , D_2 , D_2O ,

СД₄—имели чистоту > 99,8%. Реакция обмена изучалась на высоковакуумной установке с предельным разрежением $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. Продукты реакции анализировались на омегатронном масс-спектрометре «ИПДО-2А». Для расчета масс-спектров метана и его дейтерий-содержащих изотопов использован атлас [6]. Обмен проводили в статическом реакторе, откуда при помощи диффузионного и молекулярно-ситового насосов через вентиль-дозатор и датчик масс-спектрометра при давлении $2,66 \cdot 10^{-4}$ Па непрерывно откачивалась небольшая часть реакционной смеси. Реакция изотопного обмена СН₄/ОД изучалась при давлении метана 1,33 Па. Обмен СН₄/D₂ изучался при общем давлении 4 Па и соотношениях СН₄:D₂ = 1:2; СН₄:D₂ = 1:1; СН₄:D₂ = 2:1, а обмен СН₄/СД₄—при общем давлении 2,7 Па и соотношении СН₄:СД₄ = 1:1. В первом случае навеска катализатора перед проведением реакции обрабатывалась парами тяжелой воды при 473 К 30 мин с последующей откачкой до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па при 673 К. В двух других случаях навеска катализатора обрабатывалась кислородом при 593 К с последующей откачкой до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па при 673 К. Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ «БЭСМ-6». Для определения скорости реакции проводилась аппроксимация экспериментальных значений концентрации путем минимизации квадратичных отклонений функций:

$$y = [y_0^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}, \quad (1)$$

удовлетворяющей дифференциальному уравнению:

$$\frac{dy}{dt} = -ky^n. \quad (2)$$

Здесь y_0 , k , n —подгоночные параметры. Они имеют физический смысл начальной концентрации, константы скорости реакции и порядка реакции, соответственно.

Результаты и их обсуждение

На ZnO продукты обмена между СН₄ и поверхностными ОД-группами можно наблюдать выше 473 К. На рис. 1 представлена зависимость относительной концентрации метана и его дейтеросодержащих изотопов от времени. Исходя из расчетной методики, предложенной в работе [7], было показано, что изотопное замещение в молекуле метана происходит в основном последовательно. Установлено, что на ZnO независимо от условий проведения реакции всегда наблюдается последовательный обмен.

Было изучено влияние температуры предварительного вакуумирования на скорость обмена СН₄/ОД и установлено, что при обработке в интервале 473—573 К скорость падает, что, вероятно, связано с низкой концентрацией ОД-групп на поверхности.

Изучено влияние кислорода на скорость обмена СН₄/ОД. Для этого катализатор, в одном случае, обрабатывался кислородом при $T = 593$ К и тяжелой водой при $T = 423$ К, в другом случае—только

тяжелой водой. Обмен проводился при $T = 523$ К. Оказалось, что обработка катализатора кислородом ускоряет реакцию (рис. 2). Если без обработки кислородом порядок дейтерообмена равен 0,6 (кр. 2), то после обработки O_2 он становится равным 1,4 (кр. 1).

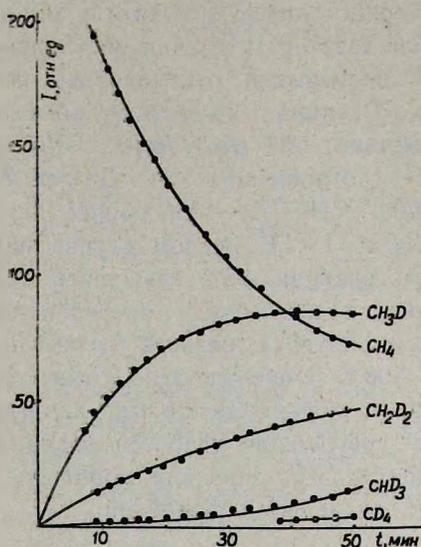


Рис. 1. Зависимость изменения относительной концентрации метана и его дейтеросодержащих изотопов от времени (CH_4/OD).

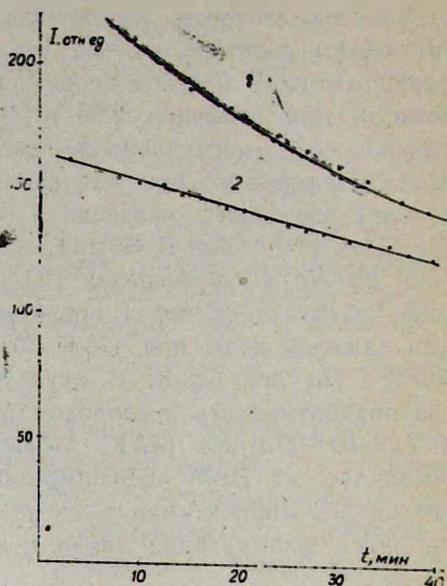


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации метана от времени для обмена CH_4/OD : 1 – катализатор обработан кислородом, $T = 523$ К; 2 – катализатор не обработан кислородом

Изотопный обмен в присутствии D_2 в газовой фазе протекает при температурах выше 500 К. Из зависимости начальной скорости реакции от температуры в интервале 523—673 К, при соотношении $CH_4:D_2 = 1:2$ была оценена энергия активации, которая оказалась равной 67 кДж/моль. Отмечено, что порядок и начальная скорость обмена растут с повышением температуры (табл.).

Таблица
Зависимость скорости и порядка обмена CH_4/D_2 от температуры

$T_{обм.}, K$	$W_{нач.} \cdot 10^{-14},$ част/см ³ ·с	n
523	0,053	0
580	0,36	1,5
623	0,49	1,9
673	1,69	2

При температуре 523 К исследовано влияние количества газообразного дейтерия в смеси с метаном на скорость обмена. Для этого после обработки, описанной выше, напускалась смесь метана с дейтерием в соотношении $CH_4:D_2 = 1:2$, $CH_4:D_2 = 1:1$ и $CH_4:D_2 =$

2:1. Наблюдалось падение скорости с уменьшением количества газообразного дейтерия, т. е. увеличение парциального давления дейтерия в его смеси с метаном положительно влияет на скорость обмена и не влияет на порядок. Во всех случаях он остается нулевым.

Был исследован обмен CH_4/CD_4 . Установлено, что реакция начинается с 543 К. Обмен изучался при температуре 583 К. При обработке катализатора кислородом скорость расходования метана низка, но довольно высока по сравнению со скоростью расходования CD_4 [рис. 3 (1)]. При обработке же катализатора парами тяжелой воды (дейтероксилировании) картина резко меняется—скорость расходования метана увеличивается [рис. 3 (2)] и уменьшается скорость

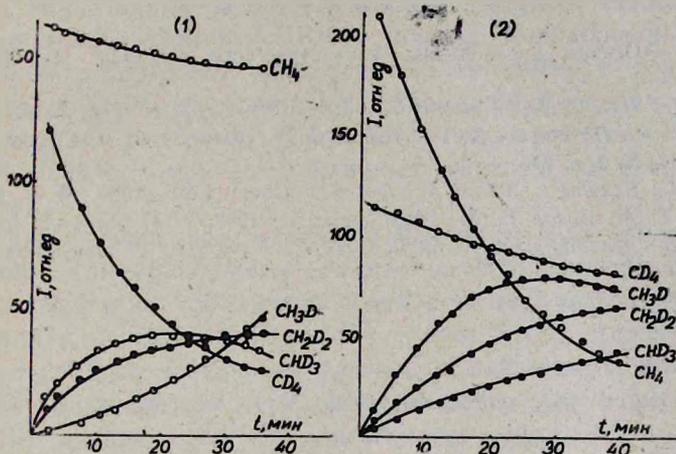


Рис. 3. Изменение относительной концентрации CH_4 и CD_4 и продуктов обмена CH_4/CD_4 во времени: 1 — после обработки катализатора кислородом, 2 — после обработки катализатора кислородом и тяжелой водой.

расходования CD_4 . Это, в первую очередь, указывает на то, что обмен CH_4/CD_4 осуществляется через ОД-группы, что совпадает с выводами, сделанными в работе [2], и еще раз подтверждает последовательный характер обмена. Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что на катализаторе ZnO единственным путем активации метана является образование частицы CH_3 . Однако картина адсорбции метана очень сложна и зависит от состояния поверхности катализатора.

ՄԵԹԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ ՑԻՆԿԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ

Լ. Մ. ՄՈՒՍՈՅԱՆ և Ռ. Ք. ՄԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

ZnO կատալիզատորի վրա ուսումնասիրված են CH_4/OD , CH_4/D_2 և CH_4/CD_4 իզոտոպային փոխանակման ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ անկախ պայմաններից ռեակցիան տեղի է ունենում միայն հաջորդական տեղակալման մեխանիզմով: Գնահատված է CH_4/D_2 ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 67 ± 2 կՋ/մոլ: Ցույց է տրված, որ նախօրոք ազտորված թթվածինը ազդում է CH_4/OD ռեակցիայի կինետիկայի վրա, իսկ դեյտերիումի պարցիալ ճնշման ավելացումը դրական է ազդում CH_4/D_2 փոխանակման արագության վրա և չի ազդում կարգի վրա:

ISOTOPE EXCHANGE OF METHANE ON ZnO CATALYST

L. M. MUSOYAN and R. K. MNATSAKIAN

The isotope exchange reaction of CH_4/OD , CH_4/D_2 and CH_4/CD_4 on ZnO catalyst has been investigated. It has been shown that step-by-step deuterioexchange takes place. The activation energy of the reaction of CH_4/D_2 is equal to $67 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. It has been shown that the preadsorbed oxygen has an influence on the CH_4/OD reaction kinetics, and the increase of partial pressure of deuterium influences positively on the initial rate of exchange and doesn't influence on the reaction order.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кембол Ч.— Основы предвидения каталитического действия. М., Наука, 1970, т. 2, с. 5.
2. Larson J. G., Hall W. K. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9 p. 3080.
3. Гаевский В. Н., Потапович А. К., Лафер Л. И., Якерсон В. И. — Изв. АН СССР, ХН, 1984, № 2, с. 275.
4. Matsumura L., Utsunoi I., Nakai M., Dol T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
5. Валасянц Т. А., Алиев Р. К. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 94.
6. Stenhagen E., Abrahamsson S., M.Laferty P. W. — Atlas of mass-spectral data. — V. 1—3.
7. Sagert N. H., Routsch R. M. L. — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3 83.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 628—631 (1990 г.)

УДК 541.147.4+542.943

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ NO_2 В РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ, ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Н. Г. ЕДИГАРЯН, Дж. М. АДИЛХАНЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН
Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Методом вымораживания радикалов в реакции фотохимического, сенсibiliзирoванного парами ртути, окисления этилена обнаружены гидроперекисные радикалы HO_2 . Изменение давления смеси ($\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$), а также увеличение температуры (от 523 до 696 К) приводит к появлению радикалов HO_2 с радикалами RO_2 .

Рис. 2, библи. ссылок 7.

Исследование фотохимического окисления этилена методом ЭПР позволило показать, что в процессе окисления образуются алкилперекисные радикалы и существует определенная взаимосвязь между закономерностями накопления этих активных центров и основных продуктов реакции [1, 2]. Эти результаты наряду с данными по термическому окислению этилена [3, 4] позволяют глубже понять механизм превращения этилен-кислородных смесей в широком диапазоне температур—начиная от комнатной и выше. В процессе терми-

ческого окисления этилена при температурах выше 713 К наряду с алкилперекисными радикалами обнаруживаются также гидроперекисные радикалы HO_2 [3, 4].

В данной работе ставилась задача установить возможность образования радикалов HO_2 в процессе фотохимического окисления этилена в широком диапазоне температур от 523 до 696 К вплоть до температур термического окисления.

Методика эксперимента

Опыты проводились в проточных условиях при малых временах контакта (до 5 с) на вакуумной установке. Кварцевый реактор, описанный в [5], состоящий из коаксиально расположенных трубок с ртутно-кварцевой лампой «ПРК-2» внутри и снабженный водяным охлаждением лампы, был помещен в электропечь с терморегулятором. Смесь этилена с кислородом, насыщенная парами ртути при 273 К, поступала в реактор. Давление в реакторе и скорости потоков регулировались с помощью стеклянных вентилях на входе и выходе из реактора.

Изучалась смесь состава $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$ при давлениях от 10 до 50 *торр*. Для обнаружения радикалов HO_2 использовалась методика вымораживания радикалов с отбором парамагнитных частиц из зоны реакции через диафрагму [6]. Ранее было показано в [4, 7], что при обработке диафрагмы раствором плавиковой кислоты гидроперекисные радикалы HO_2 не проходят через диафрагму. Обработка диафрагмы борной кислотой способствует прохождению радикалов HO_2 . Это дает возможность установить присутствие гидроперекисных радикалов в окислительных системах.

Результаты экспериментов

С целью обнаружения радикалов HO_2 нами предварительно изучалась реакция фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления водорода $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:1$, $P = 50$ *торр*. При обработке диафрагмы раствором HF гидроперекисные радикалы не были обнаружены вплоть до высоких температур (> 696 К). После обработки диафрагмы борной кислотой в течение 5 *мин* при $T = 696$ К удалось накопить радикалы в фиксируемых прибором ЭПР количествах (рис. 1а). Одновременно в продуктах реакции наблюдается образование перекиси водорода. Экспериментально установленный факт прохождения радикалов HO_2 путем изучения тестовой реакции фотоокисления водорода позволил исследовать реакцию фотохимического окисления смеси $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$ при различных давлениях и температурах смеси. Опыты, проведенные при $T = 696$ К, показали, что спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции фотохимического окисления этилена, представляют спектр смеси перекисных радикалов RO_2 и HO_2 (рис. 1г).

При изменении давления смеси от 20 до 50 *торр* наблюдается изменение вида спектра ЭПР радикалов (рис. 1б-г). С увеличением давления смеси концентрация радикалов HO_2 постепенно увеличивает-

ся, Если при 20 *торр* спектр ЭПР можно приписать радикалам CH_3O_2 (рис. 1б) [7], то уже при 50 *торр* спектр ЭПР представляет сумму радикалов $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ (рис. 1в и 1г) [3, 4, 7]. Следует отметить, что при $T = 696 \text{ K}$, $P = 50 \text{ торр}$, когда регистрируется смесь радикалов $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ (рис. 1г), в продуктах реакции обнаруживается также перекись водорода, которая образуется в результате реакций радикалов HO_2 .

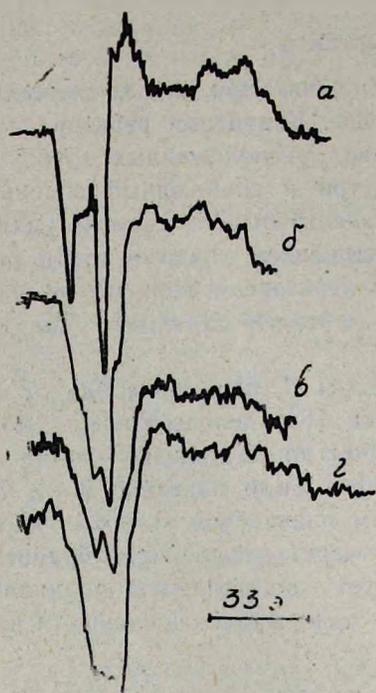


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, обнаруженных в реакциях фотохимического окисления водорода (а) и этилена (б, в, г) при $T = 696 \text{ K}$: а — спектр ЭПР HO_2 , $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P = 50 \text{ торр}$; б — спектр ЭПР радикала CH_3O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P_{\text{смесь}} = 20 \text{ торр}$; в, г — спектр ЭПР радикалов $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P_{\text{смесь}} = 4$ и 50 торр .

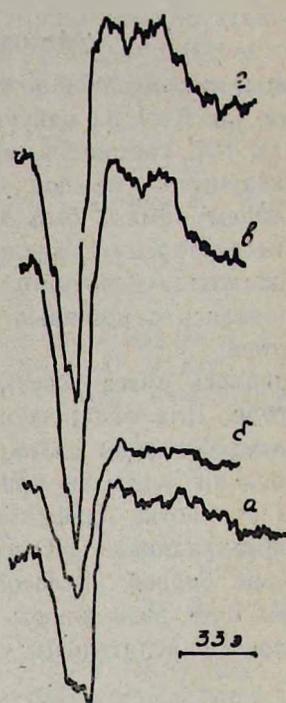


Рис. 2. Изменение вида спектров ЭПР радикалов, вымороженных из реакции фотохимического окисления этилена, в зависимости от температуры. Смесь $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P = 50 \text{ торр}$, а — спектр смеси радикалов $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ при $T = 686 \text{ K}$; б, в, г — спектры ЭПР радикалов RO_2 ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) при $T = 623 \text{ K}$ (б), 573 K (в), 523 K (г).

Образование радикалов HO_2 усиливается с повышением температуры. При низких температурах в основном фиксируются радикалы RO_2 . Так, изменение температуры от 696 до 523 K при постоянном давлении смеси 50 *торр* приводит к тому, что спектр ЭПР радикалов постепенно изменяется (рис. 2) в пользу радикалов RO_2 . При низких температурах регистрируется спектр ЭПР радикалов CH_3O_2 и других алкилперекисных радикалов.

Таким образом, основными активными центрами окисления этилена наряду с алкилперекисными радикалами являются также радикалы HO_2 .

Следует отметить, что при фотохимическом окислении в условиях низких температур и малых времен контакта (в проточных условиях) процесс не осложнен разветвлениями цепей и вторичными реакциями. В пользу этого говорит тот экспериментальный факт, что во всех условиях кинетика накопления всех продуктов подчиняется линейному закону [1, 2]. Это обстоятельство свидетельствует о малой вероятности образования радикалов HO_2 из промежуточных продуктов, в том числе в актах вырожденного разветвления. В этих условиях радикалы HO_2 могут образоваться в линейных реакциях продолжения цепи.

1. $\text{RO} \longrightarrow \text{альд.} + \text{H}$
2. $\text{RO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{альд.} + \text{HO}_2$
3. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H} \text{ и т. д.}$

Увеличение давления реакции (3) и температуры реакций (1, 2) должны привести к усилению каналов образования радикалов HO_2 , что и наблюдается в эксперименте.

HO₂ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ ԷՔՐԻԼՆԻ ՍՆԻԿԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՅՐԱՄ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕԲՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

Ն. Գ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ, Զ. Մ. ԱԴԻԿԻՄՅԱՆ, Լ. Ա. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ Լ. Ա. Զ. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով էքրիլենի սնդիկի գոլորշիներով զգայունացրած ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում RO_2 ռադիկալների հետ համատեղ որոշակի պայմաններում հայտնաբերվել են HO_2 ռադիկալներ: Նկատվել է HO_2 ռադիկալների կոնցենտրացիայի աճ ճնշման մեծացմանը զուգընթաց 696 K-ում: 50 առր ճնշման պայմաններում ջերմաստիճանի աճը 523—696 K տիրույթում նույնպես բերում է HO_2 ռադիկալների առաջացման:

DETECTION OF HO_2 RADICALS IN PHOTOSENSITIZED BY MERCURY THE OXIDATION REACTION OF ETHYLENE

N. G. YEDIGARIAN, J. M. ADILKHANDIAN, L. A. KHACHATRIAN
and A. A. MANTASHIAN

In photosensitized by mercury the oxidation reaction of ethylene HO_2 radicals have been detected by radicals freezing kinetic method.

It has been shown that the pressure rise of $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ mixture and temperature increase from 523 K up to 696 K result in the formation of HO_2 radicals together with RO_2 ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 60.
2. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 63.
3. Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 643.
4. Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 429.
5. Фок Н. В., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1952, т. 85, № 5, с. 1093.
6. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Изд. АН АрмССР, Ереван, 1975.
7. Хачатрян Л. А., Ниаян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 4, с. 267.

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ХЛОР-2-БУТЕН-1-ОЛА

Ф. Х. СНГРЯН, О. А. ДЖАНИКЯН, Г. П. МАЦОЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 06 III 1989

Изучена реакция гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена водой при 60—90° и массовом соотношении воды к 1,3-дихлор-2-бутену 1÷6,5 к 1. Определены оптимальные условия получения 3-хлор-2-бутен-1-ола с максимальным выходом.

Рис. 4, библиографические ссылки 3.

Известно [1], что взаимодействие 1,3-дихлор-2-бутена (дихлорбутена) с 16% водной суспензией гидроокиси кальция при 95° за 5—6 ч приводит к образованию 3-хлор-2-бутен-1-ола (хлорбутенола) с 68—75% выходом. Показано также [2, 3], что в присутствии 4—4,5% водного раствора углекислого натрия при 80° за 3 ч из дихлорбутена с 63—69% выходом образуется хлорбутенол. Работы [1—3] выполнены с целью получения ацетиленовых спиртов и не содержат сведений о изомерах хлорбутенола и кинетике процесса гидролиза.

Цель настоящей работы—осуществление гидролиза дихлорбутена водой в отсутствие оснований, изучение кинетики процесса и выбор оптимальных условий получения хлорбутенола с максимальным выходом.

Экспериментальная часть

Гидролиз дихлорбутена. Процесс осуществляли в колбе при интенсивном перемешивании дихлорбутена и воды при постоянной температуре. Изменения концентраций компонентов в реакционной смеси определяли методом ГЖХ анализа через каждые 15 мин на основании информации цифрового автоматического интегратора с учетом абсолютных калибровочных коэффициентов. Сорбент—дихром—II (с размерами зерен 0,16—0,25 мм) с нанесенными неподвижными фазами ПЭГА 0,9% и твин-65 0,35%. Использован детектор по теплопроводности. Температура термостата колонок 90°. Газ-носитель—гелий (52 см³/мин).

Конверсию дихлорбутена в момент отбора пробы вычисляли по формуле:

$$X = (K_B C_B + K_C C_C) / (K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C) \quad (1)$$

где C_A , C_B , C_C —концентрационные доли дихлорбутена, хлорбутенола и простого эфира хлорбутенола; K_A , K_B , K_C —постоянные, учитывающие молекулярные массы и стехиометрические коэффициенты реакции, равные 20,77; 24,37; 26,62, соответственно. Выход хлорбутенола вы-

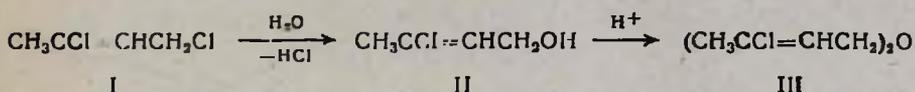
числен заменой числителя формулы (1) произведением $K_{вСв}$. Селективность образования хлорбутенола рассчитана по формуле:

$$\Phi = K_{вСв} / (K_{вСв} + K_{сСс}) \quad (2)$$

Для точности расчетов учтены количества взятых проб из реакционной смеси.

Результаты и их обсуждение

Для изучения процесса получения хлорбутенола предварительными опытами определены гидродинамические параметры, обеспечивающие протекание гидролиза в кинетической или близкой к ней области. Образование хлорбутенола и соответствующего эфира представляется по схеме:



Согласно ГЖХ анализу, соединение II образуется в виде двух изомеров из соответствующих изомеров I. На рис. 1 представлены зависимости расходования изомеров I, а также образования изомеров II и эфира III в ходе гидролиза при 80° и массовом соотношении воды к I, равном 4:1. Как видно из рис. 1, соединение III в первую очередь образуется за счет расходования транс-II.

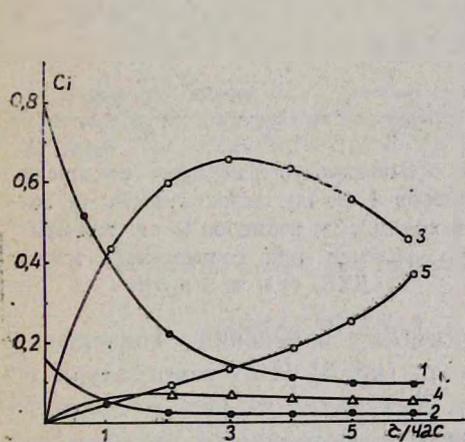


Рис. 1. Зависимость изменения концентраций компонентов реакции гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена при 80° и соотношении вода:ДХБ, [равной 4:1: 1 — транс-I, 2 — cis-I, 3 — транс-II, 4 — cis-II, 5 — эфир-III.

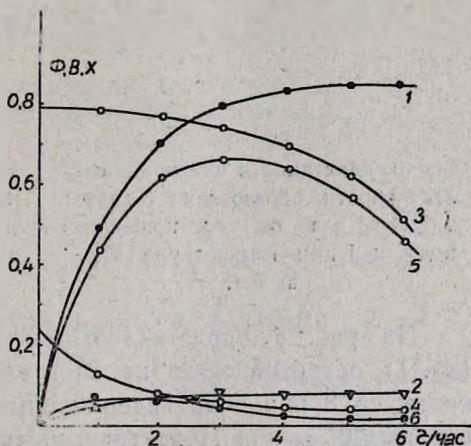


Рис. 2. Зависимость изменения конверсии I (X), выхода (В) и селективности (Ф) II в ходе реакции при 80° и соотношении воды: ДХБ, 4:1: 1 — конверсия транс-I, 2 — селективность транс-II, 4 — выход транс-II, 2 — конверсия cis-I, 3 — селективность cis-II, 5 — выход cis-II.

На рис. 2 представлены зависимости изменения конверсии изомеров II (кр. 1 и 2), выходы и селективности cis-II (кр. 4 и 6) и транс-II (кр. 3 и 5) в ходе гидролиза I при температуре 80° и соотношении воды к II—4:1. Как видно из рис. 2, выход транс-II дости-

гает своего максимума через 3 ч, а выход дис-II несколько раньше— между 1 и 2 ч. Конверсия как транс-, так и цис- изомеров II после 3 ч реакции практически не изменяется. А селективность транс- ч цис- II после 3 ч начинает резко падать. В момент времени $t=3$ ч скорость образования транс-II приблизительно в 2,1 раза больше скорости образования цис-II.

На рис. 3 представлена зависимость изменения селективности образования II от соотношения воды к I за 3 ч при 80° . Как видно из рис. 3, после увеличения соотношения воды к II более чем 4:1 селективность образования II практически не изменяется. Это можно объяснить низкой концентрацией хлористого водорода в воде, заметно не влияющей на скорость образования III. Такое соотношение реагентов при получении II принято за оптимальное.

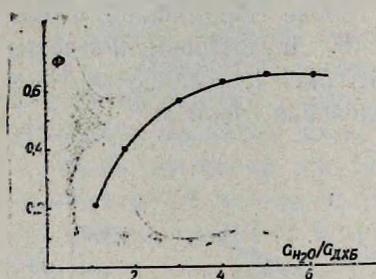


Рис. 3. Зависимость изменения селективности образования 3-хлор-2-бутен-1-ола от соотношения воды к I при температуре 80° , за 3 ч.

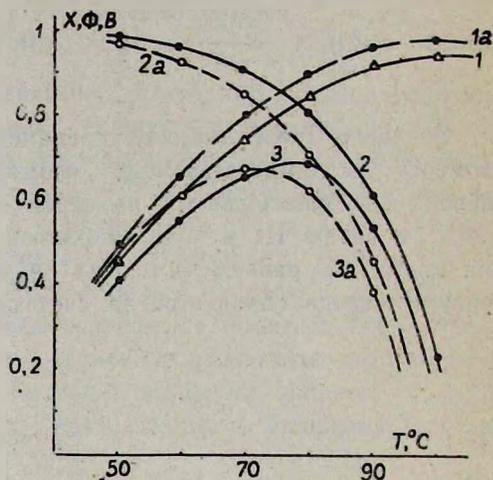


Рис. 4. Зависимость изменения конверсии изомеров I (1, 1а), селективности (2, 2а) и выхода (3, 3а) изомеров II от температуры реакции при соотношении вода : ДХБ, 4:1, за 3 и 5 ч.

На рис. 4 представлены зависимости изменения конверсии I (кр. 1), селективности (кр. 2) и выхода (кр. 3) II от температуры реакции за 3 и 5 ч проведения опыта. Как видно из рис. 4, до температуры 70° выход II не удается увеличить из-за низкой скорости гидролиза I. В температурном интервале $80-95^\circ$ выход II резко уменьшается из-за снижения селективности II. При этом общая конверсия I за 3 ч достигает 87,1, а за 5 ч—90,7%. Увеличение продолжительности реакции до 5 ч (пунктирные кривые) приводит к увеличению конверсии I (кр. 1а), но из-за снижения селективности II (кр. 2а) его выход при 70° составляет всего 62,9%. Максимальный выход II (71,1%), согласно рис. 4, получается при 80° за 3 ч.

Таким образом, проведенное исследование позволяет выбрать оптимальные условия процесса получения 3-хлор-2-бутен-1-ола с выходом, практически близким к таковому в известных способах с применением оснований.

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՋՐՈՎ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԵՎ 3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆ-1-ՈՒԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՊՏԻՄԱԼ
ՊԱՑՄԱՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒՄԸ

Յ. Խ. ՍԵԳՅԱՆ, Չ. Չ. ԶԱՆԻԿՅԱՆ, Գ. Պ. ՄԱՑՈՅԱՆ Լ Կ. Մ. ՔԱԼՄԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլոր-2-բուտենի ջրով հիդրոլիզման ռեակցիան 60—90° ջերմաստիճանների միջակայքում, ջրի և դիքլորբուտենի 1÷6,5:1 մասսաներով հարաբերության դեպքում: Քանակական քրոմատոգրաֆիկ անալիզի եղանակով որոշված են ռեակցիայի բաղադրիչների փոփոխման արագությունները: Գտնված են օպտիմալ պայմաններ, երբ ապահովվում է 3-քլոր-2-բուտեն-1-ոլի ստացման առավելագույն ելքը:

KINETIC STUDIES OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE HYDROLYSIS
AND OPTIMAL CONDITIONS FOR 3-CHLORO-2-BUTENE-1-OL
PREPARATION

F. Kh. SNGRIAN, H. H. JANIKIAN, G. P. MATSOYAN and K. Tz. TAHMAZIAN

The hydrolysis of 1,3-dichloro-2-butene of 60—90° and at 1÷6,5:1 weight ratio of dichlorobutene to water has been studied. The rates of compounds changes during the reaction process have been determined by GLC analysis method. The optimal conditions for 3-chloro-2-butene-1-ol preparation with maximum yields have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мкрян М., Бабян В. О., Папаян Н. А. — Изв. АН АрмССР, 1947, т. 5, № 1, с. 17.
2. Hatch L. F., Ballin G. — Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1039.
3. Hatch L. F., Hudson P. S. — Am. Chem. Soc., 1950, 4. 72, p. 25 5

Армянский химический журнал., т. 43, № 10, стр. 635—639 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.776+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI)

I. РАЗНОЯДЕРНЫЕ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТЫ Mo^{VI} И W^{VI}
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

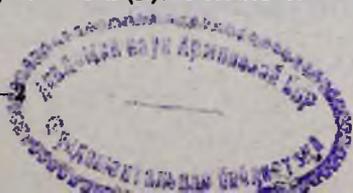
Н. В. АСАТРЯН, З. Ш. МГОЯН, Е. О. ДОБРИКОВА и Ж. Х. ГЮЛЬБЕКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Научно-производственное объединение ИРЕА, Москва

Поступило 14 XII 1987

Методами ИК и электронной спектроскопии и рН-метрического титрования исследованы реакции взаимодействия нитрилтриацетатов молибдена (VI) и вольфрама (VI) с нитрилтриацетатами меди (II) и никеля (II). Установлено образование в

635.



водных растворах разноядерных комплексонов состава $[M_2M'(Nta)]^{4-}$ ($M = Mo^{VI}, W^{VI}$; $M' = Cu^{II}, Ni^{II}$; Nta^{3-} — анион нитрил триуксусной кислоты). Определены константы равновесия соответствующих реакций и предложено строение разноядерных комплексонов

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Как было показано ранее, в водных растворах шестивалентные молибден и вольфрам образуют с аминополикарбоновыми кислотами комплексы, в которых центральный атом в зависимости от pH входит в виде триоксо- либо диоксогруппы, и их взаимопревращение происходит через стадию образования комплексов, в которых оксогруппа центрального атома имеет состав (MO_2OH) ($M = Mo^{VI}, W^{VI}$) [1, 2]. Можно было ожидать, что результатом взаимодействия комплексов состава $[(MO_2OH)Nta]^{2-}$ с комплексами $[M'Nta]^-$ ($M' = Cu^{II}, Ni^{II}$), в которых центральный атом имеет ненасыщенную координационную сферу, может быть замещение протона оксогруппы молибдена (VI) или вольфрама (VI) с образованием разноядерного комплексоновата в виде димера состава $[(Nta)MO_2(\mu-O)M'(Nta)]^{4-}$.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Растворы комплексов состава $[MO_3Nta]^{3-}$ и $[M'Nta]^-$ получали при комнатной температуре растворением оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI) и основных карбонатов меди (II) и никеля (II) и нитрилтриуксусной кислоты в водных растворах гидроксида натрия в молярных соотношениях $NaOH:MO_3:H_3Nta = 3:1:1$ (pH ~ 6) и $NaOH:M'(CO_3)M'(OH)_2:H_3Nta = 2:1:2$ (pH ~ 6—7). Ионную силу, равную 1,5 моль/л, создавали перхлоратом натрия. В качестве титранта использовали 0,1 н раствор соляной кислоты, приготовленный из фиксаля. Электронные спектры растворов получены на спектрофотометрах «СФ-26» и «SPECORD M 40». Измерения pH растворов проводили pH-метром «рН-262» при температуре растворов 25°.

Предварительно были получены электронные спектры растворов комплексов $[M'Nta]^-$ и $[M'(Nta)_2]^{4-}$, а также спектры растворов, содержащих эквимольные количества комплексов $[M'Nta]^-$ и $[(MO_3)Nta]^{3-}$ (рис.). Большая интенсивность полос в спектрах систем $[M'Nta]^- - [(MO_3)Nta]^{3-}$, по сравнению со спектрами комплексов $[M'Nta]^-$ и $[M'(Nta)_2]^{4-}$, указывает на то, что в системах $[M'Nta]^- - [(MO_3)Nta]^{3-}$, кроме реакций распада комплекса $[(MO_3)Nta]^{3-}$ и образования комплекса $[M'(Nta)_2]^{4-}$, происходит образование новых комплексов с участием центральных атомов Cu^{II} и Ni^{II} .

С целью определения химической модели описываемых систем были сняты ИК спектры продуктов, выделенных из растворов, содержащих эквимольные количества исходных комплексов, с помощью этанола. В ИК спектрах (табл.) в диапазоне 1610—1580 cm^{-1} имеются полосы, относящиеся, согласно [3], к валентным колебаниям координированных карбоксильных групп. В области валентных колеба-

лий связей М—О (=О) имеются две группы полос, число и расположение которых характерно для группы $\text{MO}_2(\mu\text{—O})$ [4]: две полосы с волновыми числами 920 и 880—860 см^{-1} и полоса в диапазоне 790—770 см^{-1} , причем первые две относятся к колебаниям связей металл—концевые атомы кислорода, а третья—к колебаниям связи металл—мостиковый атом кислорода.

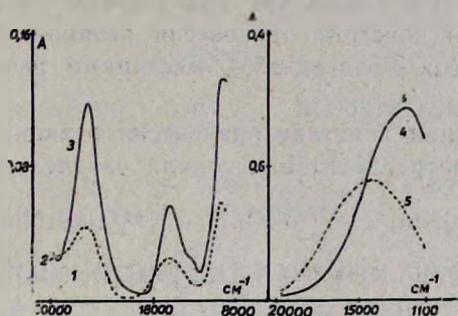


Рис. Примеры электронных спектров комплексов $[\text{NiNta}]^-$ (1), $[\text{Ni}(\text{Nta})_2]^{4-}$ (2), $[\text{MoO}_3\text{Nta}]^{3-}-[\text{NiNta}]^-$ (3), $[\text{CuNta}]^-$ (4), $[\text{Cu}(\text{Nta})_2]^{4-}$ (5), $[\text{MoO}_3\text{Nta}]^{3-}-[\text{CuNta}]^-$ (6).

Таблица

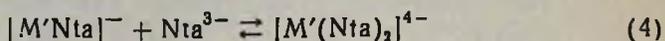
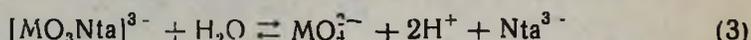
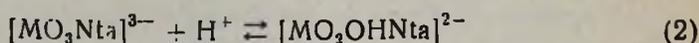
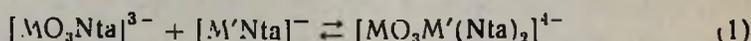
Волновые числа некоторых полос ИК спектров продуктов взаимодействия $[\text{MO}_3\text{Nta}]^{3-}$ с $[\text{M}'\text{Nta}]^-$ и их отнесения

№	Система	$\nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{M=O}}$	$\nu_{\text{M-O-M}'}$
I	$\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Nta}$	1595	891 920	775
II	$\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Nta}$	1600	895 925	785
III	$\text{W}^{\text{VI}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Nta}$	1600	895 920	780
IV	$\text{W}^{\text{VI}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Nta}$	1600	890 920	785

Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате взаимодействия комплексов $[\text{M}'\text{Nta}]^-$ и $[\text{MO}_3\text{Nta}]^{3-}$ образуются разноядерные комплексы, в которых центральные атомы M' и M соединены мостиковым атомом кислорода. Представляло интерес выяснить характер координации нитрилотриацетат-ионов с центральными атомами. Как показал РСА комплексов $\text{K}_3[\text{MoO}_3\text{Nta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HNta})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в этих соединениях одна карбоксильная группа свободна, т. е. потенциально тетраденатный лиганд— Nta^{3-} проявляет денатность, равную трем [4, 5]. Это является следствием отсутствия у центрального атома вакантных орбиталей, способных к перекрыванию с атомной орбиталью седьмого донорного атома [6, 7]. По расчетам авторов, для координации свободной карбоксильной группы лиганда, связанного двумя другими группами с цент-

ральным атомом М, с центральным атомом М' в разноядерном комплексе стерических препятствий нет. Согласно работе [3], полосы валентных колебаний координированных и некоординированных ионизированных карбоксильных групп могут перекрываться в области 1630—1600 см⁻¹. Поэтому определение по ИК спектрам координации свободной СОО⁻-группы с центральным атомом М' представляется затруднительным. Определенную информацию об этом может дать сравнение величин констант равновесия реакций образования разноядерных комплексов с лигандами, имеющими разное число карбоксильных групп.

При определении констант равновесия реакций образования разноядерных нитрилотриацетатов исходили из следующих реакций:



Константа равновесия реакции (1) образования разноядерных комплексов определяется соотношением:

$$K = \frac{(C_M^0 - A - C_{\text{H}^+}^0 + [\text{H}^+])[\text{H}^+]}{A[\text{H}'^+](A + C_{\text{H}^+}^0 - [\text{H}^+])^{1/2}}$$

полученным из уравнений материального баланса, где

$$A = \frac{C_{\text{H}^+}^0 - [\text{H}^+]}{K_2[\text{H}^+]}$$

C_M^0 — общая концентрация М; $C_{\text{H}^+}^0$ — общая, а $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов водорода; K_2 , K_3 и K_4 — константы равновесия реакций (2), (3) и (4), соответственно. Расчеты проводили на ЭВМ „СМ-4“ с применением метода наименьших квадратов. Были получены следующие величины констант: для системы $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{Cu}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$, для $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$, для $\text{W}^{\text{VI}} - \text{Cu}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$, для $\text{W}^{\text{VI}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$.

ՄՈՒԻՔԻՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈՒՅԻՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՏՆԵՐԸ

1. Mo^{VI} -ի եւ W^{VI} -ի եւսուը միջոնԿԱՅԻՆ ԵՏԻՐԻՏԻՐԱՅՏԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Ե. Վ. ԱՍՏԱՐՅԱՆ, Զ. Շ. ՄՇՈՅԱՆ, Ե. Օ. ԴՈՐՐԻՎՈՎԱ և Ժ. Խ. ԳՅՈՒԼՐԵԿՅԱՆ

Էլեկտրոնային և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ և pH-մետրիկ տիտրաման մեթոդներով ուսումնասիրվել են ջրային լուծույթներում մուլիբդենի (VI) և վոլֆրամի (VI) նիտրիլտրիացետատների փոխազդեցության ռեակցիաները

նիկելի (II) և պղնձի (II) նիտրիլտրիացետատների հետ: Հաստատված է խառր միջուկային կոմպլեքսոնատների առաջացումը հետևյալ բաղադրու-
թյամբ՝ $[MO_3M'(Nta)_2]^{4-}$, որտեղ $M = Mo^{VI}, W^{VI}$, $M' = Cu^{II}, Ni^{II}$, Nta^{3-} -ն
նիտրիլտրի քացախաթթվի անիոն է: Որոշված են համապատասխան ունակ-
ցիանների համասարակշռության հաստատունները և հետևություն է արված
ստացված խառր միջուկային կոմպլեքսոնատների կառուցվածքի մասին:

THE COMPLEXES OF MOLYBDENUM (6+) AND TUNGSTEN (6+)

I. HETERONUCLEAR Mo^{VI} AND W^{VI} NITRILTRIACETATES IN AQUEOUS SOLUTIONS

N. V. ASSATRIAN, Z. Sh. MHOYAN, E. O. DOBRIKOVA
and Zh. Kh. GYULBEKIAN

By IR, electron spectroscopy and pH-metric titration methods the reactions of Mo^{VI} or W^{VI} nitril triacetates with Cu^{II} or Ni^{II} nitril triacetates have been studied. The formation of heteronuclear complexes $[MO_3M' (Nta)_2]^{4-}$ ($M = Mo^{VI}, W^{VI}$; $M' = Cu^{II}, Ni^{II}$, Nta^{3-} — anion of nitril triacetic acid) in aqueous solutions has been shown. The equilibrium constants of the reactions have been determined. The structure of the complexes is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kula R. J., Rabenstein D. L. — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 13, p. 1934.
2. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Проблемы химии комплексонов. Калинин, КГУ, 1985, с. 18.
3. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 279.
4. Knobler C. B., Robinson W. T., Wilkins C. J., Wilson A. J. — Acta cryst., 1983, с. 39, p. 443.
5. Butcher R. J., Penfold B. R. — J. Cryst. and Mol. Struct., 1976, v. 6, № 1, p. 13.
6. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 233.
7. Мгоян З. Ш., Каражас Е. И., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 8, с. 494.

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI).

II*. РАЗНОЯДЕРНЫЕ ИМИНОДИАЦЕТАТЫ И β -ОКСИЭТИЛИМИНОДИ-
АЦЕТАТЫ Mo^{VI} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

З. Ш. МГОЯН, Е. О. ДОБРИКОВА и Н. В. АСАТРЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Научно-производственное объединение ИРЕА, Москва

Поступило 14 XII 1987

Методами электронной спектроскопии и рН-метрического титрования исследованы реакции образования в водных растворах разноядерных комплексонатов состава $[\text{MoO}_3\text{M}'\text{L}_2]^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}; \text{L}^{2-} = \text{Ida}^{2-}, \text{Heida}^{2-}$ — анионы иминодиуксусной либо β -оксиэтилиминодиуксусной кислоты). Определены константы равновесия исследуемых реакций и выявлено влияние природы комплексонов на строение и устойчивость комплексов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее было показано, что при взаимодействии в водных растворах нитрилтриацетатов молибдена (VI) с нитрилтриацетатами меди (II) или никеля (II) образуются разноядерные комплексонаты состава $[\text{MoO}_2(\mu\text{-O})\text{M}'(\text{Nta})_2]^{4-}$ ($\text{M}' = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}; \text{Nta}^{3-}$ — анион нитрилотриуксусной кислоты) [1]. Представляло интерес исследовать системы $[\text{MoO}_3\text{L}]^{2-} - [\text{M}'\text{L}]$ с другими карбоксилсодержащими комплексонами и проследить влияние числа и вида донорных групп лигандов на устойчивость и строение разноядерных комплексонатов. Для исследования в качестве лигандов были использованы иминодиуксусная и β -оксиэтилиминодиуксусная кислоты, которые, как и нитрилотриуксусная, образуют с Mo^{VI} комплексы с соотношением металл : лиганд = 1 : 1 [2].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Растворы комплексов состава $[\text{MoO}_3\text{L}]^{2-}$ и $[\text{M}'\text{L}]$ получали растворением оксида молибдена (VI) и основных карбонатов меди (II) и никеля (II) и соответствующих комплексонов в виде кислот в водных растворах гидроксида натрия в молярных соотношениях $\text{NaOH} : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{L} = 2 : 1 : 1$ и $\text{M}'(\text{CO}_3) \cdot \text{M}'(\text{OH})_2 : \text{H}_2\text{L} = 1 : 2$. Ионную силу, равную 1,5 моль/л, создавали перхлоратом натрия; титрантом служил приготовленный из фиксанала 0,1 н раствор соляной кислоты. Электронные спектры получали на спектрофотометрах «СФ-26» и «SPECORD M40». Величину рН растворов определяли с помощью рН-метра «рН-262» при температуре растворов 25°. Расчет констант равновесия реакций проводили на ЭВМ «СМ-4».

* Сообщение 1 см. в [1].

На рисунке приведены электронные спектры растворов комплексов $[M'L]$, $[M'L_2]$ и спектры растворов, содержащих эквимолярные количества комплексов $[MoO_3L]^{2-}$ и $[M'L]$ в области характеристического поглощения центральных атомов меди и никеля. Величина оптической плотности растворов систем $[MoO_3L]^{2-}-[M'L]$ практически при любой длине волны не может быть линейно выражена через величины оптической плотности растворов $[M'L]$ и $[M'L_2]^{2-}$, что указывает на образование новых комплексов в растворах систем $[MoO_3L]^{2-}-[M'L]$. В рассматриваемых случаях, кроме реакции (4), может происходить лишь одна реакция с участием центральных атомов меди (II) или никеля (II)—реакция (1) взаимодействия частиц $[MoO_3L]^{2-}$ и $[M'L]$ с образованием разноядерного комплекса.

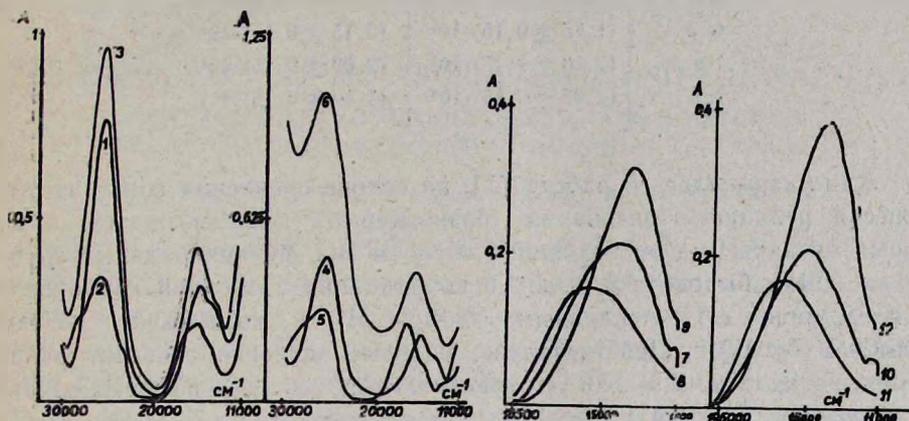
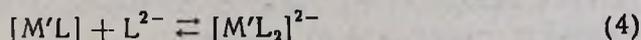
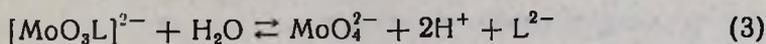
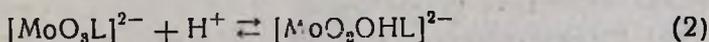
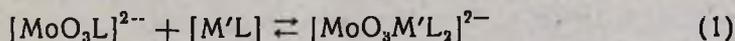


Рис. Электронные спектры растворов комплексов (для всех растворов $C^0 = 5 \cdot 10^{-3}$): 1 — $[NiHeida]$; 2 — $[Ni(Heica)_2]^{2-}$; 3 — $[MoO_3Heida]^{2-}-[NiHeida]$; 4 — $[NiIda]$; 5 — $[Ni(Ica)_2]^{2-}$; 6 — $[MoO_3Ida]^{2-}-[NiIda]$; 7 — $[CuHeida]$; 8 — $[Cu(Heida)_2]$; 9 — $[MoO_3Heida]-[CuHeida]$; 10 — $[CuIda]$; 11 — $[Cu(Ica)_2]^{2-}$; 12 — $[MoO_3Ida]^{2-}-[CuIda]$.

Константы равновесия реакций образования разноядерных комплексов определяли методом рН-метрического титрования. Растворы систем $[MoO_3L]^{2-}-[M'L]$ титровали раствором соляной кислоты. При этом исходили из следующих реакций:



Константа равновесия реакции (1) образования разноядерных комплексов, как и в случае $L = Nta$ [1], определяется соотношением:

$$K = \frac{(C_M^0 - A - C_N^0 + [H^+])[H^+] - (K_3K_4A(A + C_N^0 - [H^+]))^{1/2}}{A[H^+](A + C_N^0 - [H^+])}$$

где $A = \frac{C_N^0 - [H^+]}{K_2[H^+]}$; C_M^0 — общая концентрация молибдена, C_N^0 — об-

шая, а $[H^+]$ — равновесная концентрация ионов водорода; K_2 , K_3 и K_4 — константы равновесия реакций (2), (3) и (4), соответственно.

В таблице приведены величины рассчитанных констант, а также величины констант равновесия реакций образования разноядерных нитрилотриацетатов Mo^{VI} .

Таблица

Константы равновесия реакций (1) образования
разноядерных комплексонатов Mo^{VI}
состава $[MoO_3M'L_2]^{n-}$

L \ M'	Cu ^{II}	Ni ^{II}
Nta	$(1,85 \pm 0,15) \cdot 10^4$	$(2,15 \pm 0,15) \cdot 10^4$
Heida	$(2,10 \pm 0,15) \cdot 10^3$	$(2,00 \pm 0,15) \cdot 10^3$
Ida	$(1,95 \pm 0,15) \cdot 10^3$	$(1,80 \pm 0,15) \cdot 10^3$

Как указывалось в работе [1], на основе сравнения констант равновесия реакций образования разноядерных комплексонатов, в которых лиганды имеют различное число и вид функциональных групп, можно было бы сделать вывод о координации свободной карбоксильной группы с центральным атомом M' в комплексах состава $[MoO_3M'(Nta)_2]^{4-}$. Действительно, большее значение констант равновесия реакций с $L = Nta$ (тетраденатный лиганд) по сравнению с константами реакций с $L = Ida$ (триденатный лиганд) можно объяснить дополнительной стабилизацией комплексов $[MoO_3M'(Nta)_2]^{4-}$ за счет координации к атому меди (II) или никеля (II) карбоксильной группы Nta^{3-} , связанной двумя другими карбоксильными группами с центральным атомом Mo^{VI} . При этом в координационную сферу центрального атома M' , кроме атома кислорода вышеупомянутой COO^- -группы, входят атом азота и три атома кислорода COO^- -групп второго иона Nta^{3-} , а также мостиковый атом кислорода, входящий одновременно во внутреннюю сферу центрального атома Mo^{VI} .

В разноядерных комплексах с $L = Heida$ (тетраденатный лиганд), как и в случае с $L = Nta$, нет стерических препятствий для координации свободной оксиэтильной ветви к центральному атому M' . Однако незначительная разница констант для $L = Heida$ и $L = Ida$ свидетельствует либо об отсутствии координации, либо о незначительном вкладе координации оксиэтильной ветви $Heida$ в увеличение прочности разноядерного комплекса.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՏՆԵՐԸ

II. ՄՈԼԻԲԴԱՆԻ (VI) ԽԱՌԸ ՄԻՋՈՒԿԱՑԻՆ ԻՄԻՆՈՒԴԱՑԵՏԱՏՍԱՑԻՆ ԵՎ β -ՕՔՍԻԷԹԻԼԻՄԻՆՈՒԴԱՑԵՏԱՏՍԱՑԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ԶՐԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Չ. Շ. ՄՀՈՅԱՆ, Ե. Օ. ԴՈՐՐԻԿՈՎԱ և Ն. Վ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ

էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիկ և pH-մետրիկ տիտրման մեթոդներով ուսումնասիրվել են ջրային լուծույթներում հետևյալ բաղադրուկայամբ՝ $[MoO_3M'L_2]^{2-}$ ($M' = Cu^{II}, Ni^{II}, L^{2-} = Ida^{2-}, Heida^{2-}$ -ն իմինոդիքացախաթթվի կամ β -օքսիէթիլիմինոդիքացախաթթվի անիոնները) կոմպլեքսոնատների առաջացման ռեակցիաները: Որոշված են հետազոտվող ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները և բացահայտված է կոմպլեքսոնների բնույթի ազդեցությունը կոմպլեքսների կայունության և կառուցվածքի վրա:

THE COMPLEXES OF MOLYBDENUM (VI) AND TUNGSTEN (VI)

II. HETERONUCLEAR IMINODIACETATES AND β -OXYETHYL IMINODIACETATES OF Mo (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Z. Sh. MHOYAN, E. O. DOBRIKOVA and N. V. ASSATRIAN

The heteronuclear $[MoO_3M'L_2]^{2-}$ ($M' = Cu^{II}, Ni^{II}, L^{2-} = Ida^{2-}, Heida^{2-}$ — anions of iminodiacetic or β -oxyethyliminodiacetic acids) complexes formation in aqueous solution has been studied by electron spectroscopy and pH-metric titration methods. The equilibrium constants of the reactions have been determined, and the influence of the complexones nature on a stability as well as the structure of the complexes has been ascertained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Н. В., Мгоян З. Ш., Добрикова Е. О., Гюльбекян Ж. Х. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 10, с. 635.
2. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Проблемы химии комплексонов. Калинин, КГУ, 1985, с. 18.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 643—649 (1990 г.)

УДК 668.813:54.412.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ РТУТИ (II)

С 2-МЕТОКСИ-6-ХЛОР-9-(1-МЕТИЛ-4-ДИЭТИЛАМИНОБУТИЛАМИНО)-АКРИДИНА ДИГИДРОХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, С. П. ЛЕБЕДЕВА, К. В. САРКИСЯН,
Р. А. ГРИГОРЯН и С. МУСА

Ереванский государственный университет
Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 27 VII 1989

Исследована флуоресцентная реакция ртути (II) с 2-метокси-6-хлор-9-(1-метил-4-диэтиламинобутиламино)акридина дигидрохлоридом в присутствии галогенид-

ионов. Установлено образование не растворимых в воде соединений. Подиное соединение экстрагируется бутилацетат—ацетоновой смесью (4:1) и имеет яркую сине-зеленую флуоресценцию. Разработана экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств ртути (предел обнаружения 0,004 мкг/мл). Метод применен для анализа медно-сульфидных руд.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 17.

Описанные в литературе флуориметрические методы определения ртути (II) немногочисленны [1]. Большинство из них основано на применении родаминовых красителей. Первым был использован родамин С, применение которого привело к разработке метода с пределом обнаружения 0,025 мкг/мл [2]. Использование других родаминовых красителей позволило несколько снизить предел обнаружения [4—9]. Существенным недостатком указанных методов является низкая избирательность. Применение реагентов других классов не устранило этот недостаток [10, 11]. Некоторое повышение избирательности было достигнуто предварительным извлечением ртути (II) кристаллическим фиолетовым и дальнейшей реэкстракцией бутилродамином С [6]. Из акридиновых красителей, показавших высокую избирательность при экстракционно-флуориметрическом определении ряда элементов [12—14], для определения ртути был применен только риванол [15].

Настоящее сообщение посвящено исследованию флуоресцентной реакции ртути (II) с другим аминопроизводным акридина—дигидрохлоридом 2-метокси-6-хлор-9-(1-метил-4-диэтиламино)акридина (АКР).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор ртути (II) готовили растворением точной навески нитрата ртути (II) марки «х.ч.» в дистиллированной воде, подкисленной азотной кислотой. Титр раствора устанавливали хлоридом натрия в присутствии дифенилкарбазида [16]. Рабочие растворы готовили разбавлением аликвотной части, а для предотвращения гидролиза добавляли несколько капель серной кислоты. Исходный раствор реагента красителя готовили растворением препарата АКР в воде. Необходимую концентрацию аниона-лиганда создавали растворением хлорида натрия, бромида калия или йодида калия марок «о.с.ч.». Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой, равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом с применением потенциометра «ЛПУ-01». Спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометре «Перкин-Элмер Колемэн-575», спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре «Перкин-Элмер MPF-43».

Результаты и их обсуждение

Катион АКР с галогенидными ацидокомплексами ртути (II) образует не растворимые в воде галогенмеркуриаты АКР, которые экстрагируются органическими растворителями. Экстракты образующихся ионных ассоциатов имеют яркую сине-зеленую флуоресцен-

цию. С целью выбора оптимального экстрагента был испытан ряд органических растворителей. К водным растворам одинаковых объемов, содержащим постоянные количества ртути (II), галогенида, реагента красителя и серной кислоты, добавляли равные объемы различных органических растворителей. После 1-минутного встряхивания и разделения фаз были измерены оптические плотности и интенсивности флуоресценции органических фаз. Критерием выбора оптимального экстрагента для флуориметрического варианта служило отношение дифференциальной интенсивности флуоресценции (ΔI) и интенсивности фонового излучения (I_0) экстрактов (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности (ΔI) и интенсивности флуоресценции экстрактов йодмеркуриата АКР: ΔI и простой соли АКР (I_0) от природы органического растворителя

$$C_{\text{АКР}} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C_{\text{АКР}} = 8 \cdot 10^{-4}; C_{\text{I}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \\ p = 1,15; V_{\text{эк}} = 5 \text{ мл}; V_{\text{р}} = 1 \text{ мл}$$

Растворитель	ΔI	ΔI оти. ед	I_0
Бутилацетат: ацетол (4:1)	0,50	100	7,20
(2:1)	0,32	100	6,52
Бутилацетат	0,10	47	3,10
1,2 Дихлорэтан	0,30	83	1,75
Изобутилацетат	0,09	5	1,00
Амиллацетат	0,07	2	0,70
Бензол	0,07	1,9	0,68
Этилацетат	0,07	1,5	0,50
Изоамилацетат	0,05	1,1	0,32
Хлороформ	0,05	1,4	0,02

Как видно из таблицы, максимальное извлечение хлормеркуриата АКР при сравнительно низкой экстракции простой соли красителя обеспечивается при применении смеси (4:1) бутилацетата с ацетоном. Этот экстрагент был использован в дальнейшей работе. В области длин волн 370—550 нм на спектрах поглощения экстрактов имеются два разрешенных максимума при 423 и 450 нм (рис. 1). Максимум на спектре флуоресценции находится при 498 нм. В дальнейшей работе оптические плотности экстрактов измеряли при 450 нм, интенсивность флуоресценции—при 498 нм (возбуждение монохроматическим световым потоком с длиной волны 450 нм). Коэффициент молярного погашения йодмеркуриата АКР в бутилацетат-ацетоновой смеси (4:1) равен $0,83 \cdot 10^4$.

Экстракция, проведенная из водных фаз, содержащих хлорид, бромид и йодид-ионы, показала, что максимальное извлечение ртути (II) имеет место в присутствии йодид-иона, который и был использован в последующих исследованиях.

Изучение зависимости дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы показало, что макси-

мальное извлечение флуоресцирующего соединения ртути (II) с АКР имеет место при рН 1,5—2,0 (рис. 2).

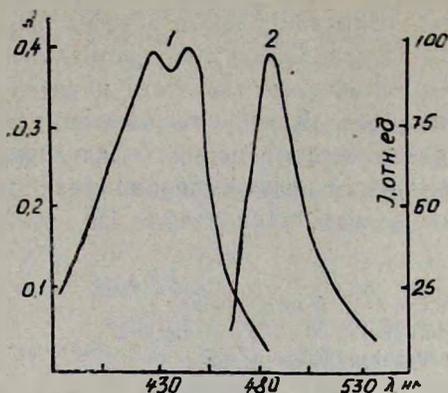


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) бутилацетат-аскорбиновых (4:1) экстрактов йодмеркуриатов АКР. $l=1$ см; $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М.

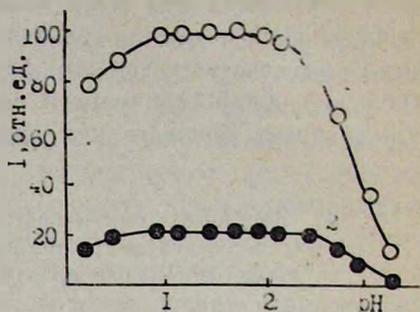


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов йодмеркуриатов АКР (1) и АКР (2) от кислотности водной фазы. $l=1$ см; $V_a = V_0 = 5$ мл; $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М; $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ М.

При экстрагировании, проведенном из растворов, содержащих постоянные количества ртути (II), красителя и кислоты, но переменные количества йодид-иона, максимальное и постоянное извлечение ртути (II) имеет место при концентрации йодид-иона $2 \cdot 10^{-2}$ М. На основании аналогичной серии опытов, но при переменной концентрации реагента-красителя, установлена необходимость наличия в растворе не менее 4-кратного избытка красителя.

При установленных оптимальных условиях образования йодмеркуриата АКР определено соотношение основных компонентов в нем. Были использованы методы прямой линии Асмуса, изомольной серии и сдвига равновесия [17]. Мольное отношение йодмеркуриат-катион АКР в экстрагируемом соединении равно 1:1 независимо от используемого метода (рис. 3). Экстракционное равновесие в изучаемой системе устанавливается за минуту. Фактор извлечения (R) йодмеркуриата АКР определен методом повторного экстрагирования: в оптимальных условиях образования соединения, при однократной экстракции и соотношении водной и органической фаз 1:1, $R=0,85$. Полученные экстракты отличаются высокой устойчивостью и низким уровнем фонового излучения. Интенсивность флуоресцентного излучения экстрактов остается практически постоянной в течение 48 ч. Предел обнаружения ртути (II), рассчитанный по 3s-критерию ($n=20$), составляет $0,004$ мкг/мл (в абсорбиметрическом варианте— $0,2$ мкг/мл). Прямолинейность градуировочного графика сохраняется до концентрации ртути, равной 20 мкг/мл. Отклонение градуировочного графика от прямолинейности при указанном содержании ртути обусловлено не концентрационным тушением флуоресцен-

ции, а концентрацией красителя ($4,25 \cdot 10^{-5}$ М). При увеличении концентрации АКР верхнюю границу содержания ртути (II) можно повысить в 10 раз.

Определению 2 мкг ртути не мешают 10^3 -кратные количества Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cu; $5 \cdot 10^2$ -кратные Co, Ni; $2 \cdot 10^2$ -кратные Cr (III), Cd; 20-кратные Ag, Fe (III), Pb, Sn(IV). Мешают определению Au (III), Ti (III), Sb (V) и Cr (VI).

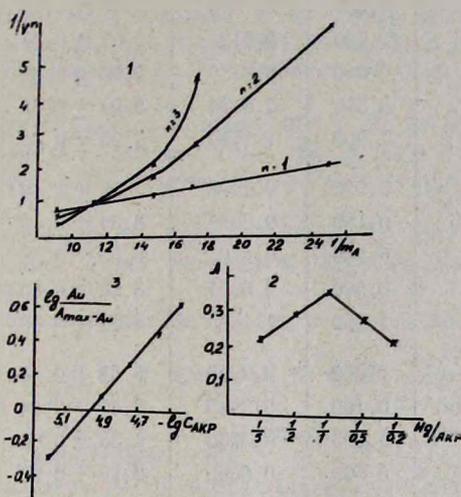


Рис. 3 Определение отношения йодмеркуриата и АКР в экстрагируемом соединении. $pH = 1,55$; $l = 1$ см. 1 — метод прямой линии Асмуса, $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — метод сдвига равновесия, $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — метод изомолярной серии, $C_{Hg} = C_{AKP} = 0,64 \cdot 10^{-3}$ М.

Разработанный метод применен для анализа медно-сульфидных руд Кафанского, Каджаранского и Агаракского месторождений.

Определение ртути в рудах. Навеску руды 0,5 г тщательно перетирают с 0,2 г перманганата калия, приливают 2,0 мл конц. серной кислоты и выдерживают при 100° в течение 20 мин. Затем при тщательном перемешивании вводят насыщенный раствор щавелевокислого аммония и 1,0 мл соляной кислоты, несколько минут выдерживают на электрической плитке. В конце разложения, как правило, образуется однородная масса. Полученные растворы отфильтровывают, промывают и доводят до постоянного объема. Аликвотную часть полученного раствора помещают в делительную воронку, добавляют раствор йодида калия ($2 \cdot 10^{-3}$ М), создают кислотность pH 1,50—1,75, 1 мл 0,1% раствора АКР, 5 мл смеси бутилацетата с ацетоном (4:1), встряхивают в течение минуты. После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. Содержание ртути находят по градуировочному графику или расчетным путем по методу добавок. Результаты приведены в табл. 2.

Правильность и воспроизводимость результатов определения ртути в медно-сульфидных рудах (n = 6, P = 0.95)

Руда	Ртуть $\mu\text{кг}$		$(C \pm \delta) \cdot 10^4, \%$	Sr
	введено	найдено		
№ 1 (Кафан)	0,050	0,1580	$5,41 \pm 0,40$	0,050
	0,100	0,2121	$5,42 \pm 0,35$	0,045
	0,200	0,3130	$5,65 \pm 0,33$	0,042
	0,500	0,6184	$5,92 \pm 0,32$	0,044
	1,000	1,1180	$5,90 \pm 0,30$	0,038
№ 2 (Агарак)	0,050	0,2398	$7,99 \pm 0,84$	0,100
	0,100	0,2667	$8,31 \pm 0,60$	0,080
	0,200	0,3707	$8,53 \pm 0,58$	0,080
	0,500	0,6991	$8,49 \pm 0,60$	0,070
	1,000	1,1658	$8,29 \pm 0,55$	0,070
№ 3 (Каджаран)	0,050	0,2215	$8,58 \pm 0,82$	0,080
	0,100	0,2645	$8,47 \pm 0,84$	0,090
	0,200	0,3706	$8,53 \pm 0,60$	0,060
	0,500	0,6692	$8,46 \pm 0,68$	0,070
	1,000	1,1790	$8,85 \pm 0,62$	0,060

ՍԵՂԻԿԻ (II) եվ 9-[5'-(ԵՐԿՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ)ՊԵՆՏԻԼ-2'-ԱՄԻՆՈ]-2'-
-ՄԵԹՕՔՍԻ-6-ՔԼՈՐԱԿՐԻՏԻՆԻ ՖԼՈՒՐՈՐԵՍԿԵՆՏԱՑԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ, Կ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. ՄՈՒՍԱ

Մշակվել է սնդիկի (II) միկրոգրամային քանակների լուծահանման ֆլուորոշափական եղանակ, որի հայտնաբերման սահմանը 0,004 մկգ/մլ է: Հետազոտված ալկիլի քան 20 ուղեկցող և օտար տարրերից սնդիկի որոշմանը խանգարում են միայն ոսկին (III), թալիումը (III), ծարիրը (V) և քրոմը (VI): Եղանակը կիրառվել է սուլֆիդային հանքանյութերի վերլուծության համար:

A STUDY OF THE FLUORESCENCE REACTION OF
MERCURY (II) WITH 2-METHOXY-6-CHLORO-9-(1-METHYL-4-
DIETHYLAMINO BUTYLAMINO)-ACRIDINE

L. H. GRIGORIAN, S. P. LEBEDEVA, K. V. SARKISSIAN, R. H. GRIGORIAN
and S. MUSA

The title reaction in the presence of halide ions has been studied. The formation of water-insoluble products has been shown. An extraction-fluorimetric method of analysis of microgram amounts of mercury has been worked out. The lower limit of determination of Hg(II) is 0,004 $\mu\text{g/ml}$. The method suggested fits for analysis of copper sulfide ore.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головина А. П., Левшин П. В. — Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1978, 246 с.
2. Иванкова Б. Т., Щербов Д. П. — Труды Каз. НИИ мин. сырья. Алма-Ата, 1962. вып. 7, с. 227.
3. Тананайко М. М., Биленко Н. С. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 9, с. 1049.
4. Щербов Д. П., Плотникова А. Н. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 12, с. 1249.
5. Oshima (Ien ichiro, Na₂asawa Cinzo — Chem. And. Pharm. Bull., 1970, v. 18., № 4, p. 687.
6. Блюм И. А., Бруштейн Н. А., Опарина Л. М. ЖАХ, 1971, т. 26, № 1, с. 43.
7. Бочкарева И. А., Блюм И. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 5, с. 874.
8. Vaaayakumar H., Rama²rishna T. V., Aravanudun G. — Talanta, 1970, v. 27, № 11A, p. 911.
9. G. Nagayuta Tareshi — Bunsenu Kagaku. 1978, v. 27, № 10, p. 641.
10. Capelln B. C., Ingram G. — Talanta, 1970, v. 17, № 13, p. 187.
11. Perez-Rutz T., Ortuno J. A., Saucher-Pedreno C. — Analyst, 1984, v. 109, № 12, p. 1581.
12. Григорян Л. А., Мирзоян Ф. М., Тараян В. М. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 10, с. 1962.
13. Тараян В. М., Григорян Л. А., Мирзоян Ф. М., Саркисян Ж. В. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 12, с. 996.
14. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 1, с. 45.
15. Григорян Л. А., Лебедева С. П., Саркисян К. В., Григорян Р. А. — ЖАХ, 1988, т. 43, № 6, с. 999—1003.
16. Сусленкова В. М., Киселева Е. К. — Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л., Химия, 1968, с. 109.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. — Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1986, 432 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 649—664 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.942.4+542.942.6+542.947+547.235/335+547.38

ХИМИЯ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ. I*

Т. Л. РАЗИНА

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 12 VII 1990

В работе предпринята попытка обобщить в систематизировать накопленный к настоящему времени материал по методам синтеза, свойствам, химическим превращениям и применению аммониевых илидов.

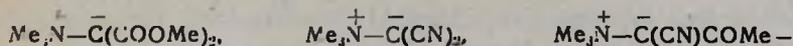
Введение

Илиды, как и большинство других реакционноспособных соединений, давно интересуют химиков-органиков как с теоретической, так

* Вторая часть настоящего обзора будет опубликована в ближайшем номере «Арм. хим. журнала».

имеют пирамидальное строение связей при илидном углероде и реагируют как обычные карбанионы, т. к. большая часть отрицательного заряда сконцентрирована на илидном углероде. Такого же мнения придерживаются Ф. Бернарди [14] и М. Дивар [15].

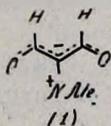
Аммониевые илиды, стабилизированные одной электроотрицательной группой, сохраняют свои нуклеофильные свойства [16]. Соединения с двумя электроотрицательными группами, такие как



имеют плоскую структуру при илидном углероде, не сохраняют нуклеофильные свойства и теряют свой карбанионный характер за счет заметного переноса отрицательного заряда к электроотрицательным атомам стабилизирующих групп [13, 17].

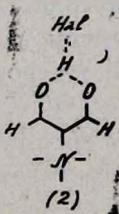
Интересные результаты были получены при изучении распределения заряда в асимметрических илидах [13]. Так, степень переноса заряда от илидного углерода к стабилизирующим группам зависит от электронного характера этих групп. Авторы пришли к выводу, что сложноэфирная группа вызывает меньший перенос заряда, чем формильная или ацетильная.

Недавно синтезированный триметиламмонийдиформилметирид (I) [17] принадлежит к наиболее стабильным аммониевым илидам, которые известны в настоящее время [18]. Понижение заряда на илидном углероде согласуется с экспериментально найденной реакционной способностью: нуклеофильность значительно ниже, чем у нестабилизированных и монокарбонилстабилизированных илидов [16]. Соединение конформационно гомогенно и существует в виде конформера:



Эта конформация фиксируется электростатическим взаимодействием между отрицательными атомами кислорода и триметиламмониевой группой и является лучшей относительно перехода отрицательного заряда от илидного углерода к атомам кислорода формильных групп [18].

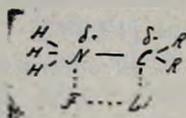
Диформилметирид представляет собой кристаллическое вещество (т. пл. 117—118°), хорошо растворимое в полярных растворителях; его водный раствор нейтрален. Илид образует стабильный аддукт с хлористым водородом (2) [17], причем наличие Н-Нал связи в малоальдегидной части молекулы, по мнению авторов, предполагает циклическую структуру [18]:



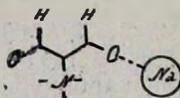
Этот аддукт можно перекристаллизовать из этанола и сублимировать при пониженном давлении без разложения (т. пл. 192—195°) [17].

Диформилметирид образует аддукты и с неорганическими солями (NaClO_4 , NaJ , ZnJ_2 , AgNO_3). Все они растворимы и полностью диссоциированы в воде [17].

Для определения геометрии соединений такого типа в качестве модельного был использован аддукт $\text{H}_3\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{LiF}$. Оказалось, что в этом случае атом лития взаимодействует с электронной парой илидного углерода, тогда как фторид-анион взаимодействует электростатически с атомами водорода аммониевой группы.



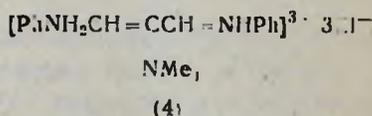
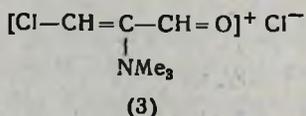
Исследования же аддукта диформилметирида с перхлоратом натрия— $(\text{CH}_3)_3\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CHO})_2\cdot\text{NaClO}_4$, т. пл. 233—234°, привели к структуре, контрастирующей с аддуктом этого илида с H-Ial (2). В этом случае не было обнаружено цикла как оптимальной формы, по-видимому, вследствие большего размера атома натрия [18].



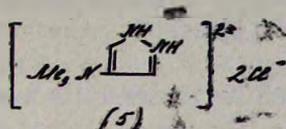
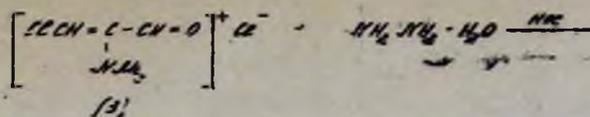
Вообще образование подобных аддуктов зависит от собственного размера одного из компонентов неорганической соли, т. е. катиона или аниона [17].

Пиролиз диформилметирида при 265° в присутствии окиси меди дает в небольшом количестве Ω -метилпроизводное N,N -диметиламиномалональдегида [17].

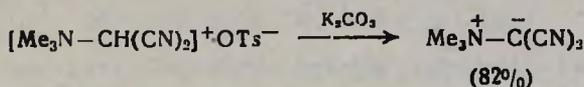
В виду низкой реакционной способности непосредственное использование илида (1) сильно затруднено. Известно только его взаимодействие с фосгеном и фенолкарбамоилхлоридом с образованием солей (3) и (4), соответственно.



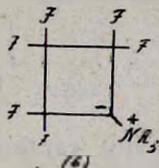
Заслуживает внимания то обстоятельство, что эти соли могут быть использованы в синтезе 5-, 6- и 7-членных гетероциклических соединений. Так, при нагревании соли (3) с гидразингидратом в этаноле с одновременным насыщением реакционной смеси хлористым водородом получается 5-членный гетероцикл (5) [17].



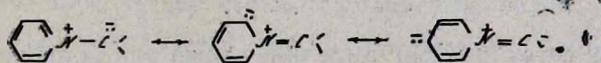
К числу стабильных аммониевых илидов относится и полученный в 1961 году первый алифатический, совершенно устойчивый при комнатной температуре и в присутствии кислорода и воды триметил-аммонийдицианометилд, плавящийся при 151—153° без разложения [12].



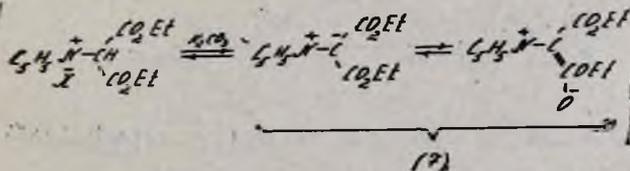
Совсем недавно был описан высокофторированный илид (6) [19].



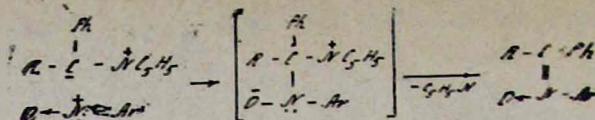
К устойчивым илидам относятся и давно известные пиридиновые илиды [10]. Пиридиновая группа в соответствующих исходных системах оказывает большее влияние на протоноподвижность α -H атомов, чем триалкиламмониевая группа. Это может быть обусловлено стабилизацией образующегося карбаниона за счёт как электростатического, так и резонансного взаимодействия между карбанионом и пиридиновым кольцом [1].



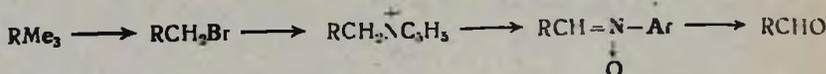
Примером такого илида может служить выделенный Кронке кристаллический енолбетаин (7) (т. пл. 170—171°) [11].



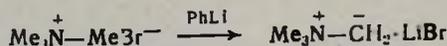
Пиридиновые илиды вступают в большое число реакций, типичных для карбанионов [16, 20]. Специфическим можно считать лишь взаимодействие с ароматическими нитросоединениями с образованием нитронов [21].



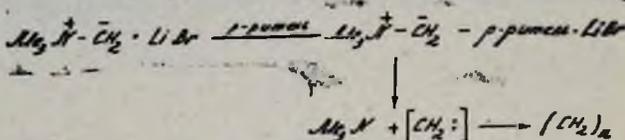
поскольку эта реакция в конечном итоге позволяет превратить алкильную группу в карбонильную [1].



В 1947 году Виттиг и Ватерлинг при изучении взаимодействия фениллития с тетраметиламмонийбромидом выделили бензол и не растворимый в эфире комплекс бромида лития с триметиламмонийметилидом.



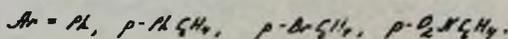
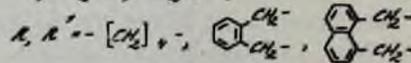
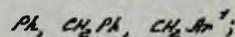
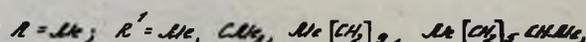
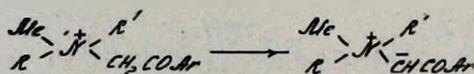
Полученный комплекс вполне устойчив; илид же в свободном виде быстро распадается на амин и полиметилен [22].



Подтверждением образования карбена является и факт выделения с 5—18% выходом норкарана при проведении реакции в циклогексене [23].

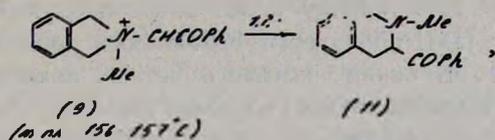
Среди илидов аммония триметиламмонийметилид является наиболее изученным. Этот илид, обладающий типичными нуклеофильными свойствами, успешно реагирует с карбонильными соединениями [22], хлорангидридами кислот [24], двуокисью углерода, нитрилами, эфирами, галогидными соединениями [25] и соединениями бора [26], алюминия, кремния и германия [27]. Необходимо отметить, что триметиламмонийметилид не перегруппировывается ни при каких условиях.

Оллис с сотрудниками выделили целый ряд устойчивых карбонил-стабилизированных аммониевых илидов при обработке водного раствора соответствующих четвертичных солей аммония водным раствором гидроксида натрия при 0° [6, 19, 28].

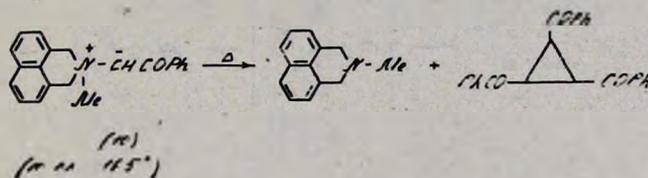


Например, бензилдиметилфенациламмонийметилд (R = Me, R' = CH₂Ph, Ar = Ph) (8) получен в виде кристаллического моногидрата (т. пл. 75-82°), который можно хранить при 0° в течение одного года без заметного разложения [28].

Необходимо отметить, что фенациламмониевые илиды обычно термически нестабильны и при незначительном повышении температуры подвергаются либо перегруппировке Стивенса, либо фрагментации с образованием третичного амина и продуктов, формально полученных от PhCOCH: фрагмента. Исключение составляют илиды (9) и (10) [19]. Так, изоиндолиниевый илид (9) перегруппировывается только при 150° с образованием с хорошим выходом кетоамина (II),

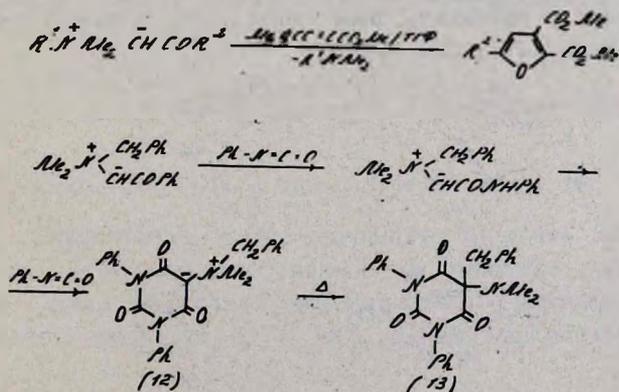


а илид (10) не способен перегруппировываться вообще и при плавлении подвергается фрагментации, приводящей к третичному амину и транс-1,2,3-трибензоилциклопропану.



Такая устойчивость илидов, по мнению авторов, объясняется стерическими препятствиями для достижения резонансной стабилизации бирадикалов, предложенных в качестве промежуточных продуктов для 1,2-перегруппировки и получающихся при гомолитическом разрыве CH₂—N⁺ связи.

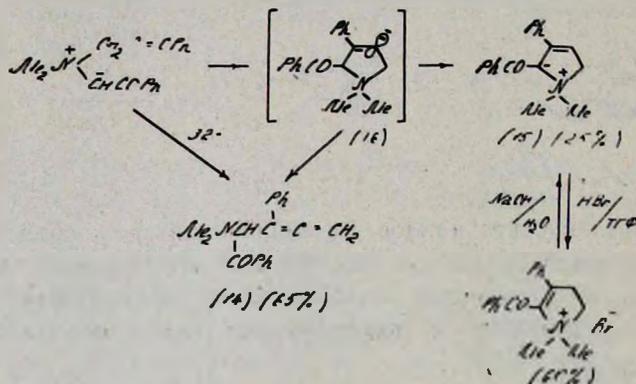
Все полученные Оллисом илиды идентифицированы по их ИК и ПМР спектрам; обработка галогенводородными кислотами приводит к соответствующим четвертичным аммониевым солям. Илиды реагируют с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и фенилизотианатом с образованием производных фурана и пиримидина, соответственно [6, 19].



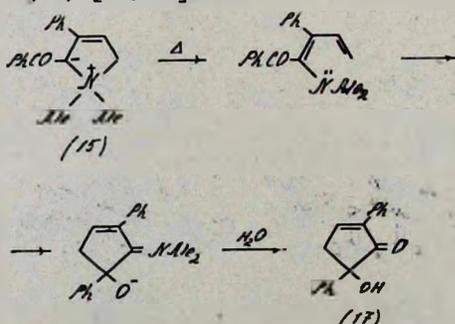
Образовавшийся в результате реакции илид (12) при взаимодействии с бромистоводородной кислотой дает соответствующую четвертичную соль аммония, а при нагревании (200°) образует продукт 1,2-перегруппировки Стивенса (13) [19].

Из всех вышеприведенных аммониевых илидов лишь илиды (8—10) при взаимодействии с метилнидидом дают ожидаемые С-метилированные четвертичные соли. В свою очередь, илид (10) реагирует с бензоилхлоридом, приводя с хорошим выходом к продукту О-алкилирования [19].

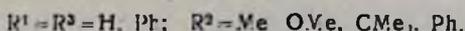
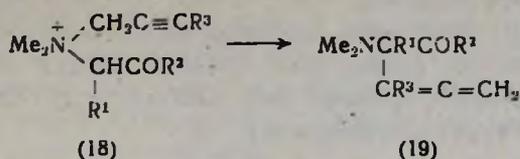
Неожиданными оказались результаты взаимодействия 3-фенилпропин-2-иламмониевой соли с водным раствором гидроксида натрия при 0° [29]. При этом наряду с основным продуктом реакции алленового строения (14) образуется стабильный кристаллический илид (15) (т. пл. 80°), строение которого четко доказано ИК, ПМР и масс-спектрами. Одновременное образование этих соединений авторы объясняют внутримолекулярным нуклеофильным присоединением к тройной связи, приводящим к виниланиону (16), который подвергается прототропной изомеризации с образованием циклического илида (15) и расщеплению, приводящему к аллену (14).



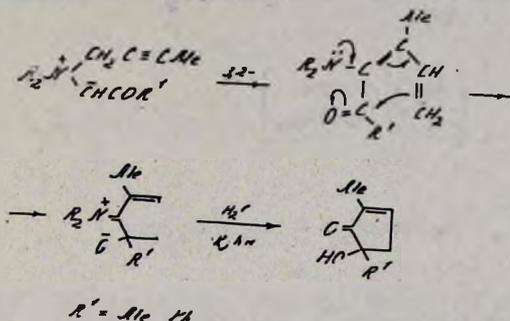
Взаимодействие илида (15) с разбавленной бромистоводородной кислотой в ТГФ при 0° дает соответствующую пирролиниевую четвертичную аммониевую соль (т. пл. 174—175°). Дальнейшее подтверждение строения этого илида было получено его термоллизом (5 ч, кипящий бензол), включающим разрыв кольца с образованием диенамина с последующей циклизацией, приводящей к бетанину, гидролиз которого в процессе выделения дает 5-гидрокси-2,5-дифенилциклопентен-2-он-1 (17) [29, 30].



Взаимодействие целого ряда аналогичных пропиламиониевых солей (18) либо с водной гидроокисью натрия, либо с метилатом натрия в метаноле привело только к аллену (19) [30].

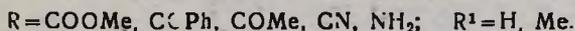
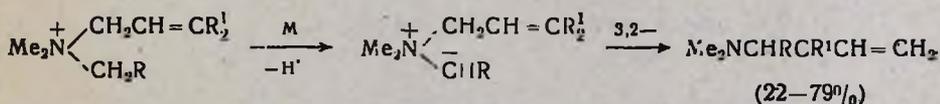


В то же время А. Т. Бабаян с сотрудниками показали, что диалкиламиониевые соли, содержащие бутин-2-ильную и ацетонильную или фенацильную группы, взаимодействуя с суспензией алкоголята натрия или гидроксида калия в кипящем эфире, также образуют производное циклопентенона (40—70%). Однако среди побочных продуктов реакции были выделены лишь соответствующие диалкиламины и продукты расщепления—диалкил(бутин-2-ил)амины [31].



Согласно приведенному механизму, первоначально образованный ирид претерпевает 3,2-перегруппировку до аминокетона, который в условиях реакции подвергается внутримолекулярной, типа альдольной, конденсации и превращается в иммониевую соль, дальнейший гидролиз которой приводит к продукту реакции.

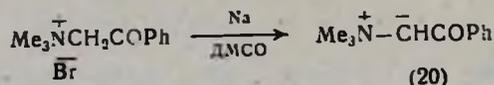
Из всего сказанного выше видно, что в качестве основных агентов при получении аммониевого ирида применяются, главным образом, сильные основания. Недавно предложен оригинальный метод получения иридов при использовании щелочных металлов, таких как калий, натрий и литий; наилучшими растворителями реакции являются ДМСО, ДМФА и диоксан [32].



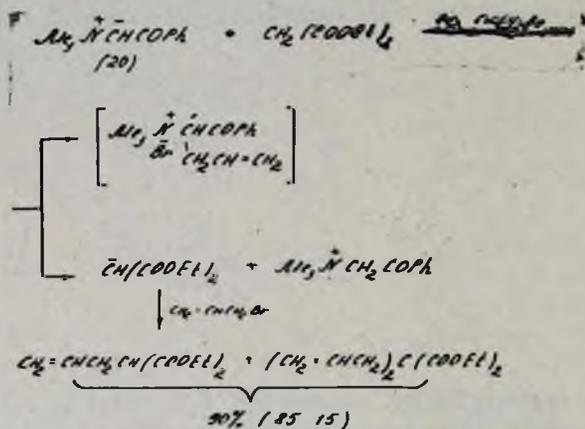
В ходе эксперимента, кроме основного продукта 3,2-перегруппировки Стивенса, был обнаружен целый ряд побочных продуктов реакции. Так, в случае аллилдиметилфенациламмонийбромида было выделено основного продукта 51%, 28% аллилдиметиламина, 16% ди-

метилфенациламина, 4% ацетофенона, а также 1,2% пропилена. Авторы считают, что побочные продукты могут образоваться за счет восстановления-расщепления по Эмде. Специальным опытом было доказано образование водорода.

Были изучены некоторые особенности илидов, полученных с помощью щелочных металлов. Для предотвращения перегруппировки в качестве модельного примера был выбран илид (20), полученный из триметилфенациламмонийбромида.

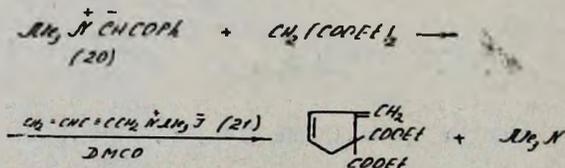


При обработке 40% бромистоводородной кислотой при 0° илид (20), протонируясь, переходит в исходную соль. При действии аллилбромида на заранее приготовленную смесь илида (20) и диэтилмалонового эфира в основном алкилируется малоновый эфир.

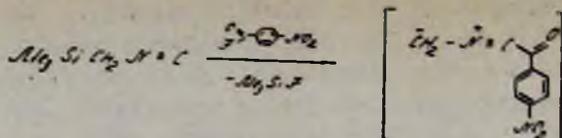


Спектральные исследования реакционного остатка свидетельствуют о частичном алкилировании и самого илида (20). Следовательно, реакция эта равновесная.

Интересные результаты получены при алкилировании смеси илида (20) и малонового эфира по реакции Михаэля взаимодействием с триметил-(пентен-4-ин-2-ил)аммониййодидом (21). В результате из реакционной смеси неожиданно был выделен 1,1-дикарбэтокс-2-метиленциклопентен-3 (35%) [33, 34].

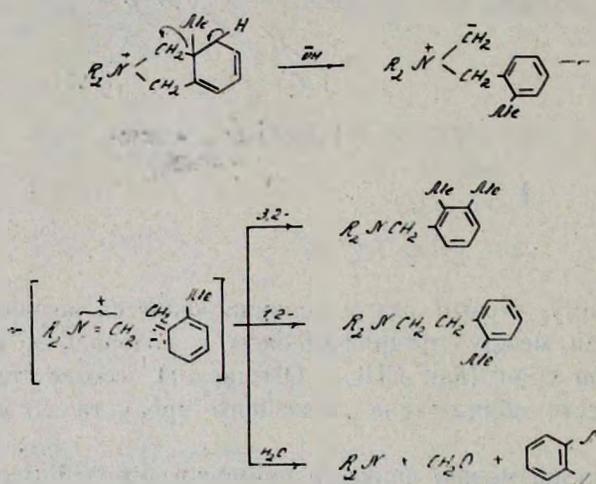


По всей вероятности, в условиях реакции происходит промежуточное образование малонат-аниона, последующее взаимодействие которого с исходной солью (21) приводит к производному циклопенте-

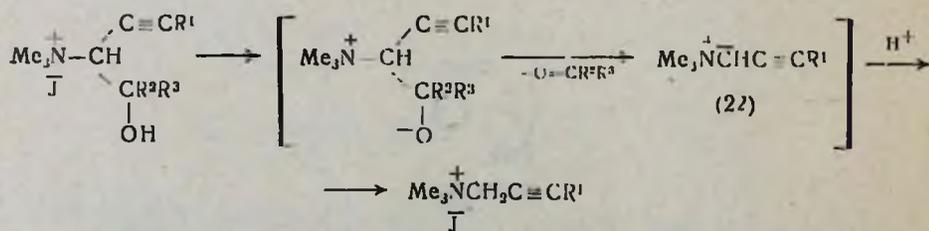


Следует отметить, что в двух последних случаях илид образуется также при атаке фторид-аниона, что приводит к разрыву C—Si связи с отщеплением триметилсилилфторида.

А. Т. Бабаян наблюдала интересный путь образования илида в результате разрыва C—C связи [40]. Так, при щелочном расщеплении 2,2-диалкил-3 α -метил-3 α ,4-дигидроизоиндолин-иевых солей, лишенных возможности ароматизации через обычное β -отщепление, ароматизация циклогексаниенового кольца осуществляется посредством разрыва C—C связи с образованием метиленилида, дальнейшие превращения которого и приводят к конечным продуктам по схеме:

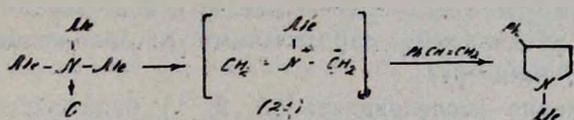


Весьма оригинальным является и путь образования илида в результате взаимодействия α , β -ацетилен- α' -гидроксиаммониевых солей с водным раствором поташа, обнаруженный Эпштейном и Гофф [41]. Авторами выделена четвертичная аммониевая соль с 2-пропинильной группой, образование которой представляется через промежуточный илид (22).



Известно, что азометинные илиды образуются только из соединений, имеющих электроноакцепторные заместители (в том числе крат-

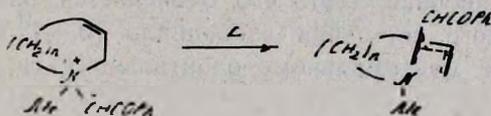
ные связи) или, в меньшей степени, депротонизацией иммониевых солей [42, 43]. Однако при обработке триметиламин-N-оксида ди(изопропил)амидом лития Бьюгельманс с сотрудниками впервые получили азотинный ирид (23), лишенный стабилизирующей группы [44]. Строение этого ирида строго подтверждается целым рядом реакций [3+2]-циклоприсоединения с различными простыми алкенами, приводящих к соответствующим пирролидинам с высокими выходами.



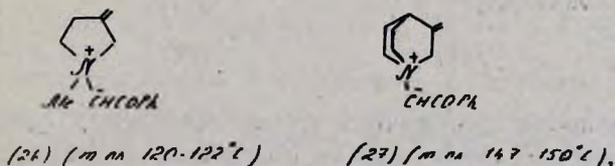
Заслуживает внимания и рассмотрение полученных недавно устойчивых аммониевых иридов (24) и (25), образующихся при взаимодействии соответствующих солей с водным раствором гидроксида натрия при 0° [45].



В отличие от ациклических аммониевых иридов, которые обычно перегруппировываются моментально даже при низких температурах, вышеприведенные ириды выделяются в виде относительно стабильных соединений, устойчивость которых объясняется неблагоприятной геометрией предложенных для перегруппировки [1, 2, п] бициклических переходных состояний, требующих возникновения мостиковой π -связи между N^+ и C^- центрами ирида.



Аналогично были выделены и охарактеризованы ириды (26) и (27) —



которые подвергаются изменению лишь при температурах, близких к температурам плавления [46].

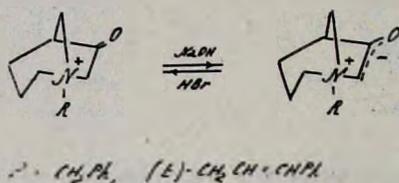
N-(3-Фенилаллил)амониевый ирид, полученный из 1-азабияцкло-[2,2,2]октан-3-она при обработке водным раствором гидроксида нат-

рия, заслуживает особенного внимания, поскольку является первым карбонилстабилизированным аммониевым илидом, имеющим аллильный заместитель, который быстро не перегруппировывается.



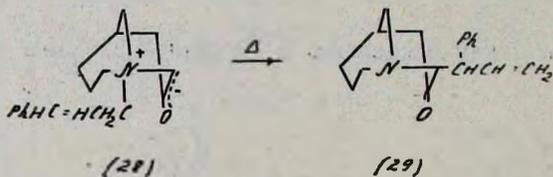
По-видимому, и здесь стерические факторы мостиковой системы препятствуют правильному орбитальному расположению π -связей в переходном состоянии [47].

Для сравнения исследовалась [3, 2, 1] бициклическая система, поскольку искажение π -системы в переходном состоянии здесь значительно меньше [48]. Илид, полученный при обработке соответствующей соли водным раствором гидроксида натрия, был охарактеризован по ИК спектру и регенерацией в четвертичную соль при действии бромистоводородной кислоты.



Несмотря на уменьшение торсионного напряжения в переходном состоянии [3, 2, 1] бициклической системы по сравнению с [2, 2, 2] системой, и этот илид не подвергается перегруппировке, а при температуре выше 80° образует смесь неидентифицированных продуктов.

В отличие от этого илид (28) гладко перегруппировывается при 120° , образуя с хорошим выходом (85%) только продукт 3,2-сигматропной перегруппировки (29), что объясняется благоприятной геометрией переходного состояния азабицикло [3, 3, 1] нонановой системы, приводящей к максимальному орбитальному перекрыванию [47].



В то же время аналогичный бензиламмониевый илид при нагревании разлагается с образованием смеси неидентифицированных продуктов. Здесь, вероятно, главную роль играет стерическая дестабилизация одного из участвующих в перегруппировке радикалов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Джонсон А. — Химия ялидов. М., Мир, 1969, 265 с.
2. Musker W. K. — Fortschr. chem. Forsch., 1970, v. 14, № 3, p. 295.
3. Pine S. H. — Organic Reactions/ed. Dauben W. G. — N. Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1970, v. 18, p. 403.
4. Lepley S., Giannini A. — Mechanisms of Molekular Migrattons,/ed. Thyagarajan B. S. — N. V. Interscience, 1971, v. 3, p. 297.
5. Iwal I. — Mechanisms of Molekular Migrations,/ed. Thyagarajan B. S. — N. Y.: Interscience, 1969, v. 2, p. 73.
6. Jemison R. W., Mageswaran S., Ollis D., Potter S. E., Pretty A. J., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1970, № 18, p. 1201.
7. Бабян А. Т., Тагмазян К. Ц., Карапетян Л. Н. — ДАН АрмССР, 1975, т. 60, № 1, с. 51.
8. Jemison R. W., Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1436.
9. Felkin H., Frajerman C. — Tetrah. letters, 1977, № 39, p. 3485.
10. Krohnke F. — Ber., 1935, B. 68, S. 1177.
11. Krohnke F. — Chem. Ber., 1937, B. 70, № 3, S. 543.
12. Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1961, v. 26, № 4, P. 1113.
13. Kral V., Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 1, p. 92.
14. Bernardi F., Schlegel H. B., Whangbo M. H., Wolfe S. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 17, p. 5633.
15. Dewar M., Ramsden Ch. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, p. 1839.
16. Krohnke F., Heffe W. — Ber., 1937, B. 70, № 8, S. 1720.
17. Kral V., Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, № 12, p. 3455.
18. Kral V., Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 1, p. 80.
19. Jemison R. N., Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1154.
20. Krohnke F., Knblen H. — Ber., 1937, B. 70, № 3, S. 538.
21. Krohnke F. — Chem. Ber., 1950, B. 83, № 3, S. 253.
22. Wittig G., Polster R. — Ann., 1956, B. 599, S. 1.
23. Franzen V., Wittig G. — Angew. Chem., 1960, B. 72, № 6, S. 417.
24. Weygand F., Daniel H. — Chem. Ber., 1961, B. 94, № 11, S. 3147.
25. Weygand F., Daniel H., Schroe A. — Chem. Ber., 1964, B. 97, № 5, S. 1217.
26. Musker W. K., Stevens R. R. — Tetrah. Letters, 1967, № 11, p. 995.
27. Musker W. K., Stevens R. R. — Inorgan. Chem., 1969, v. 8, № 2, p. 255.
28. Ollis W. D., Rey M., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, p. 1009.
29. Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, № 22, p. 1493.
30. Mageswaran S., Ollis W. D., Southam D. A., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1969.
31. Бабян А. Т., Кочарян С. Т., Восканян В. С. — ДАН АрмССР, 1977, т. 64, № 1, с. 49.
32. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабян А. Т. — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 7, с. 1413.
33. Авт. свид. 925934, СССР/Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Бабян А. Т. — Бюлл. изобр., 1982, № 17.
34. Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабян А. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 294.
35. Мавров М. В., Держинский А. Р., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР, ХИ, 1965, № 8, с. 1460.
36. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 409.
37. Glark J. H., Millen J. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 2, p. 498.
38. Emslev Y., Houde O., P. A., Overill R. E. — Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 11, p. 3303.

39. *Livinghouse T., Smith R.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, № 5, p. 210.
 40. *Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 8, с. 596.
 41. *Epsztein R., Le Goff N.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1977, № 19, p. 679.
 42. *Hulsgen R.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 3, p. 403.
 43. *Hulsgen R.* — Angew Chem., 1980, B. 92, S. 979.
 44. *Beugelmans P., Negron G., Roussi G.* — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, № 1, p. 31.
 45. *Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O.* — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1953.
 46. *Ollis W. D., Rey M., Sutherland Y. O.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1978, № 15, p. 675.
 47. *Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth J.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, № 22, p. 1494.
 48. *Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y.* — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1963.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 664—668 (1990 г.)

УДК 547.314+547.841

СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ-6-МЕТАН-2-ОКСО-1,4-ДИОКСАНОВ И ДИОКСЕНОВ.

С. М. АКОПЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

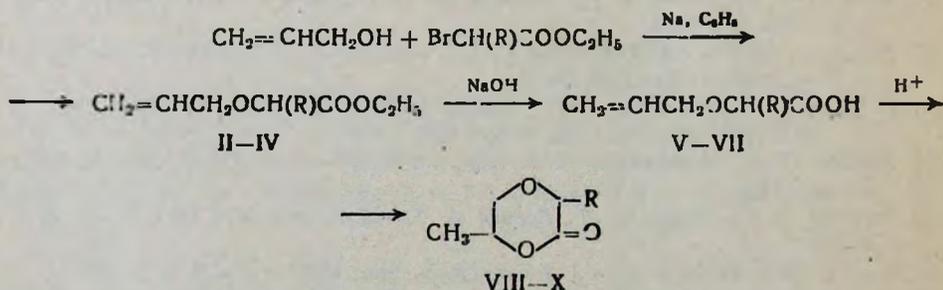
Институт народного хозяйства, Ереван

Поступило 15 IV 1987

Взаимодействием этиловых эфиров α -бром(хлор)- α -алкилуксусных кислот и аллилового спирта в среде абсолютного бензола получены этиловые эфиры α -алкилаллилоксиуксусных кислот. Гидролиз и дальнейшая циклизация последних привели к 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанам. Взаимодействием пропаргилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот получены этиловые эфиры α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот, гидролиз и циклизация которых привели к 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксенам.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

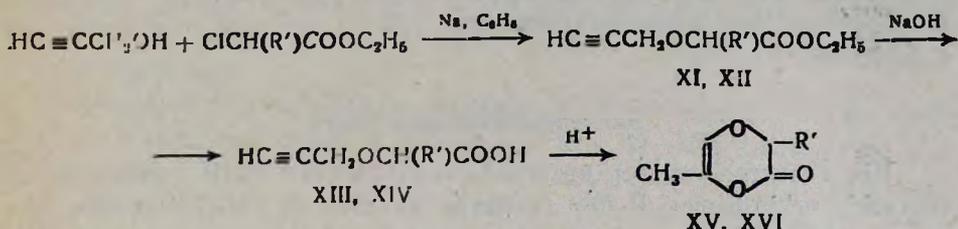
В продолжение работ [1] по синтезу и изучению некоторых экологических свойств и параметров замещенных 1,4-диоксанонов нами исследовано взаимодействие аллилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот в присутствии натрия в среде абсолютного бензола, приводящее к образованию соответствующих эфиров II—IV (табл. 1).



II, V, VIII. R=CH₃; III, VI, IX. R=C₂H₅; IV, VII, X. R=C₃H₇.

Исследования показали, что, по сравнению с аллилоксиуксусной кислотой [1], α -замещенные аллилоксиуксусные кислоты (табл. 1) мало растворимы в воде. Последние в присутствии 24—30% серной кислоты циклизуются в 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксаны (VIII—X) (табл. 2). Продолжительность реакции циклизации α -замещенных аллилоксиуксусных кислот больше, чем аллилоксиуксусной кислоты.

В плане активации экзосвойств диоксанового кольца нами синтезированы 3,6-замещенные-2-оксо-1,4-диоксаны, которые мало изучены [2, 3]. Синтез осуществили взаимодействием пропаргилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот в присутствии натрия в абсолютном бензоле по следующей схеме:



В отличие от этиловых эфиров α -алкилаллилоксиуксусных эфиров (II—IV) эфиры α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот (XI, XII) получаются с трудом, продолжительность реакции больше. Установлено, что оптимальной температурой гидролиза XI, XII является температура 65—75°.

Характеристики соединений II—VII

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
II	96,0	54—56/7	1,4420	1,0135	60,32	8,43	60,76	8,86
III	93,3	63*	—	—	63,04	9,18	62,79	9,30
IV	95,6	64—65*	—	—	64,61	9,71	64,52	9,68
V	97,6	83—85/4	1,4247	1,0134	55,56	8,11	55,38	7,69
VI	96,8	94—95/6	1,4300	1,0140	58,61	8,44	58,33	8,34
VII	97,3	98—100/6	1,4412	1,0147	60,35	8,53	60,76	8,86

* Перекристаллизация из смеси этанол + эфир.

При обработке 24—30% серной кислотой соединения XIII, XIV циклизуются в замещенные диоксаны XV, XVI. ГЖХ анализ реакционного продукта XV показывает наличие двух соединений в соотношении 32:68, которое при ГЖХ анализе на твердом носителе кислотного характера меняется на 25:75.

В спектре ПМР соединения XV наблюдаются два сигнала δ , м. д.: 4,45 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) и 1,9 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}$) с соотношением интенсив-

костей 36:65, что объясняется протеканием прототропной изомеризации по диоксеновому кольцу. Можно предположить, что прототропная изомеризация с переносом протона в основном протекает в растворе серной кислоты при циклизации пропаргилоксиуксусной кислоты.

Исследования показали, что соединение VIII селективно удерживает CO в выхлопных газах. С этой целью в конце выхлопной трубы двигателя внутреннего сгорания сконструирован фильтр из кизергула, пропитанного VIII. Измерения показали, что такой фильтр в 1,30—1,45 раз уменьшает количество выброса CO в атмосферу. Специальным опытом показано, что только кизергульный фильтр без соединения VIII не обладает эффективным удерживанием CO. Нам установлено, что продолжительность работы фильтра составляет от 2 до 2,5 ч.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», ПМР спектры—на «Hitachi-Perkin-Elmer R-20» (рабочая частота 60 МГц). Чистоту исходных соединений и состав полученных продуктов определяли методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе марки «ЛХМ-72М» методом абсолютной калибровки. Колонка 2000 × 4 мм, насадки: хроматон—N+7% SE-30, хромосорб-PAW+5% SE-30. Температура колонки 180—260°, детектор по теплопроводности, газ-носитель (гелий) 50—60 мл/мин. Количество CO измерено на приборе «Infralyt-2». Синтез 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанов (табл. 3) осуществляли по [1].

Таблица 2

3-Алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксаны (VIII—X)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹
					С	Н	С	Н	
VIII	87,3	86—88/6	1,4233	1,0546	55,31	8,02	55,31	7,69	1752 (C=O лактон) 1100 (COC)
IX	88,1	97—99/6	1,4243	1,0548	58,42	8,11	58,33	8,33	1750 (C=O лактон) 1130 (COC)
X	87,6	103—105/6	1,4368	1,0551	60,81	9,12	60,76	8,86	1750 (C=O лактон) 1145 (COC)

Этиловый эфир пропаргилоксиуксусной кислоты (XI). К 12,32 г (0,22 моля) пропаргилового спирта в 25 мл абс. бензола без следов тиофена добавляли 2,3 г (0,1 г-ат.) натрия. После полного растворения натрия смесь нагревали 1 ч на водяной бане. Затем добавляли 12,25 г (0,1 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы смесь медленно кипела. Реакционную массу нагревали на водяной бане до исчезновения щелочной реакции. По

окончании реакции растворитель и избыток пропаргилового спирта отгоняли, добавляли воду до полного растворения соли. Маслянистый слой отделяли от водной, экстрагировали несколько раз эфиром, после чего эфирные вытяжки присоединяли к маслянистому слою. Эфирный раствор сушили над безводным сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,2 г (64,8%) соединения XI, т. кип. 70—75°/4 мм, n_D^{20} 1,0275; d_4^{20} 1,4411; M_{RD} 36,49; выч. 35,76. Найдено, %: С 59,62; Н 10,74. $C_7H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 59,15; Н 10,42.

Этиловый эфир α -метилпропаргилоксиуксусной кислоты (XII). Получен вышеуказанным способом. Выход соединения XII 10,34 г (66,3%), т. кип. 80—82°/4 мм; n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 1,0373; M_{RD} найд. 40,04; выч. 40,37. Найдено, %: С 56,87; Н 6,32. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25.

Пропаргилоксиуксусная кислота (XIII). Гидролиз осуществляли по методике, описанной в работе [1], при 65—75°, реакцию массу нагревали 12—14 ч. Получено 5,8 г (72,2%) соединения XIII, т. кип. 91—95°/5 мм, n_D^{20} 1,4225, d_4^{20} 1,0804, M_{RD} найд. 26,84; выч. 26,40. Найдено, %: С 52,88; Н 5,34. $C_5H_6O_3$. Вычислено, %: 52,63, Н 5,26.

α -Метилпропаргилоксиуксусная кислота (XIV). Получена по вышеуказанному способу в тех же условиях. Выход соединения XIV 6,61 г (80,6%), т. кип. 101—103°/5 мм, n_D^{20} 1,4280, d_4^{20} 1,0851, M_{RD} найд. 30,35; выч. 31,02. Найдено, %: С 56,13; Н 6,19. $C_6H_8O_3$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,21.

6-Метил-2-оксо-1,4-диоксен (XV) получен по методике, описанной в работе [1]. Получено 4,13 г (86,5%) XV, т. кип. 88—92°/4 мм, n_D^{20} 1,4202, d_4^{20} 0,818, M_{RD} найд. 26,39; выч. 25,92. Найдено, %: С 56,13; Н 6,19. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25. $C_5H_6O_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1110—1160 (СОС), 1665 (С=С), 1750 (С=О лакт.).

3,6-Диметил-2-оксо-1,4-диоксен (XVI) получен по методике [1]. Выход 3,68 г (69,6%), т. кип. 102—108°/4 мм; n_D^{20} 1,4232, d_4^{20} 1,0836, M_{RD} найд. 30,10; выч. 30,54. Найдено, %: С 56,87; Н 6,32. $C_6H_8O_3$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1110—1160 (СОС). 1665 (С=С), 1750 (С=О лакт.).

3-ԱԿԻԼ-6-ՄԵԹԻԼ-2-ՕՔՍՈ-1,4-ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Մ. ՀԱՎՈՐՑԱՆ Ե Մ. Գ. ԶԱԼԻՑԱՆ

α -Բրոմ- α -ալկիլքացախաթթվի էթիլէսթերների և ալիլապիրտի փոխազդեցությունը բացարձակ բենզոլի միջավայրում ստացված են α -ալկիլալիլ օքսիքացախաթթվի էսթերներ, որոնք հիդրոլիզելիս և ցրկելիս բերում են 3-ալկիլ-6-մեթիլ-2-օքսո-1,4-դիօքսանների առաջացման: Ուսումնասիրված է նաև α -ալկիլ- α -բրոմ(բրոմ)քացախաթթվի էթիլէսթերների փոխազդեցությունը պրոպարգիլապիրտի հետ: Ստացված α -ալկիլպրոպարգիլօքսիքացախաթթվի էթիլէսթերը հաջորդաբար հիդրոլիզի և ցրկման ենթարկելիս ստացվում են 3-ալկիլ-6-մեթիլ-2-օքսո-1,4-դիօքսաններ: Վերջիններիս մոտ ցույց է տրված պրոտոտրոպ իզոմերիզացիայի առկայությունը:

THE SYNTHESIS OF 3-ALKYL-5-METHYL-1,4-DIOXANES AND DIOXENES

S. M. HAKOPIAN and M. G. ZALINIAN

It has been shown that ethyl α -alkylallyloxyacetate is obtained in good yields by the reaction ethyl α -alkylbromoacetate with allyl alcohol in absolute benzene. Its hydrolysis and further cyclization leads to the formation of 3-alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxane.

It has been also shown that ethyl α -alkylpropargyloxyacetate is obtained by the reaction of ethyl α -alkylbromoacetate with propargyl alcohol in absolute benzene. Its hydrolysis and further cyclization leads to the formation of 3-alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxene. The latter undergoes prototropic isomerization.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян С. М., Татевосян А. М., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 32, № 12, с. 751.
2. Bottini A. T., Corson F. P., Böttner E. F. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 9, p. 2988.
3. Faure R., Desotz G. — Bull. soc. chim. France, 1966, v. 11, № 5, p. 1569.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 668—672 (1990 г.)

УДК 547.4.91.8.07/088.8

РЕАКЦИЯ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫМИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ

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

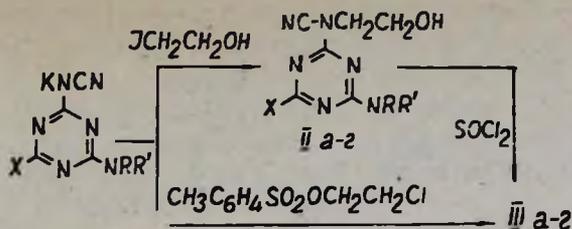
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 8 II 1990

Показано, что при взаимодействии цианаминно-симм-триазинов с этилендигидрином образуются оксиэтилцианаминпроизводные. Последние под действием хлористого тионила превращаются в соответствующие хлорэтилпроизводные, которые получены также с применением галогенпроизводных.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

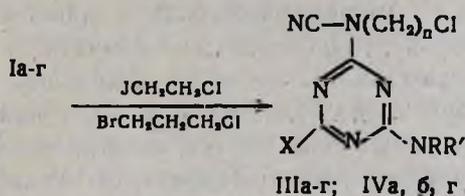
При изучении взаимодействия калиевых солей цианаминно-симм-триазинов с функционально замещенными галогенпроизводными [1, 2] нами было показано, что из числа галогенгидринов с указанными солями гладко реагирует только этилендигидрин с образованием ожидаемых N-оксиэтилпроизводных. Реакция протекает только в среде диметилформамида и в присутствии каталитических количеств катамина АБ. Полученные N- β -оксиэтиламинопроизводные под действием хлористого тионила превращаются в производные N- β -хлорэтил-N-цианаминно-симм-триазинов, которые были синтезированы также с применением соответствующего тозилата.



Ia, IIa, IIIa. X = N(CH₃)₂, R = R' = CH₃; Iб, IIб, IIIб. X = Cl, R = R' = CH₃;
 Iв, IIв, IIIв. X = SCH₃, R = R' = CH₃; Iг, IIг, IIIг. X = *l*-C₃H₇NH, R = H, R' = *l*-C₃H₇.

N-Хлоралкилирование цианамино-*симм*-триазинов можно было осуществить также с помощью дигалогенпроизводных. Было установлено, что 1,2-дихлорэтан не реагирует с цианамино-*симм*-триазидами даже в среде полярных растворителей и в условиях межфазного катализа.

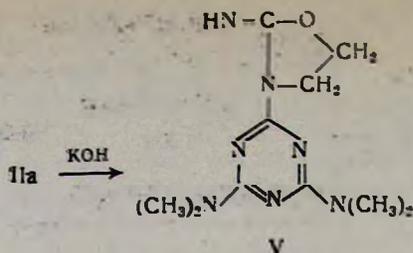
Однако оказалось, что удобным средством хлоралкилирования являются Вг- или J-содержащие дигалогенпроизводные.



Ia, IIIa. n = 2, X = N(CH₃)₂, R = R' = CH₃; Iб, IIIб. n = 2, X = Cl, R = R' = CH₃;
 Iв, IIIв. n = 2, X = SCH₃, R = R' = CH₃; Iг, IIIг. n = 2, X = *l*-C₃H₇NH, R = H, R' = *l*-C₃H₇;
 Ia, IVa. n = 3, X = N(CH₃)₂, R = R' = CH₃; Iб, IVб. n = 3, X = Cl, R = R' = CH₃;
 Iг, IVг. n = 3, X = *l*-C₃H₇NH, R = H, R' = *l*-C₃H₇.

Нами ранее было установлено, что некоторые хлоралкиламино-*симм*-триазины при умеренной температуре, в зависимости от природы заместителей триазинового кольца, перегруппировываются в различные производные конденсированных имидазо-*симм*-триазинов [3].

Аналогичных превращений следовало ожидать при термоллизе N-циан-N-хлоралкиламино-*симм*-триазинов. Однако последние оказались весьма устойчивыми при нагревании как в массе, так и в среде высококипящих растворителей. В противоположность этому было установлено, что исходные N-оксиэтиламино-*симм*-триазины с помощью водного раствора едкого кали легко подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием иминооксазолидинил-*симм*-триазинов, идентичных продуктам, полученным обработкой окисью этилена водных растворов солей цианамино-*симм*-триазинов [4].



Экспериментальная часть

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

2-(*N*-β-Оксиэтил-*N*-циан)амино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (IIa). Смесь 2,45 г (0,01 моля) соединения Iа, 2 г (0,012 моля) йодгидрина в 10 мл диметилформамида в присутствии 0,7 г (0,001 моля) катамина АБ перемешивают при комнатной температуре 10—12 ч, затем добавляют 25—30 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют. Выход IIa 2,08 г (83%), т. пл. 140—142°. Найдено, %: N 38,52. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: N 39,04. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3360 (ОН), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, V, m/z , %: 251 (100) M^+ , 236 (42), 222 (21), 208 (44), 193 (12), 182 (6), 165 (9), 134 (10), 91 (80).

Аналогично получено соединение IIб с выходом 68%, т. пл. 143—45°. Найдено, %: N 35,31; Cl 15,4. $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: N 35,51; Cl 15,01.

2-(*N*-β-Хлорэтил-*N*-циан)амино-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (IIIa-г). а) К суспензии 0,01 моля соединений Iа-г в 10 мл ДМФА добавляют 1,9 г (0,01 моля) 1,2-хлорйодэтана и 0,7 г (0,001 моля) катамина АБ. Смесь перемешивают при комнатной температуре 20—25 ч, затем добавляют 25—30 мл воды, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$).

б) К 1,25 г (0,005 моля) соединения IIa в 6 мл абс. бензола прибавляют 0,65 г (0,0065 моля) триэтиламина, а затем при охлаждении льдом—по каплям 0,8 г (0,0065 моля) хлористого тионила. Смесь кипятят 10—12 ч. Отгоняют бензол, остаток протирают водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход IIIa 0,6 г (45,5%). Масс-спектр, V, m/z , %: 269/271 (100/40) M^+ , 254/256 (90/33), 240/242 (38/14), 234 (36), 207 (52), 192 (12), 178 (10), 164 (8), 128 (11).

в) К 0,005 моля соединений Iа-г в 6 мл диметилформамида добавляют 1,04 г (0,005 моля) β-хлорэтил-*p*-толуолсульфоната. Затем смесь нагревают при 65—70° 8—10 ч. Охлаждают, добавляют 15—20 мл воды, полученные кристаллы отфильтровывают, протирают петролевым эфиром (табл.).

2-(*N*-β-Хлорпропил-*N*-циан)амино-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (IVa, б, г). К 0,005 моля соединения I в 6—8 мл диметилформамида добавляют 0,9 г (0,0055 моля) 1,3-Cl, Br-пропана. Смесь нагревают при 60° 10—12 ч, охлаждают, добавляют 15—20 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и протирают петролевым эфиром (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$).

Таблица

N-β-Хлорэтил(хлорпропил)замещенные симм-триазины (III, IV)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
IIIa	95	123—125	0,55	12,91	36,31	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClN}_7$	13,17	36,36
IIIб	45	128—130	0,51	28,1	31,97	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_6$	27,2	32,18
IIIв	76	98—100	0,50	12,75	34,35	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{S}$	12,39	34,2
IIIг	76	180—182	0,56	10,93	31,24	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClN}_7$	10,75	31,49
IVa	69	96—98	0,57	12,85	34,72	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_7$	12,5	34,57
IVб	72	114—115	0,59	26,3	30,8	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_6$	25,8	30,5
IVг	63	108—110	0,60	11,5	30,8	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClN}_7$	11,2	31,1

2-(2-Имино-1,3-оксазолидинил-3)-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (IV). К 0,175 г (0,0025 моля) 84% едкого кали, растворенного в 6 мл воды, добавляют 0,63 г (0,0025 моля) соединения IIIa. Смесь нагревают при 35—40° 8—10 ч, охлаждают и выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход соединения V 0,53 г (84%), т. пл. 180—82° [4]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580 ($\text{C}=\text{N}$), 3300 (NH).

ՅԻԱՆԱՄԻՆՈ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՀԱԼՈԳԵՆ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊԻԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցիանամինո-սիմ-տրիազինների և էթիլենյոդհիդրինի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են օքսիէթիլցիանամինոածանցյալներ: Վերջիններս թիոնիլքլորիդի ազդեցությամբ վեր են ածվում քլորէթիլածանցյալների, որոնք իրենց հերթին ստացվում են նաև հալոգեն ածանցյալների օգտագործմամբ:

THE REACTION OF CYANAMINO-*s*-TRIAZINES' SALTS WITH SOME HALOGEN-SUBSTITUTED DERIVATIVES

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

By the reaction of cyanamino-*s*-triazines' salts with ethylene iodohydrin oxyethylcyanaminoderivatives, have been obtained. The latter have been converted to the corresponding chloroethyl derivatives under the action either thionylchloride of the halogenderivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.

2. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 404.
 3. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. — ХГС, 1989, № 5, с. 657.
 4. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 399.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 672—678 (1990 г.)

УДК 547—471.1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XXVI. АРИЛИРОВАНИЕ ЭФИРА КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ ФТОРБЕНЗОЛОМ И *o*-БРОМФЕНОЛОМ

Р. С. БАЛАЯН, Э. Л. АСОЯН, А. В. ПОГОСЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

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

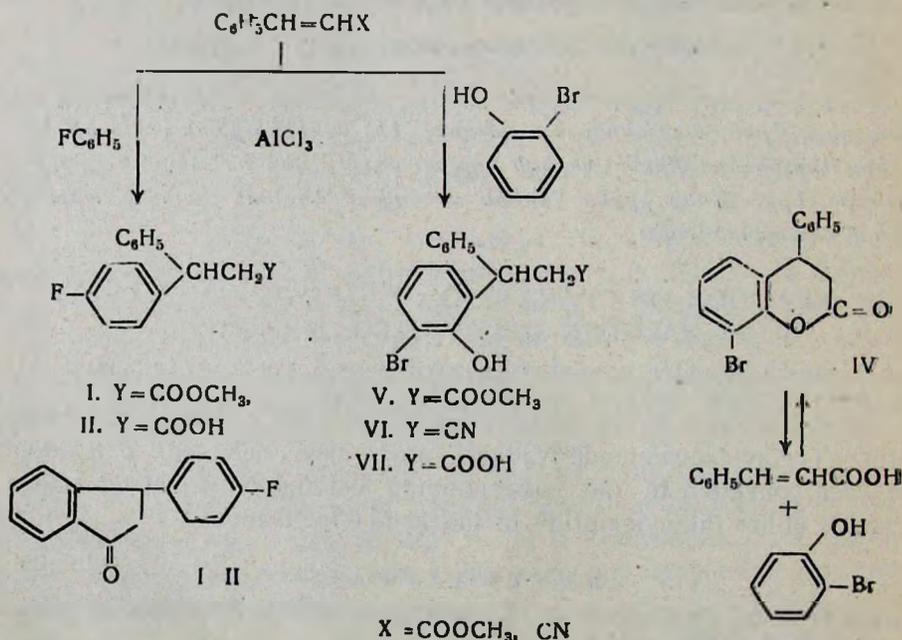
Поступило 11 VII 1989

Изучено арилирование эфира коричной кислоты фторбензолом и *o*-бромфенолом. На основе полученных кислотных компонентов синтезированы амиды, восстановленные в соответствующие амины. Изучена симпато- и адренолитическая активность последних.

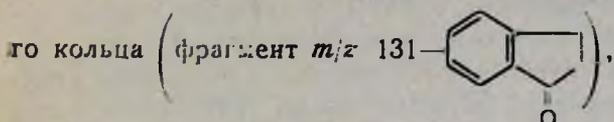
Табл. 2, библиографических ссылок 8.

В продолжение поиска биологически активных веществ, действующих на сердечно-сосудистую систему, в ряду арилалкиламинов [1—2] синтезированы амины XVI—XIX, содержащие в одном из ароматических ядер атом галогена.

Синтез соединений I—VII осуществлен по следующей схеме:



Арилированием метилового эфира коричной кислоты фторбензолом в присутствии треххлористого алюминия выделено два продукта: метиловый эфир (3-*n*-фторфенил)3-фенилпропионовой кислоты (I) и 3(*n*-фторфенил)индан-1-он (III). Исследование масс-спектра III показало, что циклизация протекает за счет незамещенного бензольного кольца

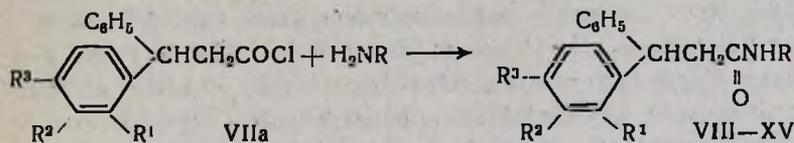


В масс-спектре III выявлено также наличие пика с m/z 258, характерного для эфира I, присутствующего в виде примеси.

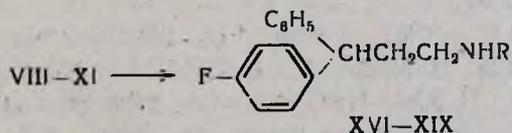
При взаимодействии метилового эфира, а также нитрила коричной кислоты с *o*-бромфенолом выделены в качестве основных продуктов в первом случае 8-бром-4-фенил-3,4-дигидрокумарин (IV) с примесью эфира V, во втором — с невысоким выходом нитрил 3-(3-бром-2-гидрокси)фенил-3-фенилпропионовой кислоты (VI). Кумарин IV получен также взаимодействием коричной кислоты с *o*-бромфенолом в кислой среде (40%). Омылением соединений I, IV, V и VI получены соответствующие кислоты II, VII, строение которых подтверждено ИК, ПМР и масс-спектрами. Таким образом, отметив распространение орто-ориентирующего влияния гидроксильной группы [3] при арилировании олефинов и на галоидзамещенные фенолы, следует заметить, что выход целевого продукта значительно понижается по сравнению с фенолом, что объясняется -J эффектом галоида.

Положение атому фтора приписано согласно литературным данным [4, 5].

Взаимодействием кислотного и аминного компонентов получены амиды VIII—XV.



При восстановлении амидов XII—XV, содержащих атом брома, получаются смеси соединений с частично элиминированным бромом [6], которые не удалось разделить, а восстановлением VIII—XI — амины XVI—XIX.



Чистота амидов и аминов проверена ТСХ, строение подтверждено ИК спектрами.

Изучено действие гидрохлоридов XVI—XIX на α -адренорецепторы и проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы семявыносящего протока крысы по методу (7) в конеч-

ной концентрации 0,05 м.м. Установлено, что соединения XVI—XIX обладают выраженным симпатолитическим и адреноблокирующим действием. Так, их 60-минутная инкубация с органом блокирует проведение возбуждения через симпатические нервы на 30—88%, с диапазоном блокирующего влияния на α -адренорецепторы—69—99%. Максимальные активности выявлены у XVIII, у которого в опыте на кошке в дозе 10 и 50 мг/кг проявилось адреносенсибилизирующее действие, увеличилась реакция мигательной перепонки и прессорная реакция на норадреналин. При дозе 50 мг/кг сильно сократилась мигательная перепонка. В дозе 100 мг/кг наступила смерть животного.

Таким образом, фторзамещенные арилалкиламины, будучи более токсичными, не превышают активности ранее синтезированных арилалкиламинов [1—2].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60» 60 МГц, химические сдвиги приведены в м. д. (δ шкала) относительно внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре «MX-1320» с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей: А—бензол-ацетон, 1:1, Б—бензол-ацетон, 7:3; В—бензол-ацетон, 4:1; Г—бензол-ацетон, 10:3; Д—бензол-ацетон, 7:3, насыщенный парами NH_3 .

Метилловый эфир 3-(п-фторфенил)-3-фенилпропионовой кислоты и 3-п-фторфенил-индан-1-он (I, III). К 20 г (0,15 моля) треххлористого алюминия в 150 мл нитробензола прибавляют 13 г (0,12 моля) фторбензола и через 30 мин 20 г (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты при 20°. Смесь нагревают 9—10 ч при 75—80°, охлаждают, разлагают 50 г толченого льда, перемешивают еще 30 мин и добавляют разбавленную (1:1) соляную кислоту (200 мл) до растворения образовавшегося осадка. Отделяют слой, водный экстрагируют 2 раза эфиром и прибавляют к органическому слою. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. 5 г исходного эфира коричной кислоты получено обратно.

I. Выход 10,5 г (33%), т. кип. 155—160°/3—4 мм. Найдено, %: С 74,03; Н 5,59. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FO}_2$. Вычислено, %: С 74,45; Н 5,86. ИКС, ν , см^{-1} : 1205 (О—С—О), 1740 (С=О). M^+ 258 (масс-спектрометрически), R_f 0,8 (сист. А).

III. Выход 3 г (11%), т. кип. 182—185°/3—4 мм; т. пл. 75—78° (бензол-петр. эфир). Найдено, %: С 79,20; Н 5,85. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FO}$. Вычислено, %: С 79,61; Н 5,34. ИКС, ν , см^{-1} : 1700 (С=О). M^+ 226 (258 примесь I) масс-спектрометрически, R_{f1} 0,75; R_{f2} 0,8 (следы I) (сист. F).

8-Бром-4-фенил-3,4-дигидрокумарин (IV), метилловый эфир 3-(3-бром-2-гидрокси)фенил-3-фенилпропионовой кислоты (V). а) Получают аналогично вышеописанному методу из 20 г (0,15 моля) треххлористого алюминия в 150 мл нитробензола, 20,8 г (0,12 моля)

o-бромфенола и 20 г (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты. Выход 17 г (45,4%), т. кип. 180—210°/2 мм. Смесь обрабатывают 10% раствором гидроокиси натрия до щелочной реакции и экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме при 200—205°/2 мм. IV. Выход 15 г. Найдено, %: С 59,05; Н 4,27; Вг 26,12. $C_{15}H_{11}BrO_2$. Вычислено, %: С 59,42; Н 3,62; Вг 26,38. ИКС, ν , cm^{-1} : 1210 (О—С—О), 1750 (С=О). R_f 0,7 (сист. Б). Щелочной слой подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель. Остаток 1,3 г. Найдено, %: Вг 24,17. $C_{16}H_{15}O_3Br$. Вычислено, %: Вг 23,42. R_f 0,5 (сист. Б). ИКС, ν , cm^{-1} : 1710 (С=О), 3300—3500 (ОН).

б) Смесь 15 г (0,1 моля) коричной кислоты, 34,6 г (0,2 моля) *o*-бромфенола, 10 мл H_2SO_4 , 10 мл CH_3COOH кипятят 12—13 ч на водяной бане, затем выливают на 150 мл воды, экстрагируют эфиром, органический слой промывают 10% раствором карбоната натрия, водой, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме при 205—206°/2 мм. Выход IV 12 г (39,6%), R_f 0,7 (сист. Б).

Нитрил (3-бром-2-гидроксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (VI). К 32 г (0,24 моля) треххлористого алюминия в 200 мл нитробензола прибавляют 12 г (0,1 моля) нитрила коричной кислоты [7] и 17,3 г (0,1 моля) *o*-бромфенола. Смесь нагревают при 70—75° 12—13 ч. Обработка реакции аналогична способу получения IV. Т. кип. 196—200°/3—4 мм, т. пл. 178°. Выход 9,0 г (32%). Найдено, %: Вг 26,07; N 4,50. $C_{15}H_{12}NBrO$. Вычислено, %: Вг 26,42; N 4,63. ИКС, ν , cm^{-1} : 2270 (С=N), 3300 (ОН). R_f 0,5 (сист. В).

3-Фенил-3-п-фторфенилпропионовая кислота (II). К 10,3 г (0,04 моля) эфира I прибавляют 2 г (0,05 моля) гидроокиси натрия в 15 мл воды. Смесь кипятят 6—7 ч до получения гомогенного раствора, затем разбавляют водой, экстрагируют эфиром и из водного раствора осаждают кислоту II разбавленной (1:1) соляной кислотой. Выход 9 г (93%), т. пл. 105—107° (из смеси спирт-вода, 1:1). Найдено, %: С 73,65; Н 5,25. $C_{15}H_{13}FO_2$. Вычислено, %: С 73,76; Н 5,36. M^+ 244 (масс-спектрометрически). R_f 0,45 (сист. В). ИКС, ν , cm^{-1} : 1710 (С=О). ПМР спектр (CD_3OD), δ , м. д.: 3,0 д (2Н, CH_2); 4,45 т (Н, СН), 6,8—7,4 м (9Н, аром.).

3-Бром-2-гидроксифенил-3-фенилпропионовая кислота (VII). а) Получена омылением 15 г смеси кумарина IV и эфира V 2 г (0,05 моля) гидроокисью натрия в 15 мл воды. Условия реакции и обработка аналогичны вышеописанному способу. Выход 11 г (73,3%), т. пл. 145—147° (из бензола). R_f 0,6 (сист. Г). M^+ 322 (масс-спектрометр.).

б) Получена омылением кумарина IV 10% раствором гидроокиси натрия. Выход 89%, т. пл. 146—147° (из бензола), R_f 0,6 (сист. Г). M^+ 322 (масс-спектрометрически).

в) Получена омылением нитрила VI 10% раствором гидроокиси натрия. Выход 66%, т. пл. 146—147° (из бензола) R_f 0,6 (сист. Г).

г) Получена омылением эфира V 10% раствором гидроокиси натрия. Выход 77%, т. пл. 145° (из бензола), R_f 0,6 (сист. Г). Найдено,

АМЛДЫ VII—XV

Таблица 1

Соединение	R	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	T _{пл.} , °C	Найдено, %				Вычислено, %				R _г (система Б)	
							C	H	N	Br	C	H	N	Br		
VIII	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	F	70	*	79,50	6,45	3,67			79,97	6,97	3,72	0,5	
IX	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₂ O) ₂	H	H	F	66	*	73,87	5,90	3,42			73,69	6,42	3,43	0,45	
X	CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂	H	H	F	96	135—137	82,0	6,50	3,5			82,35	6,44	3,20	0,6	
XI	CH(C ₁₃)CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂	H	H	F	63	150—152	83,0	7,06	3,49			82,46	6,69	3,10	0,75	
XII	CH(C ₁₁)CH ₂ C ₆ H ₅	OH	Br	H	93	58—60	65,43	5,4	3,17			65,72	5,47	3,19	0,3	
XIII	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	OH	Br	H	71	75—77	61,81	5,77	2,46			61,95	5,37	2,88	0,4	
XIV	CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂	OH	Br	H	94	118—120			2,60					2,72	15,55	0,3
XV	CH(C ₁₃)CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂	OH	Br	H	92	83—86			2,74					2,64	15,14	0,35

* Чистство маслообразное

%: С 56,05; Н 4,08; Вг 25,12. C₁₅H₁₃BrO₃. Вычислено, %: С 56,07; Н 4,05; Вг 24,52. ИКС, ν , см⁻¹: 1700 (C=O), 3300—3500 (ОН). ПМР спектр (MeOH), δ , м. д.: 3,0 д (2H, CH₂), 4,5 т (H, CH), 6,8—7,4 м (8H, аром.).

Амиды VIII—XV. Смесь 0,01 моля кислоты II (или VII), 5 мл хлористого тионила и 150 мл бензола кипятят 5—6 ч. После отгонки растворителя и избытка хлористого тионила к оставшемуся хлорангидриду, растворенному в 100 мл бензола, прибавляют по 0,009 моля амина и пиридина. Смесь кипятят 5—6 ч, затем добавляют воду, экстрагируют бензолом. Органический слой промывают 5% соляной кислотой (а амиды VIII—XI—10% раствором гидроокиси натрия), водой. После отгонки растворителя амиды кристаллизуют из эфира (табл. 1). ИКС, ν , см⁻¹: IX, 1635 (C=O амид.), 3310 (NH амид.), XV, 1630 (C=O амид.), 3320 (NH амид.), 3400 (ОН).

Таблица 2

Гидрохлориды аминов XVI—XIX

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено %		R _f (система Д)
				N	Cl	N	Cl	
XVI	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	55	203—205	3,76	9,41	3,51	8,94	0,4
XVII	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	80	112—115	3,28	8,19	3,25	8,25	0,5
XVIII	CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂	60	193—196	3,35	7,68	3,04	7,71	0,4
XIX	CH(CH ₃)CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂	77	225—228	3,45	7,60	3,16	7,58	0,5

Гидрохлориды 3-фенил-3-п-фторфенил-N(арилалкил)пропиламинов (XVI—XIX). К раствору 0,03 моля АГЛ в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 0,01 моля амида VIII—XI в 100 мл абс. эфира. Смесь нагревают 10—12 ч, затем при охлаждении разлагают 10—15 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, отгоняют растворитель, а из оставшегося маслообразного продукта получают гидрохлорид, перекристаллизованный из смеси эфир-ацетон (табл. 2). ИКС, ν , см⁻¹: XVIII, 1600 (C=C аром.), 3100—3400 (NH).

ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ

XXVI. ԳԱՐԶՆԱԹԲՉԻ ԵԹԵՐԻ ԱՐԻԱՑՈՒՄԸ ՅՏՈՐԵՆԶՈՂՈՎ ԵՎ Օ-ԲՐՈՄՅԵՆՈՂՈՎ

Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Է. Լ. ԱՍՈՑՅԱՆ, Ա. Վ. ԳՈՂՈՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դարչնաթթվի եթերի արիլացումը ֆտորբենզոլով և օ-բրոմֆենոլով: Ստացված թթուների հիման վրա սինթեզված են ամիդներ, որոնք վերականգնված են համապատասխան ամիններով: Ուսումնասիրված է նրանց սիմպատո- և ազրենալիտիկ ակտիվությունը:

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

XXVI. ARYLATION OF THE ESTER OF CINNAMIC ACID BY FLUOROBENZENE AND *o*-BROMOPHENOL

R. S. BALAYAN, E. L. ASSOYAN, A. V. POGHOSSIAN and E. A. MARKARIAN

Arylation of the ester of cinnamic acid by fluorobenzene and *o*-bromophenol has been investigated. The resulting acidic components have been converted into amides and further reduced into the corresponding amines.

The sympatho- and adrenolytic activities of the latter compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 696009 (1979), СССР/Маркарян Э. А., Балаян Р. С., Авакян О. М., Калтрикян А. А. — Бюлл. изобр., 1978, № 41.
2. Балаян Р. С., Акопян М. Г., Маркарян Э. А. — Хим.-фарм. ж., 1985, № 8, с. 956.
3. Авт. свид. № 572045 (1977), СССР/Маркарян Э. А., Балаян Р. С. — Бюлл. изобр., 1979, № 4.
4. Erhart G. — Arch. Pharm., 1962, v. 295, p. 156.
5. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 488.
6. Lochte H. L. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5148.
7. Авакян О. М. — Биол. ж. Армении, 1968, т. 21, с. 8.
8. Гребенюк А. Д., Виноградова В. М. — ЖОрХ, 1973, т. 9 (1), с. 85.