

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

Խ Մ Ր Ո Չ Ր Ո Վ Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գուրգոսյան,  
Մ. Հ. Իճեհյան (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, Ս. 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. Мантасян,  
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

62

ԸՆԳԿԱՆՈՒՐ և ՖԻԳՒԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Գրիգորյան Ռ. Ռ., Ղարիբյան Թ. Ա. — Մեթանոլի խոր օքսիդացումը $Pt/Al_2O_3$ և $\gamma-Al_2O_3$ կատալիզատորների վրա . . . . .	8
Թալաղյան Լ. Ա. — Գերմանական ուսուցիչական միջավայրի բեկառացման դերի մասին . . . . .	8

Մ.ՆՈՐԳԱՆՈՒԿԱՆ և ԱՆՈՒՅԻԿ ԲԻՄԻՄ

Կալպակյան Ա. Մ., Թառոյան Ա. Կ. — Ալյումինի քլորիդը՝ որպես ազոտառեկտիվ զաղային ջրոմաստղաֆիտում . . . . .	15
Մարախրոսյան Գ. Գ., Զուլումյան Ն. Հ., Սարկիզովա Յու. Ա., Հովսեփյան Ե. Բ. — Ֆտոր պարունակող սինթետիկ-թափոնի և կրակաթի փոխադրեցումը մեխանիզմի ուսումնասիրությունը . . . . .	19

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Ռազիցա Տ. Լ. — Ամոնիումային էլիդների քիմիա: II . . . . .	25
Խաչատրյան Ռ. Հ., Հովսեփյան Ա. Ա., Փանոսյան Հ. Ա., Իճեիկյան Մ. Հ. — Ֆոսֆինային թթուների 2-պրոպիլիլային էթերների առաջացումը երկրորդային ֆոսֆինօքսիդների 2-պրոպիլիլրոմիդների փոխադրեցումը միջֆազ պայմաններում պոտանի ներկայությամբ . . . . .	49
Բաբախանյան Ա. Վ., Հարությունյան Ռ. Ա., Սարգսյան Հ. Բ., Գրիգորյան Զ. Դ., Գրիգորյան Լ. Գ. — Ուսումնասիրություններ մակերեսային ակտիվ չհագեցած չորրորդային ամոնիումային միացությունների ընդազվառուծման XVI. Ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(5-մեթիլ-2,4-հեքսադիենիլ)ամոնիումի քլորիդներ . . . . .	54
Ամսադրերի անվանումների պայմանական կրճատումներ . . . . .	58
Կանոններ հեղինակների համար . . . . .	61

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
<b>Общая и физическая химия</b>	
<i>Григорян Р. Р., Гарибян Т. А.</i> — Глубокое окисление метанола на поверхностях катализаторов $Pt/Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ . . . . .	3
<i>Тавадян Л. А.</i> — О роли поляризации среды в химической реакции . . . . .	8
<b>Неорганическая и аналитическая химия</b>	
<i>Калпакян А. М., Тароян А. К.</i> — Хлорид алюминия как адсорбент в газовой хроматографии . . . . .	15
<i>Мартirosян Г. Г., Зулумян Н. О., Саркисова Ю. С., Овсепян Э. Б.</i> — Изучение механизма взаимодействия фторсодержащего кремнегель-отхода с известковым молоком . . . . .	19
<b>Органическая химия</b>	
<i>Разина Т. Л.</i> — Химия аммониевых илидов. II . . . . .	25
<i>Хачатрян Р. А., Овсепян С. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.</i> — Образование 2-пропиниловых эфиров фосфиновых кислот при взаимодействии 2-пропинилбромидов со вторичными фосфиноксидами в межфазных условиях в присутствии поташа . . . . .	49
<i>Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Саргсян А. Б., Григорян Дж. Д., Григорян Л. Г.</i> — Исследования в области ненасыщенных поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений. XIV. Хлористые соли алкоксикарбонилметилдиметил(5-метил-2,4-гексаденил)аммония . . . . .	54
Условные сокращения названий некоторых журналов и справочников . . . . .	58
Правила для авторов . . . . .	61

## C O N T E N T S

### General and Physical Chemistry

<i>Grigorian R. R., Gharibian T. A.</i> —The Deep Oxidation of Methanol on Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Catalysts . . . . .	3
<i>Tavadian L. A.</i> —On Role of Polarization of the Medium in a Chemical Reaction . . . . .	8

### Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Kalpajian A. M., Taroyan A. K.</i> —Aluminum Chloride as an Adsorbent for Gas-Chromatography . . . . .	15
<i>Martirosian G. G., Zoulumian N. H., Sarkizova Yu. S., Hovseplan E. B.</i> —A Study of the Reaction Mechanism of Fluorine-Containing Silicagel Waste with Lime Milk . . . . .	19

### Organic Chemistry

<i>Razina T. L.</i> —The Chemistry of Ammonium Irides. II. . . . .	25
<i>Khachatryan R. H., Hovseplan S. A., Panosian H. A., Injikian M. H.</i> —The Formation of 2-Propynyl Ethers of Phosphonic Acids by Interaction of 2-Propynyl Bromides with Secondary Phosphinioxides in Interphase Catalysts Conditions in the Presence of Potassium Carbonate . . . . .	49
<i>Babakhanian A. V., Harutyunian R. S., Sargsian H. B., Grigorian J. D., Grigorian L. G.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Surface-Active Quaternary Ammonium Compounds. XIV. Alkyloxycarbonylmethylmethyl(5-Methyl-2,4-Hexadienyl)Ammonium Chlorides . . . . .	54
Conditional Abbreviations of the Titles of Some Periodicals and Reference-Books . . . . .	58
Rules for Authors . . . . .	61

## ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТЯХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Р. Р. ГРИГОРЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 16 IV 1990

Изучена кинетика и температурная зависимость окисления метанола со смесями 1,5 об.% CH<sub>3</sub>OH + 5 об.% O<sub>2</sub> + 93,5 об.% N<sub>2</sub> и 1,5 об.% CH<sub>3</sub>OH + воздух на поверхностях γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при атмосферном давлении. Радикалы в газовой фазе над катализатором не были обнаружены. Отдельно изучено взаимодействие радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> с γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что радикалы захватываются катализаторами уже при комнатной температуре.

Установлено, что глубокое окисление CH<sub>3</sub>OH на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает по гетерогенному механизму.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 10.

Глубокое каталитическое окисление органических веществ является наиболее перспективным методом очистки от токсичных отходов промышленных производств и выхлопных газов автомобильного транспорта [1].

В литературе известны работы, в которых изучалось глубокое окисление спиртов [2, 3], определены кинетические параметры окисления метанола и этанола на ряде оксидных катализаторов. В работах [5—7] показано наличие радикалов в газовой фазе над поверхностью Ag/пемзы в условиях глубокого и парциального окисления CH<sub>3</sub>OH, а масс-спектрометрическим методом обнаружены радикалы CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> в продуктах окисления CH<sub>3</sub>OH на поверхности Pt [8]. В работах [6—8] установлено, что радикалы ответственны за образование продуктов глубокого и парциального окисления в зависимости от условий эксперимента как на поверхности, так и в газовой фазе. Радикалы HO<sub>2</sub> обнаружены в процессе глубокого окисления CH<sub>2</sub>O воздухом на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> [9].

В настоящей работе ставилась задача изучения процесса глубокого окисления CH<sub>3</sub>OH на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также взаимодействия радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, полученных вне зоны каталитической реакции, с вышеуказанными катализаторами с использованием кинетического метода вымораживания радикалов [4]. Целью исследования было выяснить, является ли глубокое окисление CH<sub>3</sub>OH на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гетерогенным или гомогенно-гетерогенным процессом.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении в проточных условиях по методике, описанной в работах [5, 6]. В кварцевый

реактор ( $d \approx 0,8$  см,  $l \approx 4$  см) насыпались кусочки кварца, а сверху — кусочки исследуемого катализатора (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) объемом 1 см<sup>3</sup>, использовали абс. метанол.

Таблица 1  
Характеристики катализаторов

Катализатор	Уд. пов., м <sup>2</sup> /г	Фракция, мм
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	шарики $\varnothing$ 2
0,64% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	шарики $\varnothing$ 2

Оба катализатора подвергались одинаковой обработке реакционной смесью при 573 К в течение 2 ч. Результаты хорошо воспроизводились.

### Результаты и их обсуждение

Окисление метанола на катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучали со смесями 1,5 об. % CH<sub>3</sub>OH + 5 об. % O<sub>2</sub> + 93,5 об. % N<sub>2</sub> и 1,5 об. % CH<sub>3</sub>OH + воздух. Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализаторов в изученном интервале температур и времени контакта термическая реакция не протекает. Процесс окисления на кварце начинается при 903 К. В газовой фазе обнаруживаются пероксидные радикалы и следы CO<sub>2</sub>.

Температурная зависимость окисления CH<sub>3</sub>OH на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучена при времени контакта  $0,5 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>. Процесс начинается при низких температурах (рис. 1). При 453 К конверсия CH<sub>3</sub>OH достигает ~ 85%. Увеличение температуры до 523 К приводит к увеличению конверсии CH<sub>3</sub>OH до 89%, степень превращения в CO<sub>2</sub> составляет 70 и 72%, соответственно. Как видно из рис. 2, конверсия метанола растет с ростом времени контакта, достигая 95%, при этом степень превращения в CO<sub>2</sub> увеличивается до 80,5%, в продуктах обнаруживаются также H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HCOOH, радикалы не детектируются.

Окисление метанола воздухом на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2) также начинается при низких температурах и при 418 К конверсия метанола достигает 73%.

В отличие от смеси, содержащей 5 об. % кислорода, при окислении метанола воздухом при 530 К одинаковая конверсия CH<sub>3</sub>OH достигается при значительно меньших временах контакта. Степень превращения метанола в CO<sub>2</sub> при этом выше. Так, при 95% конверсии CH<sub>3</sub>OH при смеси, содержащей 5 об. % O<sub>2</sub> ( $\tau_x \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>), степень превращения CH<sub>3</sub>OH в CO<sub>2</sub> ~ 80,5%, а при окислении воздухом ~ 93% ( $\tau_x \approx 0,2 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>). Следует отметить, что при окислении CH<sub>3</sub>OH воздухом и кислородом (5 об. %) во всем температурном интервале и только воздухом при низких температурах баланс по углероду не соблюдается, что можно объяснить образованием на поверхности продуктов уплотнения. Повышение степени превращения CH<sub>3</sub>OH в CO<sub>2</sub> при окислении CH<sub>3</sub>OH воздухом при температурах вы-

ше 480 К можно связать с дожиганием продуктов уплотнения и соответствующей активацией поверхностных центров.

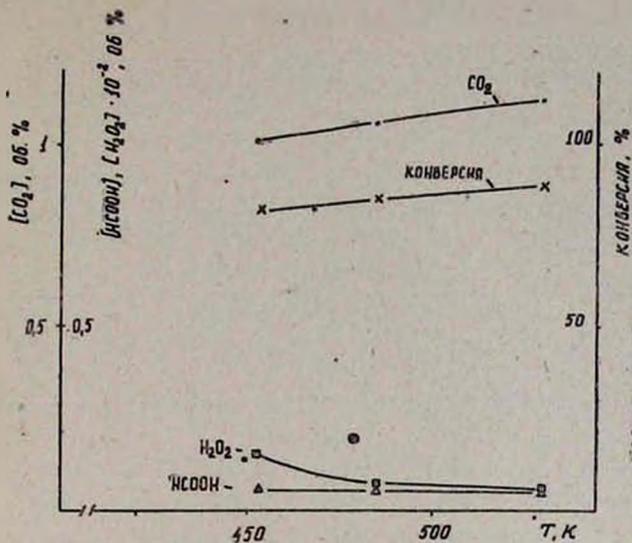


Рис. 1. Температурная зависимость окисления  $CH_3OH$  на  $Pt/Al_2O_3$  при  $\tau_k \sim 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Состав смеси: 1,5 об.  $\%$   $CH_3OH$  + 5 об.  $\%$   $O_2$  + 93,5 об.  $\%$   $N_2$ .

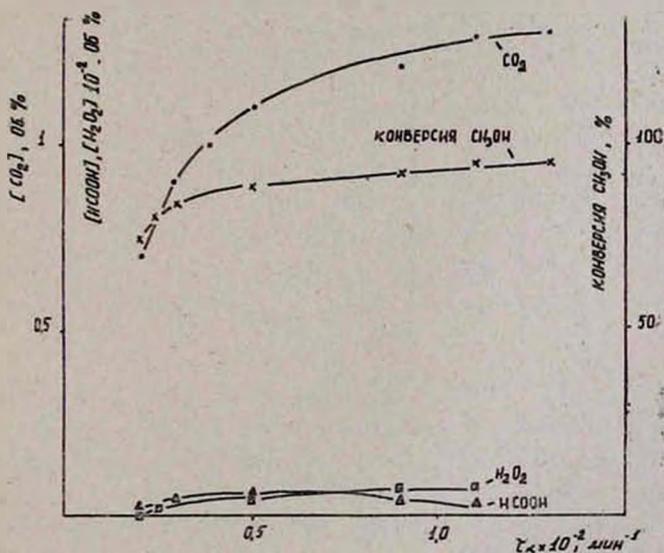


Рис. 2. Кинетика окисления  $CH_3OH$  на  $Pt/Al_2O_3$  при  $T = 520 K$ . Состав смеси 1,5 об.  $\%$   $CH_3OH$  + 5 об.  $\%$   $O_2$  + 93,5 об.  $\%$   $N_2$ .

Изучена температурная зависимость окисления  $CH_3OH$  воздухом (табл. 3).

Реакция начинается при 528 К. Продукт реакции— $CO_2$ . Повышение температуры приводит к росту конверсии  $CH_3OH$  в  $CO_2$  и  $H_2$ : 43% при 554 К; 86% — при 731 К. Обнаружен диметилвый эфир

(ДМЭ), концентрация которого при 580 К максимальна. Уменьшение концентрации ДМЭ с повышением температуры приводит к появлению  $\text{CH}_4$ , концентрация которого растет с ростом температуры. Конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 530 К незначительная. Одинаковая конверсия метанола (80%) достигается на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 677 К, а на  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ —при 493 К. При всех температурах радикалы в газовой фазе не обнаружены.

Таблица 2  
Температурная зависимость образования продуктов и конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , смесь 1,5 об. %  $\text{CH}_3\text{OH}$  + воздух,  
 $\tau_x \sim 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$

Температура, К	Концентрация продуктов, об. %			Конверсия $\text{CH}_3\text{OH}$ , %
	$\text{CO}_2$	$\text{HCOOH}$	$\text{H}_2$	
418	0,75	следы	—	73
493	0,85	следы	следы	80
530	1,4	следы	следы	93

Таблица 3  
Температурная зависимость образования продуктов и конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , смесь 1,5 об. %  $\text{CH}_3\text{OH}$  + воздух,  
 $\tau_x \sim 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$

Температура, °С	Концентрация продуктов, об. %					Конверсия $\text{CH}_3\text{OH}$ , %
	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	ДМЭ	$\text{CH}_4$	$\text{HCOOH}$	
528	следы	—	—	—	—	незнач.
554	0,3	0,15	0,2	—	—	43
577	0,5	0,25	0,3	—	—	76
677	0,9	0,32	0,1	0,1	—	80
731	1,0	0,5	следы	0,25	—	86

Для выяснения поведения радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  на поверхностях  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  ( $v = 1 \text{ см}^3$ ) нами было изучено их взаимодействие при низком давлении (0,05 торр) по методике, описанной в [10]. Источником радикалов служил диметилловый эфир щавелевой кислоты. Исследования показали, что уже при комнатной температуре радикалы  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , поступающие из пиролизера ( $T_{\text{пир.}} = 773 \text{ К}$ ), на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  полностью превращаются в продукты реакции.

Таким образом, исходя из данных, полученных в настоящей работе, можно заключить, что процесс глубокого окисления  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  протекает по гетерогенному механизму.

ՄԵԹԱՆՈՒԼԻ ԽՈՐ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ԵՎ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Բ. Բ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Բ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթանոլի խոր օքսիդացման կինետիկան և շերմաստիճանային կախվածությունը γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի և Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի կատալիզատորների վրա: Հետազոտությունները կատարված են մթնոլորտային ճնշման տակ, հետևյալ խառնուրդների համար՝ 1,5 ծավ. % CH<sub>3</sub>OH + 5 ծավ. % O<sub>2</sub> + 93,5 ծավ. % N<sub>2</sub> և 1,5 ծավ. % CH<sub>3</sub>OH + օդ: Գազ ֆազում կատալիզատորից դուրս ադիկալների շին հայտնաբերվել: Առանձին ուսումնասիրվել է CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ադիկալների փոխադրեցությունը ստացված կատալիտիկ ռեակցիայի զոնայից դուրս γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> և Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> կատալիզատորների հետ:

Ցույց է տրված, որ արդեն սենյակային շերմաստիճանում ադիկալները ամբողջապես կլանվում են կատալիզատորների կողմից: Մեթանոլի խորը օքսիդացումը γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի և Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի վրա հետերոգեն պրոցես է:

THE DEEP OXIDATION OF METHANOL ON Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
AND γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CATALYSTS

R. R. GRIGORIAN and T. A. GHARIBIAN

The kinetics and temperature dependences of CH<sub>3</sub>OH oxidation on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts have been studied. The investigations were being carried out at atmospheric pressure with 1,5 vol. % CH<sub>3</sub>OH + 5 vol. % O<sub>2</sub> + 93,5 vol. % N<sub>2</sub> as well as 1,5 vol. % CH<sub>3</sub>OH + air mixtures.

The radicals have not been discovered in the gas phase over the catalyst. The interaction of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-radicals, generated outside the zone of the catalytic reaction, with γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been studied specially. It has been shown that the radicals are captured totally by the catalysts at room temperature. It has been shown that the title reaction is the heterogeneous process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Ихазов Т. Г., Марголис Л. Я. — Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М., Химия, 1985, с. 186.
2. Ismagilov Z. R., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. — React. Kinet. Catal. lett. 1979, v. 11, № 2, p. 125.
3. Ismagilov Z. R., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. — React. Kinet. Catal. lett. 1979, v. 10, № 1, p. 55.
4. Налбандян А. Б., Мантян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, с. 259.
5. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 90.
6. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 11, с. 835.
7. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 832.
8. Gentry S. J., Jones A., Walsh P. T. — Trans. Far. Soc., 1980, v. 76, p. 2080.

9. *Нерсисян Л. А.* — Исследования механизма гетерогенно-гомогенного окисления  $\text{CH}_4$ . Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1979, с. 209.
10. *Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Налбандян А. Б.* — Кин. и кат., 1976, т. 17, с. 229.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 8—15 (1991 г.)*

УДК 541.124+541.127

## О РОЛИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СРЕДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 7 II 1990

Рассмотрено влияние структурных особенностей и поляризации жидкой среды на химическую реакцию, протекающую в кинетическом режиме. В рамках предложенного подхода, учитывающего вклад ориентационной поляризации среды вдоль всей координаты химической реакции, объяснены отсутствие влияния полярности среды на скорость химической реакции между полярными молекулами, аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций, компенсационный эффект, нивелировка реакционной способности при изменении среды реакции.

Рис. 3, библиограф. ссылки 14.

В наших предыдущих работах был получен экспериментальный результат [1, 2], не согласующийся с общепринятыми представлениями о влиянии полярности среды на химическую реакцию [3]. В большом ряду растворителей диэлектрическая проницаемость среды не влияла на значение константы скорости реакций радикального отрыва атома водорода третбутилпероксирадикалом от органических соединений—бензальдегида, фенола, алифатических аминов, хотя и электростатические взаимодействия между реагентами имеют место [2, 4].

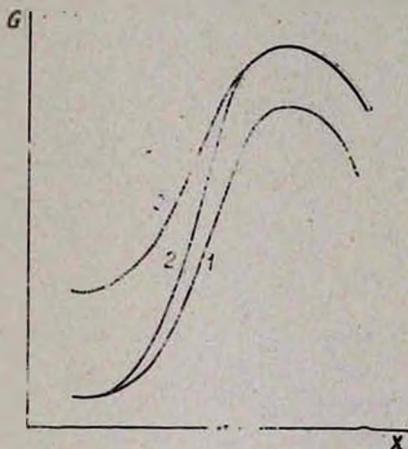
Одновременно для исследованных реакций отрыва атома водорода радикалами в интервале температур 210—263 К наблюдались аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций [1, 2, 4, 5].

В настоящей работе наблюдаемые явления объяснены с помощью представлений, учитывающих существенную роль процессов поляризации среды в химической реакции и структурные особенности жидкостей. Имеющиеся в литературе [3] данные относятся, главным образом, к реакциям, идущим по механизму электронного переноса. В некоторых случаях возможность неполной поляризации среды вокруг активированного комплекса, приводящей к неравновесной сольватации, обсуждается и для реакций, сопровождающихся перегруппировкой более тяжелых частиц—атомов или фрагментов молекул. При этом предполагается, что за неравновесную сольватацию активированного комплекса ответственна наиболее медленная ориентационная составляющая поляризации среды, характерное время жизни

которого может оказаться соизмеримым или меньше времени жизни активированного комплекса реакции ( $\tau^* \approx 10^{-11} + 10^{-13}$  с [3]).

Однако, на наш взгляд, в химической реакции необходимо также учитывать следующее важное обстоятельство, оставшееся вне поля зрения исследователей—возможность неполной или практически «замороженной» ориентационной поляризации среды в исходном состоянии реакции. Данная ситуация реализуется, когда времена вращения молекул реагентов ( $\tau_1$ ) меньше характерного времени ( $\tau_2$ ) ориентации молекул растворителя. Это приводит, в частности, к изменению энергии взаимодействия реагентов со средой и соответственно влияет на значение энергии активации химической реакции (рис. 1). Если

Рис. 1. Изменение профиля поверхности свободной энергии  $G$  в зависимости от степени проявления ориентационной поляризации среды в процессе реакции вдоль ее координаты ( $X$ : 1—полная поляризация среды вокруг исходного состояния и активированного комплекса; 2—полная поляризация среды вокруг исходного состояния при отсутствии ориентационной поляризации среды у активированного комплекса; 3—отсутствие ориентационной поляризации среды для исходного состояния и активированного комплекса.



исходить из представлений о среде как о диэлектрическом континууме [3]—значение эффективной диэлектрической проницаемости среды, соответственно энергия взаимодействия полярных реагентов со средой будет зависеть от динамических параметров реагирующей системы—отношения частот вращения молекул реагента ( $\nu_1$ ) и молекул клетки растворителя ( $\nu_2$ ). В данном случае имеет место взаимодействие переменного электрического поля, создаваемого полярной молекулой реагента, со средой. Диэлектрическая постоянная среды, согласно уравнению Дебая [6], является комплексной величиной и может изменяться от значения, равного статической диэлектрической постоянной среды ( $\epsilon_c$ ) до значения оптической диэлектрической проницаемости ( $n^2$ ) в зависимости от отношений  $\nu_2/\nu_1$ .

$$\epsilon = \epsilon_c \frac{\epsilon_c - n^2}{1 + i\nu_2/\nu_1}$$

При условии  $\nu_2/\nu_1 \ll 1$ , часто реализуемом при температурах ниже комнатной или в вязких средах, константа скорости реакции будет падать с увеличением относительной ориентационной подвижности реагента (рис. 2).

Учитывая зависимость константы скорости реакции  $K_s$  от динамических параметров, среднее ее значение будет определяться следующим выражением:

$$\bar{K} = \int K_{\sigma} \rho(\sigma) d\sigma, \quad (1)$$

где  $\sigma = v_2/(v_1 + v_2)$ ;  $\rho(\sigma)$  — функция распределения.

$$\bar{K} = K_n e^{\sigma \ln K_{\varepsilon} / K_n}, \quad (2)$$

где  $K_{\varepsilon}$  и  $K_n$  — значения констант скоростей реакций при значениях  $\varepsilon$ , равных статической и оптической диэлектрической проницаемости среды, соответственно.

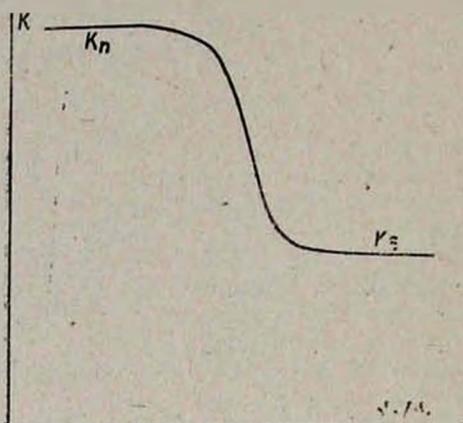


Рис. 2. Гипотетическая зависимость константы скорости реакции от величины  $v_2/v_1$ .

При выводе уравнения (2) предполагалось, что  $\rho(\sigma)$  в виде  $\delta$ -функции, а  $K$  — в виде экспоненциальной зависимости.

Согласно уравнению Кирквуда [3],

$$\ln \frac{K_n}{K_{\varepsilon}} = \frac{1}{RT} \left[ \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right], \quad (3)$$

где  $\mu_i$ ,  $r_i$  — дипольные моменты и средние радиусы реагентов.

Используя уравнения (2) и (3), получим следующее выражение для  $K$ , учитывающее зависимость от  $\sigma$ :

$$\ln K = \ln K_n - \frac{\sigma}{RT} \left[ \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right]. \quad (4)$$

Уравнение (4) объясняет независимость  $K$  от  $\varepsilon$  при условии  $\sigma \ll 1$ , т. е. когда ориентационное движение молекул клетки растворителя находится в «замороженном» состоянии по сравнению с вращательными движениями молекул реагентов.

Аналогичное уравнение с учетом возможности проявления ориентационной поляризации среды вокруг активированного комплекса будет иметь вид:

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{1}{RT} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left( \sigma^* \frac{\mu_{\sigma}^2}{r_{\sigma}^3} - \sigma \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right), \quad (5)$$

где  $\sigma^+ = (\nu_2/\nu_1 + \nu)^+$ ;  $K_0$  — константа скорости реакции в отсутствие растворителя, где индекс  $\neq$  относится к активированному комплексу, а  $\nu^+$  — частота превращения активированного комплекса в продукты реакции.

Уравнения (4) и (5) носят эмпирический характер, в частности, при их выводе не учитывалась возможность предварительной реорганизации ореды вокруг реагентов.

Модель «замороженной» ориентационной поляризации молекул клетки растворителя находится в хорошем соответствии с полученными в последнее время экспериментальными данными по молекулярной подвижности в жидкостях. Релаксационные методы исследования, такие, как методы диэлектрической и ЯМР-релаксаций, спинового зонда [7, 8], позволили установить, что в определенных условиях, в частности, охлажденные жидкости характеризуются не одним временем релаксации, а двумя различными временами релаксаций, имеющих принципиально разную физическую природу [7, 8]. Эти данные объясняются существованием неоднородной структуры жидкости на молекулярном уровне. В охлажденных жидкостях имеется два типа упорядочения молекул по типу квазикристалла и по типу метастабильной жидкости. Последнее состояние молекул жидкости характеризуется намного более высокой подвижностью и временем  $\beta$ -релаксации, причем температура появления эффекта  $\beta$ -релаксации намного превышает температуру стеклования жидкостей. Метод спинового зонда позволил установить также [7, 8], что «инородные» молекулы в растворе в основном определяются именно временами  $\beta$ -релаксаций, несмотря на их меньший статистический вес в релаксационных процессах в жидкостях.

Наши исследования показали, что частота вращения нитроксильного радикала в бутиловом спирте намного превосходит среднюю частоту ориентационных движений молекул растворителя [9] (рис. 3). Более того, зависимость частоты вращения нитроксильного радикала от температуры имеет характерный излом, обусловленный образованием ансамблей с более высокой молекулярной подвижностью растворителя и переходом характерных времен подвижности нитроксильных радикалов в область времен, соответствующих процессам  $\beta$ -релаксации.

Вышеупомянутые эксперименты, проводимые в [1, 2] по изучению влияния полярности среды на радикальные реакции отрыва атома водорода, проводились при температурах ниже 250 К. В этих условиях, по-видимому, молекулярное движение реагентов определяется временами  $\beta$ -релаксации вследствие их нахождения в клетке растворителя с квазикристаллической структурой, характерное время структурных изменений которой превышает время вращения реагентов. Этим и будет обусловлено явление «замороженной» ориентационной поляризации клетки растворителя, приводящее к эффекту отсутствия влияния полярности среды на реакцию между полярными молекулами.

Модель «замороженной» ориентационной поляризации молекул клетки растворителя предсказывает также в определенных условиях

Тест скорости реакции при переходе из слабвязкой среды в более вязкую, в частности, в полимер. До сих пор в аналогичных случаях рассматривалась только возможность уменьшения скорости реакции.

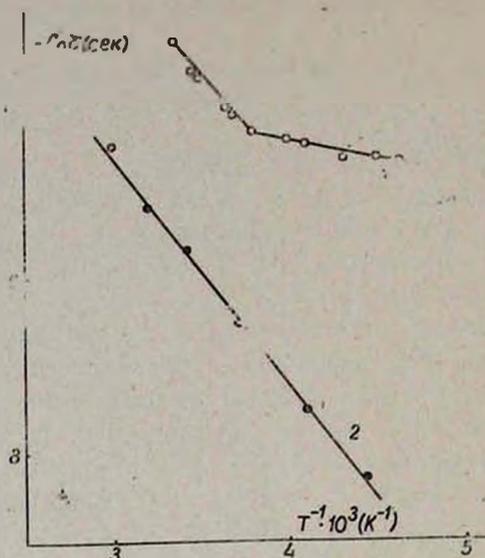


Рис. 3. Зависимость характерных времен вращения нитроксильного радикала (1) и ориентационных движений растворителя (2) [9] от обратной температуры.

В рамках предложенной модели объясняются также наблюдаемые аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций. Причина в том, что величина  $\sigma$  уравнения (4) растет с повышением температуры вследствие падения вклада  $\beta$ -релаксации. Это приводит к изменению величины эффективной энергии активации реакции с температурой и соответственно к компенсационному эффекту.

Учитывая, что температурная зависимость энергии активации  $(\partial E/\partial T)$  не слишком сильная, согласно [10], можно найти аналитическую зависимость между аррениусовскими параметрами, связанными компенсационной зависимостью

$$E_{\text{эф}} = E_0 + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right), \quad \ln A_{\text{эф}} = \ln A_0 - \left( \frac{1}{R} \frac{\partial E}{\partial T} \right),$$

причем  $(\partial E/\partial T) > 0$ ,

откуда получится уравнение компенсационного эффекта

$$\ln A_{\text{эф}} = a + bE_{\text{эф}}, \quad (6)$$

где  $a = \ln A_0 + \frac{E_0}{RT}$ ,  $b = \frac{1}{RT}$ .

Таким образом, компенсационный эффект может оказаться результатом проявления связи химической кинетики с динамикой молекулярных движений в жидкостях.

Основываясь на эффектах поляризации среды в химической реакции, можно объяснить также интересное явление нивелировки реакционной способности, т. е. сужение спектра значений констант скоростей реакций в реакционном ряду при изменении природы среды. Это явление наблюдалось при переходе радикальных реакций из раствора в полимер [11—13], причем изучаемые реакции в обеих средах протекали в кинетическом режиме.

Нивелировка реакционной способности объясняется тем, что с переходом реакции из одной среды (I) в другую (II) имеет место весомое уменьшение вклада ориентационной поляризации среды вокруг активированного комплекса реакции

$$\sigma_1^+ / \sigma_2^+ < 1. \quad (7)$$

При малом вкладе ориентационной составляющей поляризации среды вокруг активированного комплекса реакционной системы в исходном состоянии выгодно заблаговременно провести частичную реорганизацию, «заготовку» молекул растворителя и реагентов, удобную для соответствующего активированного комплекса реакции. Априори ясно, что чем больше величина свободной энергии активации реакции ( $\Delta G^\ddagger$ ), тем выше выигрыш свободной энергии за счет предварительной реорганизации молекул.

Вышесказанное, предполагая линейное соотношение свободных энергий, в аналитической форме можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \Delta G_1^\ddagger}{\partial \Delta G_2^\ddagger} = \beta < 1. \quad (8)$$

Учитывая, что  $K = Ae^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ , получим уравнение, описывающее явление нивелировки

$$K_1 = BK_2^3,$$

где  $B = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} A_1 A_2^3$ ,  $\Delta G^\ddagger$  — часть  $\Delta G^\ddagger$ , не находящаяся в функциональной зависимости от состояния среды.

При исследовании реакционной способности в ряду однотипных соединений очень часто используют уравнение Гаммета [14]:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma_r \rho_r,$$

где  $\sigma_r$  — параметр, относящийся к заместителю в ароматическом кольце;  $\rho_r$  — реакционная константа, которая по существу характеризует ширину спектра констант скорости в реакционном ряду.

При исследовании влияния растворителя на величину ( $\rho_r$ ), главным образом, рассматривались вопросы, связанные с межмолекулярным взаимодействием реагентов со средой [3]. Нам представляется, что наряду с этим необходимо также учитывать влияние поляризации среды в ходе реакций, которая может существенно влиять на ширину спектра констант скорости реакций и соответственно на значение  $\rho_r$ .

аналогично проявлению эффекта нивелировки. Такой механизм воздействия среды может оказаться вполне весомым при использовании растворителей, сильно различающихся вязкостью, степенью ассоциированности и соответственно молекулярно-релаксационными свойствами.

Таким образом, для химических процессов в жидкой фазе в определенных условиях в кинетическом режиме кинетика реакций тесно связана с динамикой молекулярных движений и соответственно структурными особенностями среды.

## ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻՍՅՈՒՄ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ԴԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ

Դիտարկված է հեղուկ միջավայրի կառուցվածքա-ֆիզիկական առանձնահատկությունների ազդեցությունը կինետիկ ռեժիմում ընթացող քիմիական ռեակցիայի վրա: Առաջարկվող մոտարկման սահմաններում, որը հաշվի է առնում միջավայրի օրիենտացիոն բևեռացումը քիմիական ռեակցիայի ամբողջ կոորդինատում, բացահայտված են հետևյալ երևույթները՝ բևեռացին մոլեկուլների միջև քիմիական ռեակցիայի արագության վրա միջավայրի բեվեռացման ազդեցության բացակայությունը, ռեակցիաների արագության հաստատունների արենիության պարամետրերի անոմալ ցածր արժեքները, կոմպենսացիոն էֆեկտը, ռեակցիայի միջավայրի փոփոխման ժամանակ ռեակցիոնունակության նիվելիռացումը:

## ON ROLE OF POLARIZATION OF THE MEDIUM IN A CHEMICAL REACTION

L. A. TAVADIAN

It has been discussed an influence of the structural-physical peculiarities of the liquid phase on a chemical reaction, which proceeds in the kinetic regime. The following phenomena have been explained within the limits of the approach supposed: the absence of the medium polarity influence on the chemical reaction rate between the polar molecules, anomalous low values of the Arrhenius parameters of the reaction rate constants, the compensating effect, the levelling of the reactivity on the change of the reaction medium.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 10, с. 1377.
2. Тавадян Л. А. — Свободно-радикальные реакции в гетерогенном катализе и ниглировании жидкофазного окисления органических соединений. Автореферат дисс. на соис. ур. ст. докт. хим. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1988, с. 324.
3. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. — Кинетика реакций в жидкой фазе. Химия, М., 1973.
4. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.

5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 7, с. 954.
6. Дебай П. — Полярные молекулы, М., ГОНТИ, 1931.
7. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. — ЖСХ, 1987, т. 28, № 3, с. 15.
8. Дзюба С. А., Кригер Ю. Г., Семенов А. Р., Эргашов У. У. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 6, с. 752.
9. Ахатов А. Ю. — Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд. «Стандарты», 1972, с. 209.
10. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. — Кив, и кат., 1960, т. 1, № 3, с. 496.
11. Быстрицкая Е. В., Карпунин О. Н., Карпович Т. С. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 607.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. — Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982, 358 с.
13. Денисов Е. Т. — Кив. и кат., 1987, т. 17, с. 3.
14. Гаммет Л. Р. — Физическая органическая химия. М., Мир, 1972, 534 с.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 15—19 (1991 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+543.544

### ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ КАК АДсорбЕНТ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. М. КАЛПАКЯН и А. К. ТАРОЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 III 1989

Исследованы газохроматографические свойства хлорида алюминия в чистом виде и нанесенном на силихром. Специфичность адсорбента оценена по разности дифференциальных теплот адсорбции ароматических и нормальных углеводородов. Установлена возможность применения  $AlCl_3$ , нанесенного на силихром, для газохроматографического разделения смесей легких, ароматических углеводородов и изомерных галогенпроизводных бутена.

Рис. 3, библиограф. ссылок 9.

Исследование адсорбционных и газохроматографических свойств неорганических солей, как в чистом виде, так и нанесенных на разные носители, показывает, что они проявляют высокую селективность, чувствительны к структурным параметрам анализируемых молекул адсорбентов и успешно применяются при разделении и идентификации сложных смесей, состоящих из соединений с близкими физико-химическими свойствами [1—7].

Ранее нами были изучены газохроматографические свойства хлоридов и сульфатов ряда двухвалентных металлов [3—6].

В настоящей работе представлены сравнительные газохроматографические свойства хлорида трехвалентного алюминия с хлоридами Ni, Co, Ba [3]. Исследованы газохроматографические свойства хлорида алюминия как в чистом виде, так и нанесенного на силихром.

## Экспериментальная часть

Промышленный образец хлорида алюминия представляет кристаллогидрат  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для получения безводного хлорида алюминия кристаллогидрат был откачан в интервале температур 120—260° в течение 10 ч с постепенным повышением температуры до полного удаления кристаллогидратной воды. Модифицирование силохрома хлоридом алюминия проводилось в водном растворе, содержащем 10% соли от массы сухого силохрома.

Термообработка модифицированного образца производилась при указанном для чистого хлорида режиме. В качестве адсорбента-носителя использовался силохром с удельной поверхностью  $S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Газохроматографические исследования проводились на хроматографе «Цвет-3» с пламенно-ионизационным детектором. Стеклообразные колонки ( $l = 1 \text{ м}$ ,  $d = 3 \text{ мм}$ ) наполняли образцами фракций 0,25 ÷ 0,4 мм.

Газ-носитель—азот (предварительно осушенный ожежепрокаленным цеолитом) с объемной скоростью  $W = 40 \text{ мл/мин}$ . Термостатирование колонок—при 200—260°.

## Обсуждение результатов

Специфичность адсорбентов на основе хлорида алюминия оценивалась по начальным дифференциальным теплотам нормальных и ароматических углеводородов с использованием прямолинейных зависимостей  $\lg V_R/T$  от  $1/T$ . На рис. 1 приведены зависимости этих теплот от общей поляризуемости молекул адсорбата, с помощью прямых линий методом Барера [8] определен вклад энергии специфического межмолекулярного взаимодействия ароматических углеводородов в общую теплоту адсорбции  $\Delta q_{\text{специф.}}$ :

$$\Delta q_{\text{специф.}} = q_{1, \text{ст. C}_6\text{H}_6} - q_{1, \text{ст. Н-в-лк}}$$

Для чистого хлорида алюминия определенный таким образом  $\Delta q_{\text{специф.}}$  составляет 10,2 кДж/моль.

Известно, что специфичность адсорбента по отношению к ароматическим углеводородам характеризуется выходящими на поверхность концентрированными положительными зарядами [9]. Из величины теплоты адсорбции специфического взаимодействия  $\Delta q_{\text{специф.}} = 10,2 \text{ кДж/моль}$ , видно, что хлорид алюминия с ионами на поверхности  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Al}^{3+}$  занимает промежуточное положение между адсорбентами второй и третьей групп, по классификации Киселева [9]. Интересно отметить, что при нанесении  $\text{AlCl}_3$  на силохром, как и в случаях  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  [3], независимо от природы катиона хлорида, специфичности всех модифицированных образцов примерно одинаковы (15,5 кДж/моль) (рис. 2). Это подтверждает высказанное на основании изучения изотерм адсорбции ксенона [3] предположение о том, что при модифицировании силохрома хлоридами в основном образуется поверхность с выходящими наружу  $\text{Cl}^-$  ионами. По всей ве-

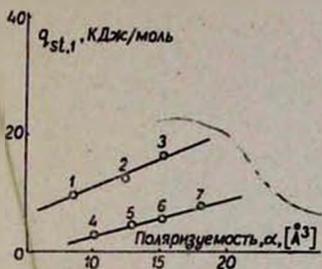


Рис. 1. Зависимость начальных теплот адсорбции ( $q_{st,1}$ , кДж/моль) от общей поляризуемости молекул ( $\alpha$ ,  $\text{А}^3$ ) на  $\text{AlCl}_3$ .  $\Delta$  — ароматические углеводороды,  $\circ$  — предельные углеводороды. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — гексан, 5 — гептан, 6 — октан, 7 — нонан.

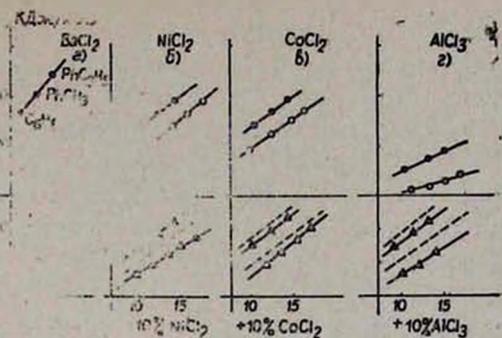


Рис. 2. Зависимость теплот адсорбции  $q_{st,1}$  на поверхности чистых и нанесенных на силихром солей ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) для нормальных (белые точки) и ароматических (черные точки) углеводородов от величины общей поляризуемости их молекул. Пунктирные прямые относятся к чистому силихрому: верхняя прямая 1 — ароматические углеводороды; нижняя 2 — нормальные углеводороды.

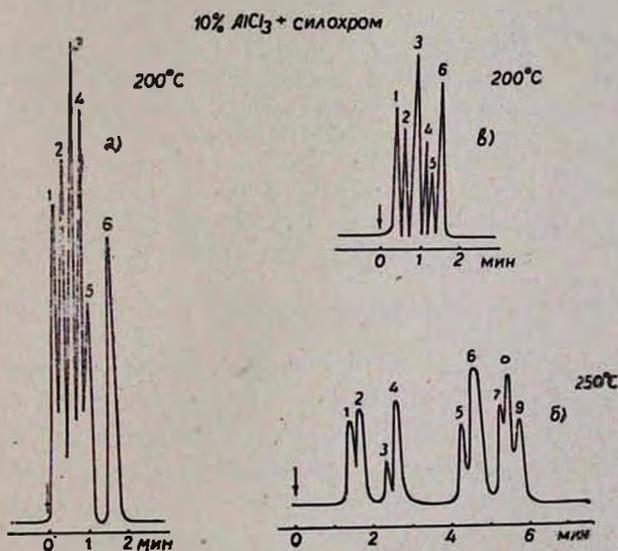


Рис. 3. Хроматограммы разделения на 10%  $\text{AlCl}_3$  + силихроме, откачанном до  $250^\circ\text{C}$ : а) легких углеводородов: 2 — метан, этан, 4 — пропан, 5 — бутан, 6 — пентан; б) ароматических углеводородов: 1 — бензол, 2 — *Cl*-бензол, 4 — толуол, 5 — этилбензол, 6 — изопропилбензол, 7, 8, 9 — *o*, *m*, *p*-ксилолы; в) хлорпроизводные бутена: 1 — 1,3-дихлорбутен-2, *цис*, 2 — 1,3-дихлорбутен-2, *транс*, 3 — 1,4-трехлорбутен-2, *транс*, 4 — 2,3,4-трихлорбутен-2, *цис*, 5 — 2,3,4-трихлорбутен-1, *цис*, 6 — 2,2,3-трихлорбутен-1, *цис*.



ростности, при модифицировании силохрома хлоридами различных металлов происходят поверхностные химические реакции между хлоридами и гидроксильными группами силохрома, при этом на поверхности образуются группы  $\text{OMeCl}$ . Модифицированные образцы, имея одинаковую специфичность, проявляют индивидуальные разделительные свойства при применении их в газовой хроматографии, вследствие наличия на поверхности разных металл-ионов.

На рис. 3<sup>a</sup> приведена хроматограмма разделения легких углеводородов на модифицированном  $\text{AlCl}_3$  силохроме при  $200^\circ$ , на рис. 3<sup>b</sup> — хроматограмма разделения ароматических углеводородов, а на 3<sup>c</sup> — хроматограмма разделения изомерных хлорпроизводных бутена. Хроматограммы показывают, что, как и ранее исследованные адсорбенты на основе хлоридов, эти адсорбенты также проявляют высокую селективность, быстро разделяя изомерные вещества с близкими физико-химическими свойствами.

## ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՔԼՈՐԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ԱԿՍՈՐԲԵՆՏ ԳԱՋԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆԱՅՈՒՄ

Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ և Ա. Կ. ԹԱՌՈՅԱՆ

Հետազոտված են մաքուր և սխիտքրոմի վրա նստեցրած ալյումինի քլորիդի գազային-քրոմատոգրաֆիկ հատկությունները: Ադսորբենտի սպեցիֆիկությունը գնահատված է արոմատիկ և նորմալ ածխաջրածինների դիֆերենցիալ շերմուկյունների տարբերությամբ: Ցույց է տրված, որ սխիտքրոմի վրա նստեցրած  $\text{AlCl}_3$ -ը կարելի է օգտագործել  $\beta\text{h}\beta\text{h}$ , արոմատիկ ածխաջրածինների և բուտենի իզոմերային հալոգեն ածանցյալների բաժանման համար:

## ALUMINUM CHLORIDE AS AN ADSORBENT FOR GAS-CHROMATOGRAPHY

A. M. KALPAKIAN and A. K. TAROYAN

Gas-chromatographic adsorption properties of  $\text{AlCl}_3$  have been studied. A selectivity of the adsorbent has been estimated by the difference in differential heats of adsorption of aromatic and saturated hydrocarbons. It has been shown the possibility of use of  $\text{AlCl}_3$ , applied to silochrom surface for gas-chromatographic separation of the mixtures of light aromatic hydrocarbons as well as isomeric halogen-containing derivatives of butene.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Belyakova L. D., Kiselev A. B., Soloyan G. A. — Chromatographia, 1970, v. 3, p. 254.
2. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Соляян Г. А. — ЖАХ, 1972, № 27, с. 118.
3. Belyakova L. D., Kalpakian A. M., Kiselev A. V. — Chromatographia, 1974, v. 7, № 1, p. 13.
4. Белякова Л. Д., Калпакян А. М., Киселев А. В. — Колл. ж., 1973, т. 35, с. 906.
5. Belyakova L. D., Kalpakian A. M. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 699.

6. Калпакян А. М., Косоян А. Ж., Татевосян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 438.
7. Belyakova L. D., Kiselev A. B., Strokina L. M. — Chromatographia, 1985, v. 20, № 9, p. 519.
8. Barrer R. M. J. — Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, p. 415.
9. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. — Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975, с. 385.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 19—25 (1991 г.)

УДК 666.862.011.658.567:548.75

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНЕГЕЛЬ-ОТХОДА С ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, Ю. С. САРКИЗОВА и Э. Б. ОВСЕПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 15 XII 1987

Изучен механизм взаимодействия фторсодержащего кремнегель-отхода с известковым молоком в гидротермальных условиях при 95° и продолжительности 2—3 ч. Выявлено, что при введении гидроксида кальция идет образование вначале фторида кальция, а освободившиеся алюминий и кремний, находящиеся в исходном кремнегеле в виде  $AlF_3$  и  $H_2SiF_6$ , образуют гидратированные мотивы произвольного строения и состава. Затем идет связывание и упаковка этих мотивов, вследствие чего образуется непрерывный ряд гидрогранатов. Показано, что в кристаллическую решетку трехкальциевого гидроалюмината входит тот кремний, который в исходном кремнегелевом отходе находится в виде  $H_2SiF_6$ . Заключительным процессом обработки системы кремнегелевый отход—известковое молоко является образование гидросиликата кальция серии С—S—Н (I).

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Известно, что при производстве фтористого алюминия образуется большое количество кремнегелевого отхода, для утилизации которого проделаны многочисленные работы [1]. Одним из разработанных методов является обработка суспензии отхода известковым молоком в гидротермальных условиях (95°) при постоянном перемешивании (1—3 ч), при котором можно получить тонкодисперсный белый продукт различного состава и свойств [2].

В данной работе сделана попытка выяснить механизм взаимодействия исходных компонентов в зависимости от содержания фтористых соединений в исходном кремнегелевом отходе и от дозировки известкового молока.

Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы по отдельным растворимым компонентам отхода ( $AlF_3$ ,  $H_2SiF_6$ ) с различной концентрацией на основе соответствующих химических реагентов с добавкой чистого  $SiO_2 \cdot nH_2O$  или без него, а также использовали раствор, полученный путем промывки кремнегелевого отхода горячей водой, и суспензию кремнегелевого отхода.

Полученные продукты были исследованы ИК спектроскопическим, рентгеноструктурным и дифференциально-термическим методами. Результаты исследований приведены в таблице и на рис. 1—3.

Повышение рН фильтрата и осадка от 1,7—2,4 до 7,0—8,5 (табл., опыт 1), отсутствие фтор-иона в жидкой фазе и свободного CaO в твердой фазе свидетельствуют о полном связывании фтора и кальция. Это подтверждается также рентгенографическим ( $d n = 1,92$ ;  $3,12-3,16 \text{ \AA}$ ) и ИК спектроскопическим исследованиями {отсутствие в спектре (рис. 1, а) характерных полос поглощений валентных колебаний связей Al—F и Si—F [3—5]}.

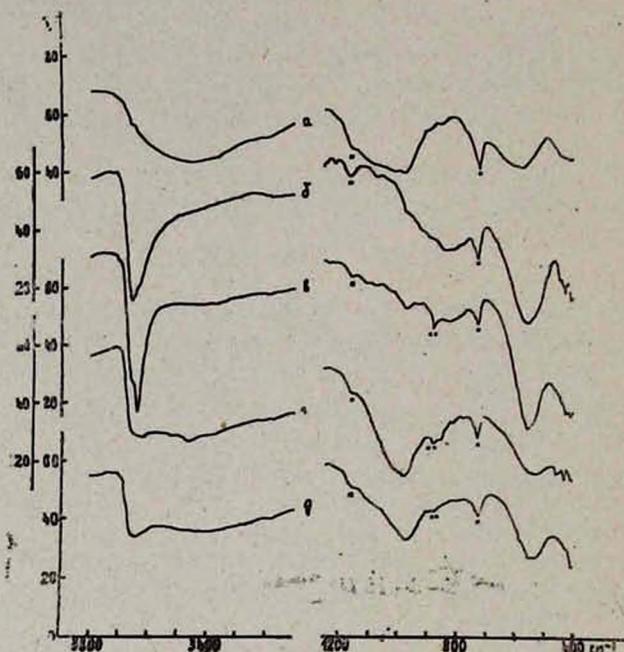


Рис. 1. ИК спектры продуктов, полученных в опытах № 1—5 (табл.), кривые а, б, в, г, д. соответственно.

Сравнительно интенсивная, широкая и пологая полоса поглощения колебаний связей Al—O и Al—O—Al в интервале частот  $650-550 \text{ см}^{-1}$ , а также присутствие слабо интенсивных полос с максимумами  $890$  и  $855 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) свидетельствуют о существовании разных форм алюминатных ионов, с одной стороны, а широкая полоса валентных колебаний гидроксильных групп ( $3500-3400 \text{ см}^{-1}$ )—о существовании разных гидратированных форм этих алюминатных ионов, с другой стороны [6].

После связывания фтора, находящегося в  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с кальцием, ионы освобожденного активного кремния, взаимодействуя с водой, возможно, в дальнейшем не превращаются в изолированные кремний-кислородные конденсаты (полное отсутствие полос поглощений с частотами  $1100, 800, 470 \text{ см}^{-1}$  [3]), а хаотично перегруппировываются с алюминатными ионами через кислородные мостики, образуя гидратированные алюмосиликатные мотивы произвольного состава и строе-

ния. Об этом свидетельствует существующая в спектре полоса  $975 \text{ см}^{-1}$ , которая авторами работы [6] с уверенностью приписывается колебаниям оксомостиков  $\text{Al—O—Si}$  в твердых алюмосиликатах, где весовое соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \sim 10 : 1$ .

Подача известкового молока в исходную смесь из расчета  $\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$  и  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$  (табл. 1, опыты 2—5), величина рН фильтрата (10,5—11) и осадка (9,4—10,0), а также отсутствие свободного  $\text{CaO}$  в полученных продуктах дают основание предполагать о полном связывании гидроксида кальция с образовавшимися уже алюмосиликатными мотивами.

Данные ДТА (рис. 3, кр. 1—3) полученных продуктов (табл., опыты 2—4) показывают образование гидрогранатов ряда  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ , сокращенно  $\text{C}_3\text{A}_n\text{H}_{6-2n} - \text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$  [7—8]. Из литературных данных известно, что в зависимости от насыщенности гидрогранатов кремнием происходит смещение эндозффекта от  $320$  до  $520^\circ$ . В данном случае смещение эндозффекта не превышает  $380^\circ$ , следовательно, происходит образование гидрогранатов со степенью насыщения  $\text{SiO}_2 < 0,5$  [7].

Рентгенографические данные вышеуказанных образцов идентичны ( $d/n = 2,01-2,03; 2,27-2,28; 2,77; 5,09 \text{ \AA}$ ), что также подтверждает образование  $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$  с  $\text{SiO}_2 < 0,5$  [8].

Сопоставление ИК спектров (рис. 1 б-д) продуктов, полученных соответственно из опытов 2—5 (табл.), показывает, что в области колебаний алюминатных и алюмосиликатных фрагментов происходят качественные изменения. Так, в спектре синтезированного чистого гидроалюмината кальция (рис. 1 б) наблюдается пологая, но отчетливо выраженная полоса в интервале  $850-775 \text{ см}^{-1}$  и заостренные полосы с максимумами  $558$  и  $425 \text{ см}^{-1}$ , которые, по данным [9, 10], следует отнести к колебаниям  $\text{Al—O}$  связей в соединении  $\text{C}_3\text{A}_n\text{H}_6$ .

В спектре образца, полученного в опыте 3 (рис. 1 в), сохраняются величины вышеуказанных частот и контуры полос, но при этом уже появляется полоса  $970 \text{ см}^{-1}$ , связанная с колебанием  $\text{Al—O—Si}$  связи, свидетельствующая об образовании  $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ .

Дальнейшее увеличение кремния в  $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$  приводит к сильному увеличению интенсивности полосы колебания  $\text{Al—O—Si}$  связи и почти исчезновению полосы в интервале  $850-775 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1 г, д). По всей вероятности, это свидетельствует о том, что с тетраэдрическим координированным алюминием кремний, занимающий соседствующую тетраэдрическую пустоту [10—11], образует смешанное колебание связи  $\text{Al—O—Si}$ , лишая тем самым существование колебания  $\text{Al—O(H)}$  связи.

Следует отметить, что присутствие кремния в структуре влияет также на колебание  $\text{Al—O}$  связи, где  $\text{Al}$  находится в октаэдрической координации ( $558 \text{ см}^{-1}$ ), снижая величину максимума на  $20-35 \text{ см}^{-1}$ .

В случае отсутствия  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в исходном кремнегеле и при дозировке  $\text{Ca(OH)}_2$  только на фтор и алюминий (опыт 6) в продуктах реакции образуется незначительное количество  $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$  с минимальным содержанием кремния (очень слабая полоса при  $970 \text{ см}^{-1}$

Изменение фазового состава и некоторых свойств полученных продуктов в зависимости от вида и соотношения исходных продуктов

№ опыта	Компоненты реакционной смеси	Дозировка в реакционной смеси	pH фильтрата	pH продукта	CaO свободный %	Фазовый состав полученных продуктов
1	Промывная вода: $\text{AlF}_3 = 6,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$	8,5	7,7	не обн.	$\text{CaF}_2$ , Гидратированные алюмосиликатные мотивы
2	Водная суспензия из хим. реактива $\text{AlF}_3 = 70 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	11,3	9,6	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$
3	Промывная вода: $\text{AlF}_3 = 10,7 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 0,7 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	11,6	10,0	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$
4	Водная суспензия из хим. реактивов $\text{AlF}_3 = 40 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 17 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	10,2	9,6	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ , $(1-n)\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
5	Промывная вода $\text{AlF}_3 = 6,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	10,5	9,4	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$
6	Водная суспензия из хим. реактивов $\text{AlF}_3 = 50 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	11,2	9,4	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ , $(1-n)\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
7	Водная суспензия из кремнегель-от- хода состава % (при Ж : Т = 5 : 1) $\text{AlF}_3 = 16,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 0,7 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 = 83,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	10,1	9,8	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ , $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
8	Водная суспензия из кремнегель-от- хода хим. состава. % (при Ж : Т = 5 : 1) $\text{AlF}_3 = 25,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,5 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 = 72,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	9,21	9,25	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ , $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
9	Водная суспензия из кремнегель-от- хода хим. состава % (при Ж : Т = 5 : 1) $\text{AlF}_3 = 25,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,5 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 = 72,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$	11,2	10,6	-	$\text{CaF}_2$ , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ , C-S-H (I)

на рис. 2 а), т. е. аморфный кремнегель в основном остается непрореагированным.

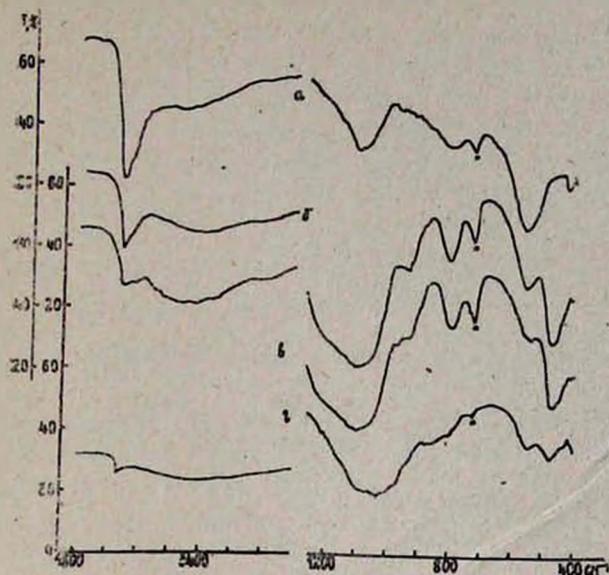


Рис. 2. ИК спектры продуктов, полученных в опытах № 6—9 (табл.), кривые а, б, в, г, соответственно.

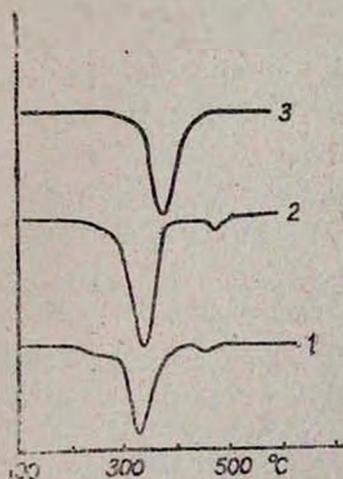


Рис. 3. Дериватограммы продуктов, полученных в опытах № 3—5 (табл.), кривые 1, 2, 3, соответственно.

Отметим, что во всех случаях, где есть образование  $C_3AN_6$  или  $C_3AS_0H_{6-2n}$ , наблюдается полоса поглощения при  $3655\text{ см}^{-1}$  колебаний изолированной OH группы в  $C_3AN_6$  [10], интенсивность которой уменьшается с увеличением кремния в структуре. Указанные изменения в ИК спектрах наблюдаются также и для продуктов, полученных на основе кремнегель-отхода в опытах 7,8 (рис. 2 б, в).

С дальнейшим увеличением количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в исходной смеси (опыт 9, табл.), после связывания фтора, алюминия и активного кремния, происходит постепенное превращение  $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  в гидросиликат кальция (рис. 2 г, полоса поглощения  $1050-950 \text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, учитывая указанный механизм взаимодействия исходных компонентов в данной системе, с достаточной точностью можно выбрать необходимые условия (химический состав исходного кремнегель-отхода и дозировку известкового молока) для получения продукта с заданным составом.

### ՅՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼ-ԹԱՓՈՆԻ ԵՎ ԿՐԱԿԱԹԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, ՅՄ. Ս. ՍԱՐԿԻԶՈՎԱ և Ե. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆտոր պարունակող սիլիկագել-թափոնի և կրակաթի փոխազդեցության մեխանիզմը հիդրոթերմալ պայմաններում,  $95^\circ$  ջերմաստիճանում և 2—3 ժամ տևողությամբ: Պարզվել է, որ կալցիումի հիդրօքսիդ ավելացնելիս սկզբում առաջանում է կալցիումի ֆտորիդ, իսկ ազատված ալյումինը և սիլիցիումը (որոնք նախնական սիլիկագելում գտնվում էին  $\text{AlF}_3$  և  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  տեսքով) առաջացնում են կամայական կառուցվածքի և բաղադրության հիդրատացված մոտիվներ: Այնուհետև ընթանում է նրանց կապակցումը և փաթեթավորումը, որի հետևանքով առաջանում է հիդրոնունաքարերի անընդհատ շարք: Ցույց է տրված, որ էական դեր ունենում է հիդրոնունաքարերի բյուրեղային ջսևնցում տեղավորումը է այն սիլիցիումը, որը նախնական սիլիկագել-թափոնում գտնվում է  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  տեսքով:

Սիլիկագել-թափոն-կրակաթ համակարգի եզրափակիչ պրոցեսը հանդիսանում է C-S-H (1) սերիայի կալցիումի հիդրոսիլիկատի առաջացումը:

### A STUDY OF THE REACTION MECHANISM OF FLUORINE—CONTAINING SILICAGEL WASTE WITH LIME MILK

G. G. MARTIROSIAN, N. H. ZULUMIAN, Yu. S. SARKIZOVA  
and E. B. HOVSEPIAN

A mechanism of the title reaction has been studied under hydrothermal conditions at  $95^\circ\text{C}$  and 2—3 hours duration.

It has been found, that on introduction of calcium hydroxide, formation of calcium fluoride initially takes place, as to released aluminium and silicon (presented in the starting silicagel in the forms of  $\text{AlF}_3$  and  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  respectively) they form the hydrated motives of random structure and composition. Bonding and packing of these motives take place after resulting in the formation of continuous series of hydrogarnets.

It has been shown, that just silicon presented in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  form in the starting silicagel waste enters the crystalline lattice of the three—calcium hydroaluminate. The formation of calcium hydrosilicate of C—S—H series is the final process in the silicagel waste — lime milk system.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. — Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., Химия, 1982, с. 109.
2. Авт. свид. 986853 (1982), СССР/Мартirosян Г. Г., Саснаускас К. И., Саркисова Ю. С., Гукасян Дж. М., Баландис А. А., Овсепян Э. Б., Вартамян М. В. — Бюлл. изобр., 1982, № 1.
3. Moenke H. — Mineralspectren, Akademie-Verlag, Berlin, 1962, p. 196f.
4. Накамато К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 166.
5. Зинюк Р. Ю., Балыков А. Г., Гавриленко И. Б., Шевяков А. М. — ИК спектроскопия в неорганической технологии. Л., Химия, 1983, с. 141.
6. Сизяков В. М., Корнеев В. И., Андреев В. В. — Повышение качества глинозема и полутной продукции при переработке нефелинов. М., Metallургия, 1986, сс. 18, 61.
7. Пашевич Л. А., Бронева В. А., Краус И. П. — Термография продуктов глиноземного производства. М., Metallургия, 1983, с. 108.
8. Маквелян М. Г., Ханамирова А. А. — Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван АН АрмССР, 1973, с. 149.
9. Сомия С., Есимура М., Ямадзаки К., Накано Е. — Тайкабуцу, 1980, т. 32, с. 317.
10. Hans Bartl, Neues Sahrbuch — Mineralogie, 1969, p. 494.
11. Conep—Addad, Ducros C., Durtt A., Bertaut E. F., Delapline A. — Ide Phys, 1964, v. 25, p. 478.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 25—48 (1991 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

### ХИМИЯ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ. II\*

Т. Л. РАЗИНА

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 12 VII 1990

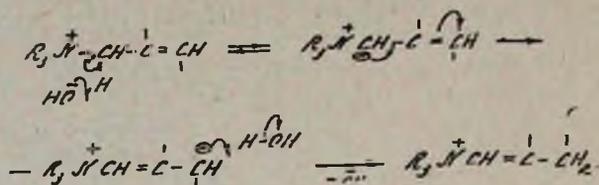
#### 2. Реакции с участием аммониевых илидов

Рассмотренный литературный материал показывает, что аммониевые илиды в основном термодинамически неустойчивы и обладают высокой реакционной способностью, для них характерны лишь реакции, обычные для карбанионов (алкилирование, ацилирование и др.). Поэтому особый интерес представляют те реакции, в которых ключевым фактором является промежуточное илидообразование. Это — реакции перегруппировки-расщепления, 1,4-отщепления, тофмановского расщепления, циклизации и стивенсовской перегруппировки четвертичных солей аммония.

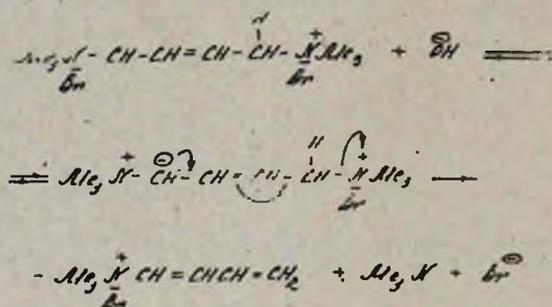
Так, при наличии в аммониевом комплексе 2,3-непредельной и потенциально 1,2-непредельной групп в условиях водно-щелочного рас-

\* Первая часть настоящего обзора опубликована в № 10 «Арм. хим. журнала» за 1990 г.

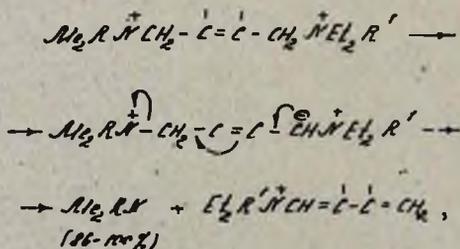
щепления имеет место перегруппировка-расщепление [49]. Поскольку в этом случае изомеризация 2,3-кратной связи в 1,2-положение катализируется щелочью, надо полагать, что первым актом является отрыв протона из  $\alpha$ -положения непредельной группы с образованием илида. Далее карбанионный центр перемещается в  $\gamma$ -положение и присоединяет протон [40].



В 1971 г. на основании кинетических исследований 1,4-расщепления дичетвертичных симметричных аммониевых солей с общей 2-алкенильной группой в водных растворах щелочей (KOH, NaOH, LiOH) было сделано предположение о том, что щелочное расщепление происходит через стадию образования карбилида, и стадией, лимитирующей скорость, является его распад [50].



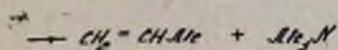
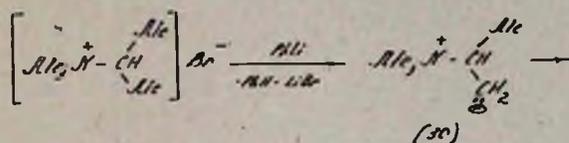
В то же время при расщеплении небимметричных 1,4-бис-аммониевых солей с 2-алкенильной общей группой, независимо от электронных факторов общего непредельного радикала, преимущественно отщепляется третичный амин от аммониевой группы, несущий больший положительный заряд, т. е. решающим фактором в направлении расщепления является не легкость образования илида, а следующая за ним стадия—перенос заряда, приводящая к отщеплению менее основного третичного амина [51].



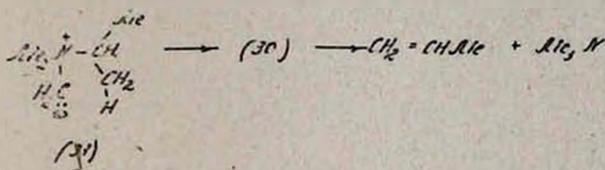
В случае обычных реакций расщепления по Гофману, т. е. при пиролизе четвертичных аммониевых оснований преобладает, как пра-

вило, *транс*- $\beta$ -отщепление (E2). Однако при взаимодействии четвертичных солей аммония с металлоорганическими соединениями обычно преобладает механизм *цис*- $\alpha'$ , $\beta$ -элиминирования, включающий образование промежуточного илида [52].

Так, при действии фениллития в эфире на триметилизопропиламмонийбромид образуется триметиламин с 80% выходом. Для гофмановского расщепления есть две возможности: 1) под действием фениланиона образование илида (30), дальнейшее превращение которого приводит к углероду с  $\alpha$ -ненасыщенной связью и триметиламину.

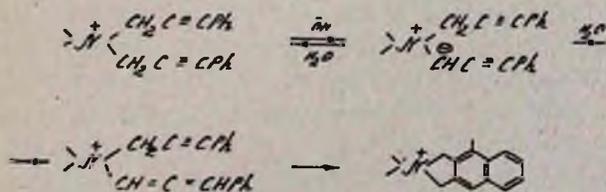


2) образование аммониевого илида (31), который в дальнейшем отрывает протон от  $\beta$ -углеродного атома, приводя к илиду (30).

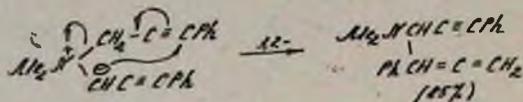


При взаимодействии же диметил(иодметил)изопропиламмонийиодида с фениллитием наряду с триметиламинем и пропиленом был получен и иодбензол (71%), что говорит в пользу схемы с первоначальным образованием илида (31), т. е. в пользу  $\alpha'$ , $\beta$ -элиминирования [52].

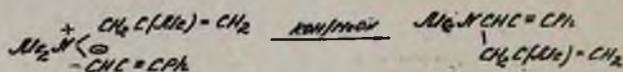
Интересные результаты были получены при изучении поведения диалкилди( $\gamma$ -фенилпропаргил)аммониевых солей в присутствии каталитических количеств щелочи. Оказалось, что исследуемые соли в условиях реакции циклизуются, превращаясь в соли 5,6-бензизоиндолия [53]. На основании анализа кинетических данных был предложен следующий механизм реакции: в разбавленном растворе гидроокиси в результате ионизации образуется илид, взаимодействие которого с молекулой свободной воды приводит к соединению с алленовой группировкой, и, наконец, в последующей стадии образуется конечный продукт циклизации [54].



Если эти представления верны, то в случае солей, для которых возможны как циклизация, так и перегруппировка Стивенса, в отсутствие воды илид может стабилизироваться, образуя продукт перегруппировки Стивенса. И действительно, при растирании этой же соли с порошкообразным гидроксидом калия в присутствии незначительного количества метанола получается только продукт 3,2-перегруппировки [55].

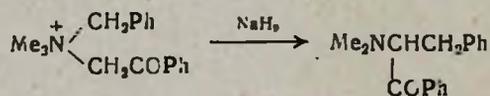


В случае соли, которая под действием водной щелочи подвергается перегруппировке-расщеплению с образованием вторичного амина и соответствующего альдегида, в отсутствие воды опять образуется лишь продукт 1,2-перегруппировки Стивенса (70%).

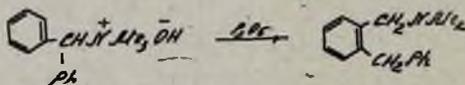


В литературе имеется очень большой материал по внутримолекулярным перегруппировкам четвертичных аммониевых солей разного порядка. Освещение этого вопроса требует специального обзора. Поэтому мы остановимся лишь на нескольких, заслуживающих, на наш взгляд, внимания примерах.

Хорошо известна 1,2-перегруппировка Стивенса, открытая им при попытке восстановления бензилдиметилфениламмония в водном растворе под действием амальгамы натрия [56].



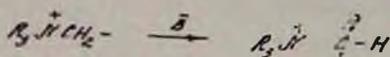
Примером 3,2-перегруппировки является перегруппировка Соммле (о-замещение), открытая при выпаривании гидроксида триметилбензгидриламмония над пентоксидом фосфора на свету [57].



Вообще перегруппировку Соммле можно рассматривать как частный случай перегруппировки Стивенса, когда аллильная система является частью ароматического кольца.

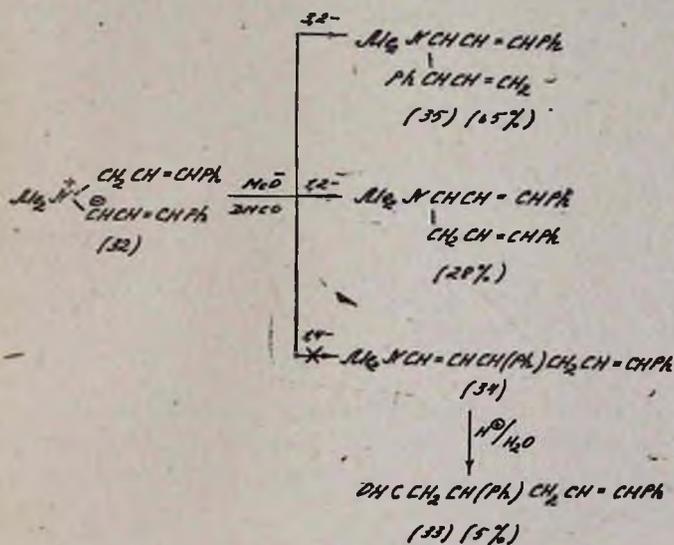
Общим механизмом перегруппировок, связанных с внутренней нейтрализацией положительных и отрицательных зарядов, является непосредственная миграция группы от ониевого азота [8]. Для перегруппировок Стивенса аммониевых солей предложено три альтернативных механизма (диссоциационно-рекомбинационный, сопровождающийся образованием анион-иммониевой пары с последующей рекомбинацией; радикально-парный, сопровождающийся образованием ра-

дикальной пары с последующей рекомбинацией, и внутримолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_Ni$ ), протекающее по циклическому механизму в одну стадию). При этом необходимо отметить, что ключевым фактором для всех предложенных механизмов является первоначальное илитообразование.

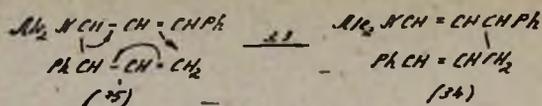


Согласно литературным данным, направление реакции зависит как от легкости образования илида, так и от способности групп к миграции. В свою очередь, на эти оба фактора влияют природа заместителей в группах и алкильного состава у четвертичного азота и условия перегруппировки (растворитель, природа основания, температура). Поэтому довольно трудно выбрать единое направление реакции, и механизм перегруппировки определяется в каждом конкретном случае.

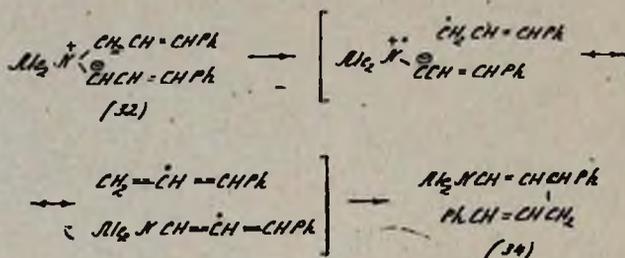
Так, при перегруппировке диаллиламмониевых катионов в апротонной среде при комнатной температуре [8] основным направлением является согласованная 3,2-сигматропная перегруппировка первоначально образованного илида (32).



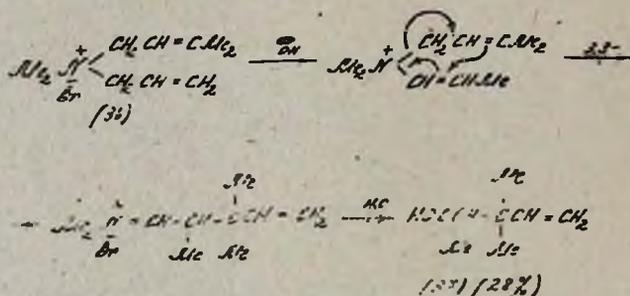
Казалось, что альдегид (33) образуется в результате кислотного гидролиза енамина (34), который, в свою очередь, является продуктом симметрично разрешенной 1,4-сигматропной перегруппировки илида (32). Однако с увеличением температуры до  $80-85^\circ$  и продолжительности реакции выход амина (35) уменьшается (65%—0), а альдегида (33)—увеличивается (5—76%). Поэтому наиболее приемлемой интерпретацией этих результатов является то, что образование енамина (34) представляет последовательность 3,2-сигматропной перегруппировки илида (32) и термической изомеризации 3-диметиламиногекса-1,5-диена (35) по Коупу.



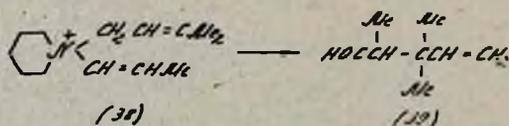
Отдельным опытом показано, что, действительно, амин (35) при 80° подвергается 3,3-перегруппировке с образованием енамина (34) [58]. Не исключается также альтернативный путь через промежуточную радикальную пару.



По-другому ведут себя диаллиламмониевые катионы в протонной среде [49, 59]. Так, при кипячении соли (36) с 50% водным раствором гидроксида натрия [59] единственным выделенным продуктом является альдегид (37), образование которого авторы представляют следующим образом:

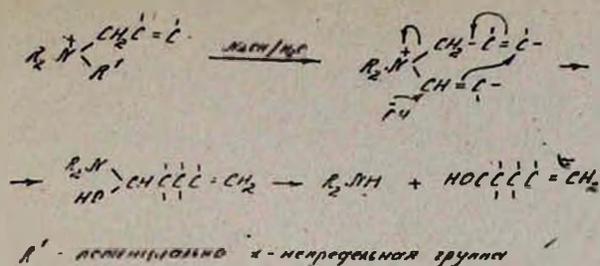


Доказательство возможности этого направления было получено при перегруппировке аналогичных енаммониевых солей. Так, соль (38) при стоянии при комнатной температуре в бензоле дает альдегид (39) с 90% выходом.



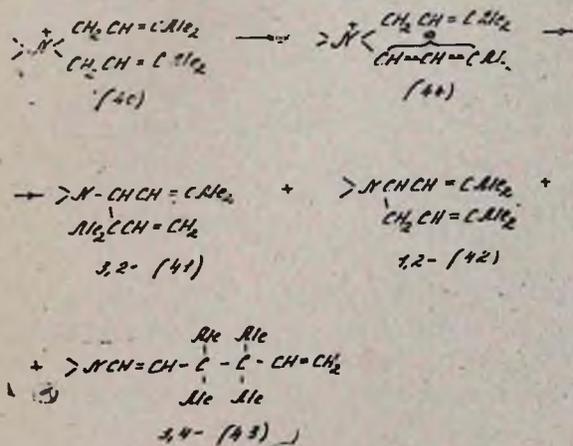
Вообще, подобные 3,3-сигматропные перегруппировки енаммониевых систем хорошо известны [60, 61].

В то же время Бабаян с сотр. получили данные, свидетельствующие в пользу механизма, включающего нуклеофильную атаку аниона по α-углеродному атому 1,2-непредельной группы с последующим шестичленным циклическим переносом электронов [49, 62, 63].



С целью уточнения механизма реакции перегруппировки-расщепления аллил-енаммониевых солей Минжиным и Клецким [64] были проведены при помощи полуэмпирических методов квантовой химии (CNDO/2 и MINDO/3) расчеты распределения электронной плотности в триметилвинил- и триметилэтиламмониевых катионах и рассчитаны пути минимума энергии реакции 3,3-сигматропного сдвига в винилаллилламмониевом катионе, а также продукта α-присоединения к нему гидрид-иона (модель нуклеофильного катализа). Согласно расчетным данным, в основной среде движущей силой реакции является атака нуклеофилом α-положения 1,2-непрелетельной группы, в результате которой внутримолекулярное С-алкилирование происходит по концертному механизму 3,3-сигматропного сдвига. Таким образом, авторы также предлагают механизм 3,3-сигматропного смещения, но при этом характер внутримолекулярной поляризации (направление электронных смещений), принимается ими противоположным указанному выше.

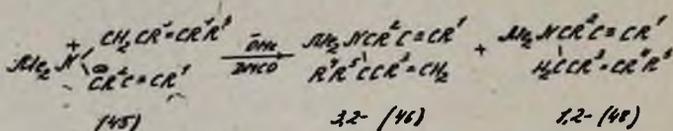
Раутенштраух показал [65], что перегруппировка бис-3,3-диметилаллилламмониевого катиона (40) под действием амида натрия в жидком аммиаке дает смесь аминов (41), (42) и (43) с общим выходом 75—80% и процентным содержанием 72:26:12 при —33° и 87:9:4 при —73°, соответственно, т. е. при более высоких температурах предпочтительнее конкурирующие реакции, ведущие к аминам (42) и (43).



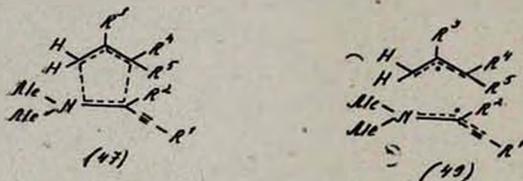
Автор считает, что основной продукт реакции (41) образуется в результате 3,2-сигматропной перегруппировки илида (44), тогда как

амины (42) и (43)—за счет рекомбинации соответствующей радикальной пары. Перегруппировка (40) в более мягких условиях (PhLi в кипящем эфире) привела к целой смеси продуктов, но никаких основных продуктов выделено не было.

Интересные результаты получены при изучении перегруппировки аллилпропинаммониевых катионов [8]. Показано, что в большинстве случаев основным направлением реакции в апротонных растворителях является 3,2-сигматропная перегруппировка первоначально образованного илида (45), ведущая к амину (46). Авторы считают, что данная перегруппировка является согласованным процессом, включающим бисгомоароматическое шестиэлектронное переходное состояние (47).



Однако в трех случаях были выделены и продукты 1,2-перегруппировки (48) (7—22%); их образование может быть уже связано либо с согласованно-запрещенным процессом, либо с гомолизом промежуточного илида (45) в радикальную пару (49) с последующей ее рекомбинацией.

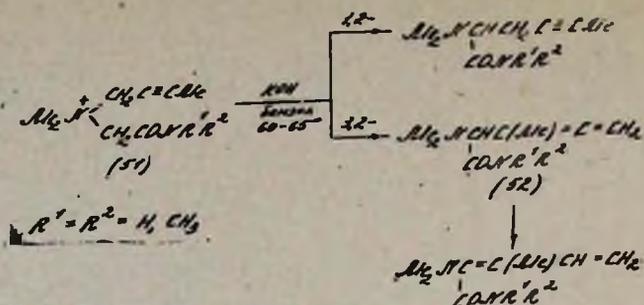


Следует отметить, что повышение выходов аминов (48) связано с увеличением размера заместителей R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup>. Этот эффект заместителей может быть объяснен стерической дестабилизацией переходного состояния (47) и, наоборот, стабилизацией заместителей радикальной пары (49). Чувствительность отношения 3,2-сигматропных перегруппировок к стерическим эффектам хорошо известна [66].

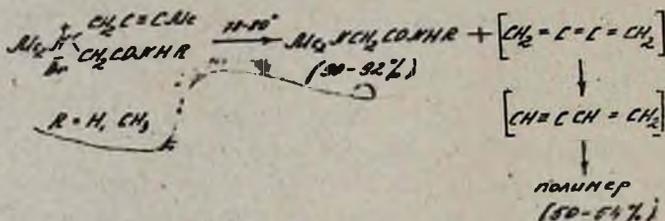
Нужно отметить, что продукты, наблюдаемые при катализируемых основанием перегруппировках аллилпропинаммониевых катионов (45), не содержат продуктов 3,2-сигматропной перегруппировки, включающей участие ацетиленовой связи.

Совсем другие результаты получаются при проведении перегруппировки в протонных растворителях [59; 67, 68]. Аллилпропинаммониевые катионы при кипячении с 50% водным раствором гидроксида натрия дают намного более сложные смеси продуктов.



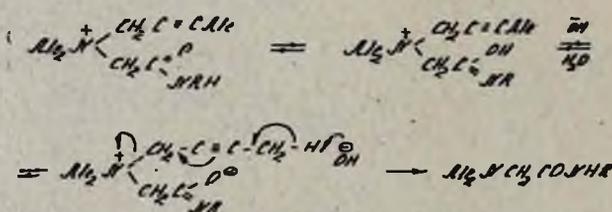


Оказалось, что взаимодействие солей, содержащих амидометильную или N-метиламидометильную группу, с бензольной суспензией гидроксида калия приводит лишь к продуктам расщепления—соответствующему амиду диметиламиноуксусной кислоты и винилацетилену.



В противоположность соль с N,N-диметиламидометильной группой в аналогичных условиях гладко вступает в перегруппировку с образованием алленового изомера (52) [70].

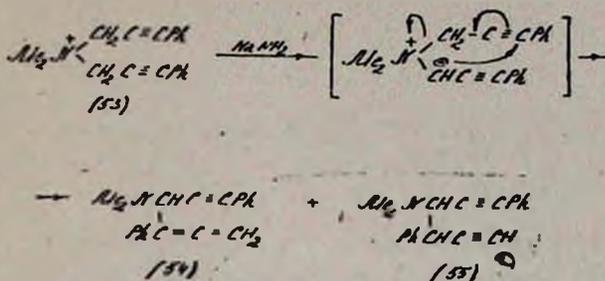
Такое различие в поведении вышеприведенных солей авторы склонны объяснить существованием имидатной формы исходной соли, затрудняющей илидообразование и тем самым опосредствующей гофмановскому расщеплению.



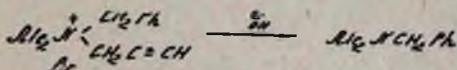
Не исключается и путь образования продуктов расщепления под действием имидат-аниона внутримолекулярно по 9—членному циклическому механизму [69].

Интересные данные были получены при изучении бис-γ-фенилпропаргиламмониевых систем. Как уже отмечалось, обработка диалкилбис-(γ-фенилпропаргил) аммониевого катиона (53) спиртовым раствором этилата натрия или водным раствором гидроксида натрия не приводит к продуктам перегруппировки; в результате получают лишь продукты циклизации [71, 72]. В то же время под действием амида натрия в жидком аммиаке эта соль перегруппировывается с образованием сме-

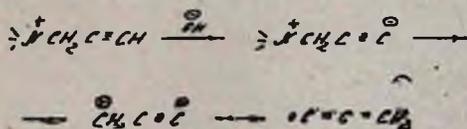
си продукта 3,2-перегруппировки (54) и его изомера (55) [5]. В этом случае пропаргильная группа выступает и как мигрирующая, и как принимающая.



В отличие от соли (53), бензилдиметилпропаргилламмонийбромид в тех же условиях не перегруппировывается вообще [5]. В результате реакции происходит отщепление пропаргильной группы с образованием N,N-бензилдиметиламина.

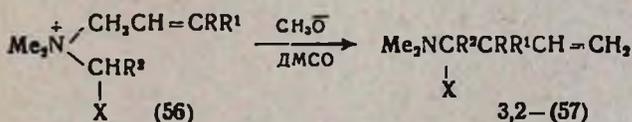


Авторы считают, что такое неожиданное отщепление пропаргильной группы может быть обусловлено образованием карбена в условиях реакции.



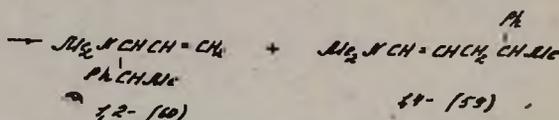
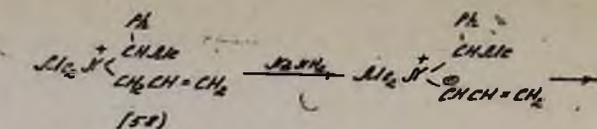
Однако поймать карбен в виде циклопропанового производного не удалось из-за нерастворимости исходной соли в инертных растворителях.

Согласно литературным данным, основным направлением перегруппировки карбонилстабилизированных катионов (56) в апротонной среде является 3,2-сигматропная перегруппировка (57) [3, 4, 73].

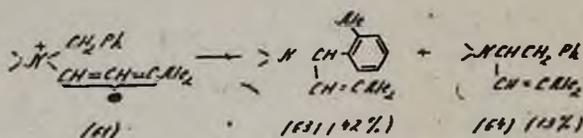


X = C(Ph), COMe, CO<sub>2</sub>Et и др.

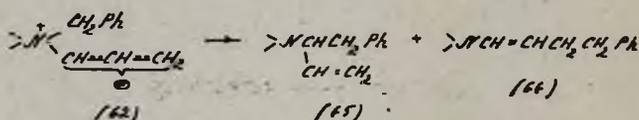
В то же время аллилбензиламмониевый катион (58) под действием амида натрия в жидком аммиаке образует уже за счет аллильного аниона продукты 1,4—(59) и 1,2—(60) перегруппировок с преобладанием последней [9].



Заслуживает внимания факт, что структурно похожие илиды (61) и (62) реагируют по-разному [65]. Взаимодействие илида (61) с аммиаком натрия в кипящем аммиаке приводит к продукту перегруппировки Соммле (63) вместе с побочным продуктом 1,2-перегруппировки Стивенса (64).

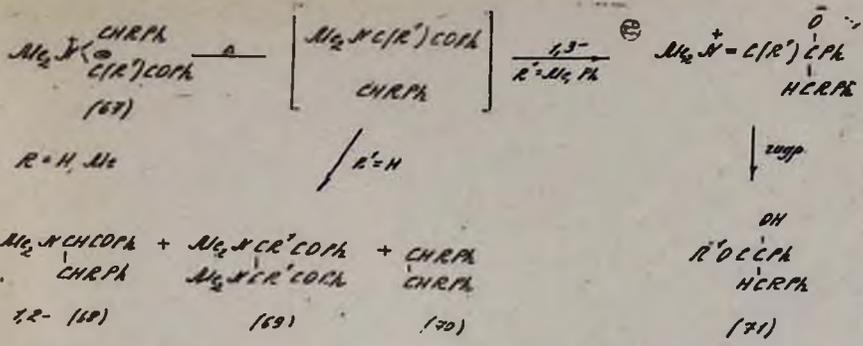


В тех же условиях основной реакцией илида (62) является 1,2-, а побочной—1,4-перегруппировка, приводящая к продуктам (65) и (66), соответственно.

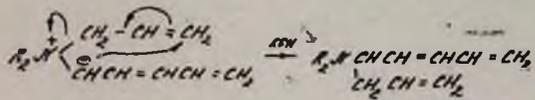


Такое различие авторы объясняют присутствием (или отсутствием) метильных заместителей в  $\gamma$ -положении аллильной группы, которые, по всей видимости, изменяют кислотность  $\alpha$ -метиленовых водородов аллильной системы в исходных солях и распределение зарядов в аллильных анионах (61) и (62).

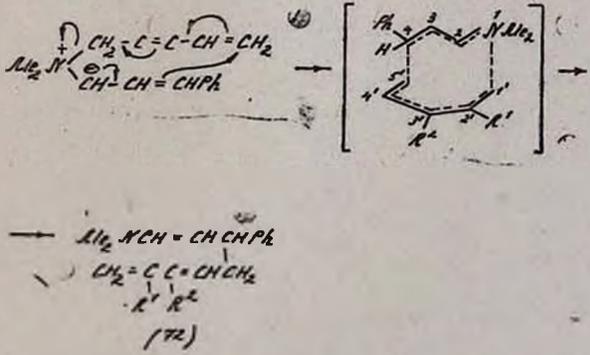
Термическая перегруппировка ацилстабилизированных аммониевых илидов (67,  $R^1 = \text{H}$ ) приводит к трем продуктам, получающимся в результате как внутри- (1,2-) (68), так и межмолекулярного радикального спаривания (69) и (70) [28, 74]. Введение же заместителя в С-2 положение диметиламинофенацильного фрагмента ( $R^1 = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) препятствует 1,2-спариванию, поэтому дополнительно образуется и продукт конкурирующей 1,3-перегруппировки (71) [75, 76].



Интересные данные были получены при изучении перегруппировки аммониевых солей, сочетающих аллильную и 2,4-пентадиенильную группу. Так, Бабаян с сотр. показали, что при смешении аллилпентадиениламмониевых солей с порошком гидроксида калия с последующим добавлением нескольких капель метанола образуются продукты стивенсовской перегруппировки илида, полученного за счет диенильного фрагмента [77].

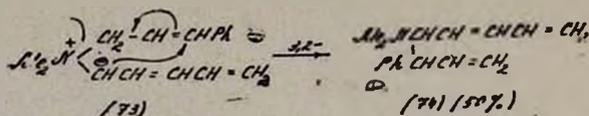


Оллис же при изучении перегруппировки аналогичной 3-фенилаллилпентадиениламмониевой соли под действием метилата натрия в ДМСО при комнатной температуре выделил соединение (72), которое, по мнению автора, образуется в результате анионной 5,4-сигма-тропной перегруппировки, проходящей через 9-центровое 10-электронное переходное состояние [78]. В этом случае ирид должен образоваться при отрыве протона от метиленовой группы аллильной системы, а пентадиенильная группа должна иметь *цис*-2,4-диенильный фрагмент, дающий лучшее орбитальное перекрывание в переходном состоянии.



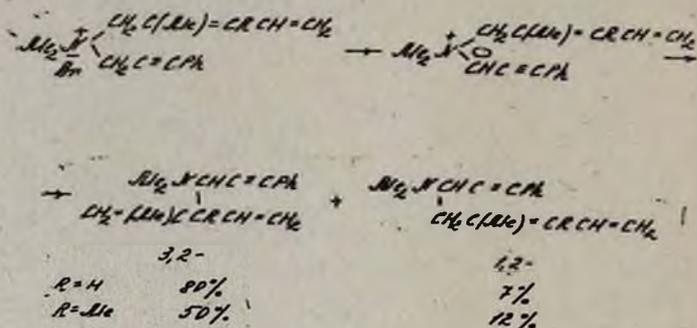
Интересно отметить, что при перегруппировке аммониевых солей, содержащих 2-метил- или 2,3-диметил-2,4-пентадиенильный фрагмент, основным продуктом реакции является продукт 5,4-перегруппировки [78]. В случае же незамещенной 2,4-пентадиенильной группы основ-

ным направлением реакции является 3,2-сигматропная перегруппировка илида (73). Предполагается, что при этом протоны метиленовой группы пентадиенильного фрагмента более кислые, илид (73) образуется легче и немедленно перегруппировывается в амин (74).



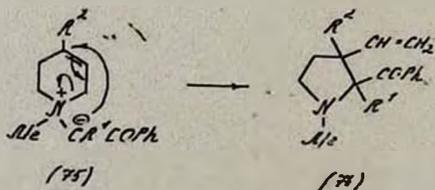
Метильные заместители, наоборот, уменьшают кислотность пентадиенильного фрагмента, поэтому протоны отрываются предпочтительно от аллильной группы.

Катализируемая основанием перегруппировка диметил(3-фенилпропин-2-ил) (2,4-пентадиенил) аммонийбромида дает в качестве основного продукта продукт 3,2-перегруппировки, и нет никаких следов продукта 5,4-перегруппировки [78].



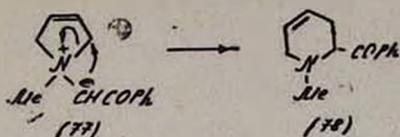
Во всех рассмотренных примерах катализируемая основанием перегруппировка аммониевых систем включает образование илида как промежуточного продукта, который обычно быстро перегруппировывается даже при низких температурах. В последнее время появился целый ряд сообщений о перегруппировках устойчивых аммониевых илидов.

Так, тетрагидропиридиниевые илиды (75) перегруппировываются в кипящем бензоле, давая соответствующие *цис*-2-бензоил-3-винилпирролидины (76), что соответствует механизму согласованной 3,2-перегруппировки [79].

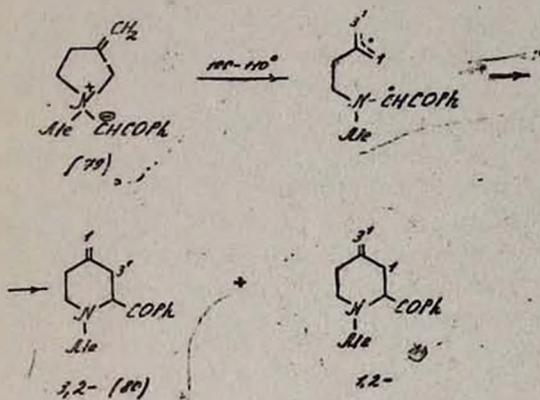


В свою очередь, пирролидиниевый илид (77) перегруппировывается в тех же условиях с образованием только производного тетрагидропиридина (78)—продукта 1,2-перегруппировки [79]; образованию

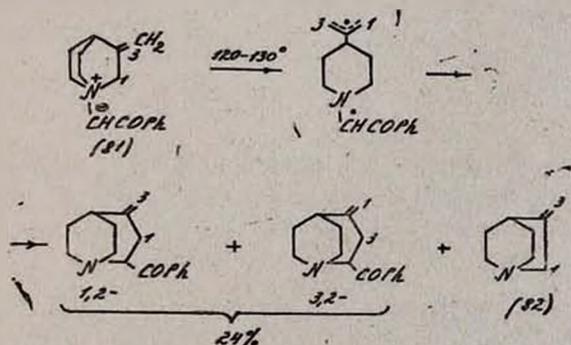
продукта 3,2-перегруппировки, очевидно, препятствует напряжению в требуемом [2.1.1] бициклическом переходном состоянии [45].



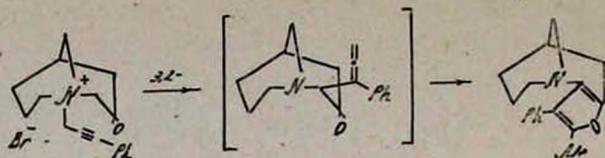
Устойчивый кристаллический ирид с экзометиленовой группой (79) перегруппировывается при нагревании, давая предпочтительно продукт 3,2-перегруппировки (80); авторы предлагают радикально-парный механизм реакции [46].



Бициклический ирид (81) при нагревании дает продукты 1,2- и 3,2-перегруппировок (67:33) с низким общим выходом (24%). Соотношение продуктов перегруппировки определялось методом меченых атомов по 3'[46]. Основным продуктом реакции является аминный продукт расщепления (82) (56%).

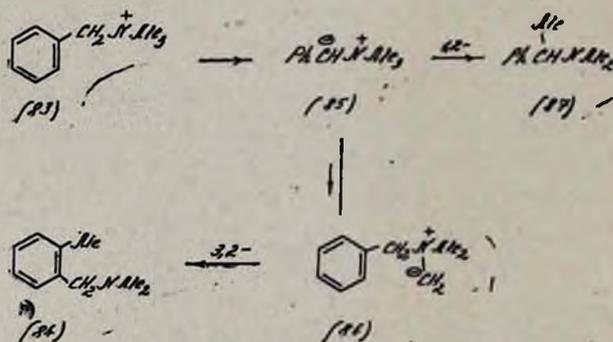


Перегруппировка бициклических пропиниламмониевых солей проходит через промежуточное алленообразование [30, 80]. Так, при обработке гидридом натрия в ДМСО при комнатной температуре азабицикло [3.3.1]нонановая система дает фурановое производное с количественным выходом.

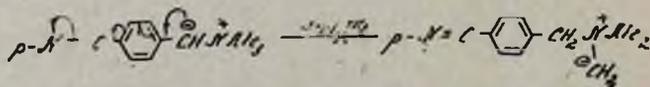


Особый интерес представляют аммониевые системы, в которых возможна конкуренция между перегруппировками Стивенса (1,2-) и Соммле (3,2-). В зависимости от структуры аммониевого комплекса и условий проведения реакции может преобладать то или иное направление [66]. Так, бензилтриметиламмониевая соль (83) как под действием амида натрия (калия) в жидком аммиаке при  $-33^\circ$  [81], так и при взаимодействии с метилсульфинилкарбанионом в ДМСО при  $15-65^\circ$  [82] образует продукт перегруппировки Соммле (84). Прекрасным доказательством существования бензилида (85) является обработка соли (83) амидом калия в жидком аммиаке при  $-80^\circ$  с последующим добавлением бензофенона [81].

Однако в апротонных растворителях при использовании в качестве основания органолитиевых реагентов превращение бензилида (85) в метилд (86) замедляется. Поэтому в результате реакции образуется и продукт перегруппировки Стивенса (87). Например, та же соль (83) реагирует с бутиллитием в гексане при  $25-30^\circ$ , давая 21—30% амина (87) и 35—45% амина (84), а с фениллитием—главным образом, образуя продукт (87) [82].

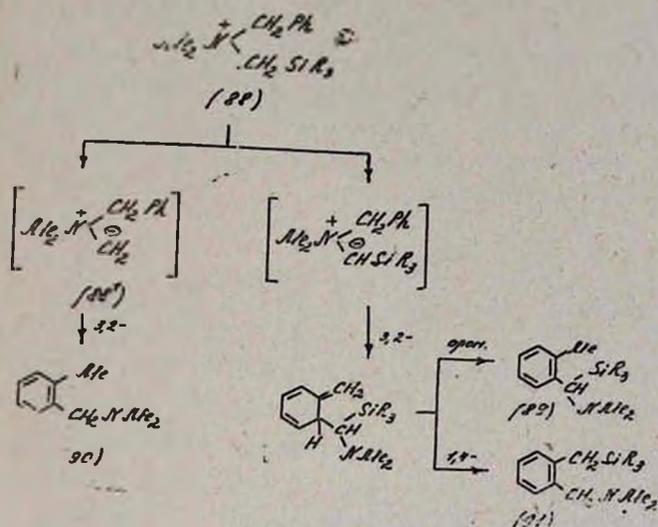


В то же время *p*-цианобензиламмониевая соль не перегруппировывается вообще. Предполагается, что бензилд так стабилизирован цианогруппой, что требуемый для перегруппировки метилд не образуется [3].

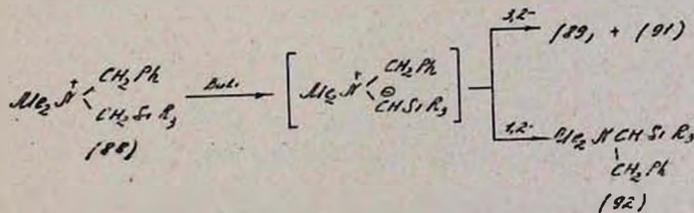


Сравнительно недавно опубликовано интересное сообщение японских авторов, в котором показано, что в зависимости от условий реакции бензилдиметил[(триорганосилил)метил]аммониевые соли (88) перегруппировываются по-разному [83]. Так, взаимодействие аммониевой соли (88) с амидом натрия в жидком аммиаке дает два про-

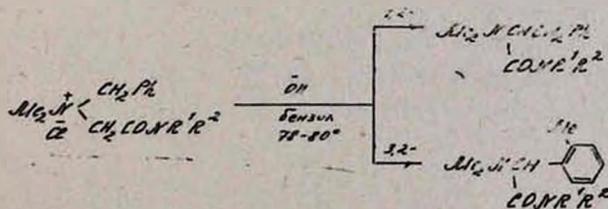
дукта перегруппировки Соммле [(89) и (90)]. Продукт (90), очевидно, образуется в результате 3,2-перегруппировки ильда (88'), полученного вследствие разрыва C—Si связи при атаке амиданиона на кремний.



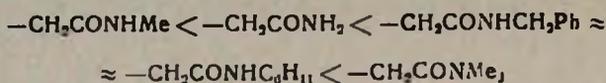
Когда же перегруппировка соли (88) проводится под действием бутиллития в ТГФ при 0°, бензиламин (90) не образуется вообще. Продуктами перегруппировки в этом случае являются амины (89), (91) и продукт перегруппировки Стивенса (92), соотношение которых зависит как от условий реакции, так и объема силильной группы: ароматизация (89) предпочтительнее при низких температурах, в свою очередь, повышение температуры и увеличение объема силильной группы способствуют образованию (91). По-видимому, объемная фенилзамещенная силильная группа препятствует и атаке ильдного аниона на бензольное кольцо, в результате чего происходит конкурирующая перегруппировка Стивенса с образованием продукта (92).



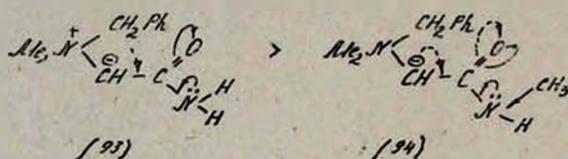
Интересные данные были получены при исследовании перегруппировки аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей амидометильную, моно- или диалкилзамещенную амидометильную группу [69, 70].



Оказалось, что доля продукта 1,2-перегруппировки в смеси увеличивается (7 → 65%) в ряду.

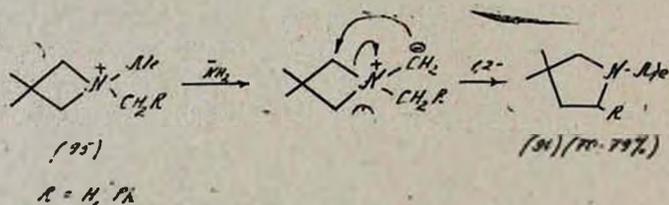


Как видно из приведенного ряда, соль с метилзамещенной амидометильной группой имеет большую склонность к 3,2-перегруппировке Соммле, чем ее незамещенный аналог, что можно связать с большей склонностью к перегруппировке аммониевого илида (93) по сравнению с илидом (94).

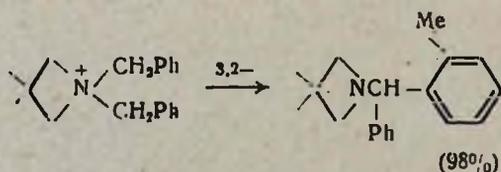


В свою очередь, известно, что более стабильные илиды при конкуренции перегруппировок Стивенса и Соммле подвергаются первой [84]. Дальнейшее же возрастание доли продукта перегруппировки Стивенса в смеси связано со стерическими затруднениями, вызываемыми заместителями у амидного атома азота.

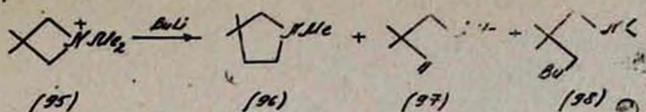
Заслуживает внимания перегруппировка гетероциклических аммониевых солей с маленькими кольцами. Так, азетидиновая соль (95) при обработке амидами щелочных металлов в жидком аммиаке дает в качестве основного продукт 1,2-перегруппировки (96), т. е. перегруппировка сопровождается расширением кольца [3].



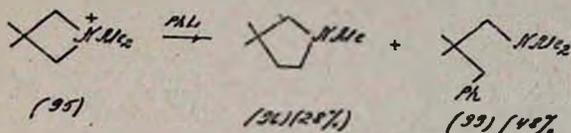
Аналогичная дибензильная соль в этих же условиях дает только продукт 3,2-перегруппировки Соммле без расширения кольца [3].



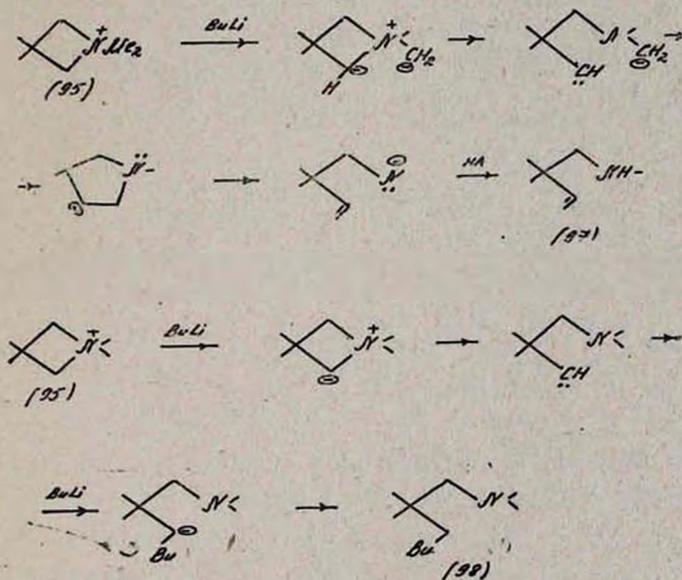
При взаимодействии же дибутильной соли с бутиллитием в диэтиловом эфире получается смесь изомеров (96—98) с общим выходом 80% и процентным соотношением 40 : 33 : 23, соответственно [85].



Когда используется менее основный, но более нуклеофильный реагент—фениллитий, азетидиновая соль (95) дает только пирролидин (96) и 1-диметиламино-2,2-диметил-3-фенилпропан (99) [85].



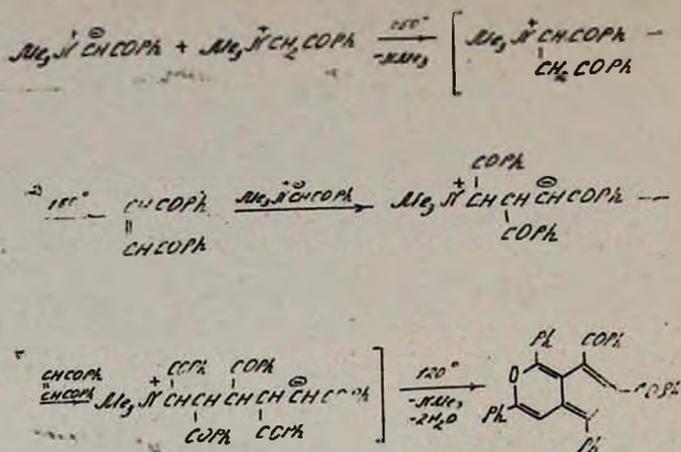
Авторы представляют образование 3,3-диметил-4-метиламино-1-бутена (97) и 1-диметиламино-2,2-диметилгептана (98) весьма оригинально. Механизм включает образование карбониевого илида, раскрытие кольца до карбенового карбаниона с последующими превращениями уже самого карбена.



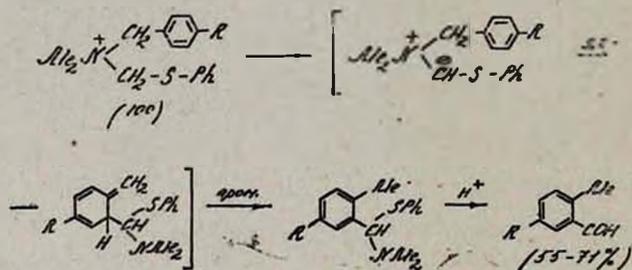
### 3. Применение аммониевых илидов

Рассмотренный материал показывает, как интересен и многообразен мир илидов. Поэтому реакции илидов и их перегруппировки привлекают все большее внимание исследователей различного профиля с целью синтеза новых соединений с ценной гаммой свойств.

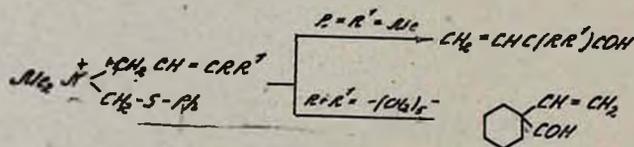
Так, полученный в результате термического разложения триметилфенациламмонийгидроксида 6,7-добензоил-1,3,5-трифенилциклопента[с]пиран является первым примером таких гетероатомных систем [86].



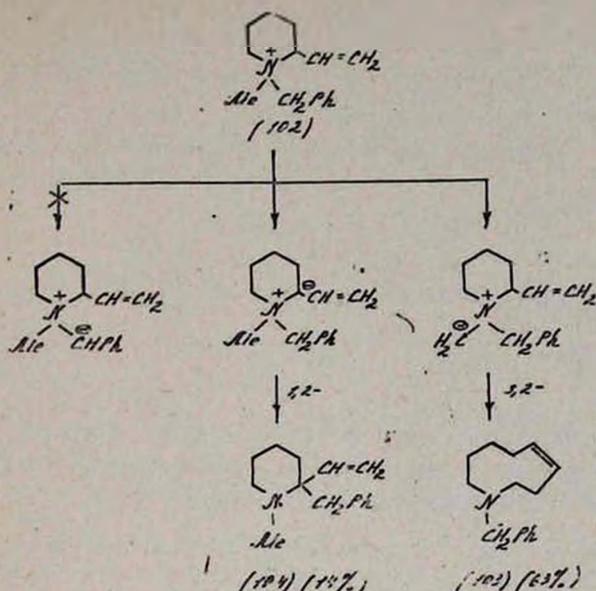
Михелот с сотр. предложили оригинальный метод получения ароматических альдегидов 3,2-сигматропной перегруппировкой бензиламмониевых солей (100). Так, при взаимодействии трет-бутилата калия в ТГФ (или ДМФА) с солью (100) образуется аммониевый илид (101), отрицательный заряд которого близок к атому серы. Этот илид быстро перегруппировывается в аминотиокеталь, гидролиз которого в кислой среде приводит к альдегиду [87].



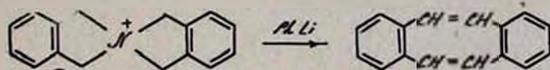
В свою очередь, перегруппировка аналогичных алиламмониевых солей приводит к β,γ-ненасыщенным альдегидам.



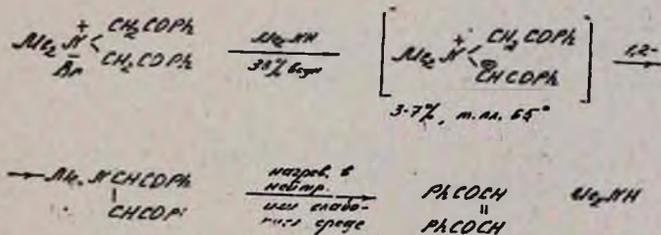
Приемлемым методом синтеза 8-, 9-, 10 и 12-членных макрогетероциклов является расширение кольца N-гетероциклов 3,2-сигматропной перегруппировкой соответствующих четвертичных аммониевых солей [88, 89]. Так, при обработке соли (102) ди(изо-пропил)амидом лития в ТГФ при  $-20^\circ$  в токе азота образуется 9-членный гетероцикл (103) вместе с небольшим количеством его изомера (104) (14%). Удивительно отсутствие продукта, который должен бы образоваться при перегруппировке бензилида [89].



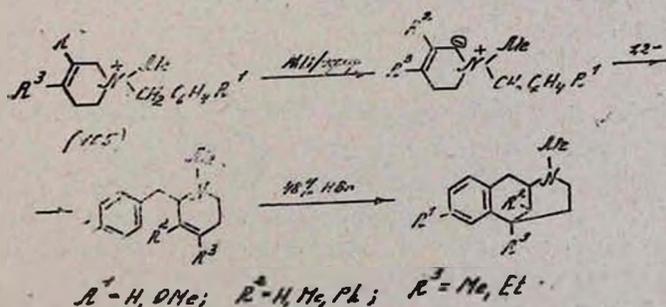
Сочетая перегруппировку Стивенса и расщепление по Гофману, Физер и сотр. получили 1,2,5,6-добензоциклооктатетраен—один из представителей циклополиеновых систем [90]. В литературе достигнуто много примеров получения подобных соединений [91, 92].



Хефф и Кронке использовали стивенсовскую перегруппировку в синтезе дибензоилэтиленов [93]; при этом им удалось выделить в небольших количествах промежуточный ирид.



Синтез анальгетиков, родственных морфину, был осуществлен на базе тетрагидропиридиниевых солей (105) [94].





В последние годы очень интенсивно развиваются работы по изучению перегруппировки Стивенса аммониевых систем, проводимые под руководством акад. А. Т. Бабаян. В результате разработан ряд удобных методов синтеза эфиров непредельных  $\alpha$ -диалкиламиномонокрикодионовых кислот, кетонов, нитрилов, производных малоновой и N,N-диалкиласпарагиновой кислот, циклопентена, циклопентенона, нафталина и др. [33, 99—105].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

49. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Туманян Л. Р. — ДАН АрмССР, 1963, т. 36, № 2, с. 95.
50. Бабаян А. Т., Винник М. И., Почикян А. Х., Чобанян П. С. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 2, с. 295.
51. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
52. Wittig G., Polster R. — Ann. Chlm., 1956, B. 599, S. 13.
53. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О. — ДАН АрмССР, 1971, т. 52, № 5, с. 281.
54. Атомян А. В., Чуркина Н. П., Кислина И. С., Винник М. И., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 398.
55. Атомян А. В., Чухаджян Э. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 34, № 10, с. 639.
56. Stevens T. S., Greigton E. M., Gordon A. B., Nicol M. M. — J. Chem. Soc., 1928 p. 3193.
57. Sommelet M. — Comp. Rend., 1937, v. 205, p. 56.
58. Jemison R. W., Ollis W. D., Sutherland J., Tannock J. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1462.
59. Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1477.
60. Elkik E. — Bull. Soc. Chem. France, 1969, № 3, p. 903.
61. Hill R. K., Khatri H. N. — Tetrah. Lett., 1978, № 45, p. 4337.
62. Бабаян А. Т., Инджикян М. И. — Tetrah., 1964, v. 20, № 8, p. 1371.
63. Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. II, с. 2442.
64. Клецкий М. Е., Минкин В. И., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 10, с. 2045.
65. Rautenstrauch V. — Helv. Chlm. Acta, 1972, v. 55, Fasc. 6, s. 2233.
66. Wittig G. — Bull. Soc. Chlm. France, 1971, № 5, p. 1921.
67. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Абрамян И. А. — ДАН АрмССР, 1969, т. 48, № 1, с. 54.
68. Авт. свид. 281474. (1969), СССР/Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Абрамян И. А., Бабаян А. Т. — Бюлл. изобр., 1970, № 29.
69. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 581.
70. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.
71. Iwai J., Hirzoka T. — Chlm. Pharmac. Bull., 1963, v. 11, № 5, p. 638.
72. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О. — ДАН АрмССР, 1971, т. 52, № 5, с. 281.
73. Jemison R. W., Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1450.
74. Chantrapromma K., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1978, № 15, p. 670.
75. Chantrapromma K., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1983, p. 1049.
76. Chantrapromma K., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Comm., 1978, № 15, p. 672.

77. Тагмазян К. Ц., Карапетян Л. П., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1974, т. 10, вып. 4, с. 740.
78. Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. O.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1930, p. 2033.
79. Mogeswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O.—J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, № 18, p. 656.
80. Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtraranonh Y.—J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, № 18, p. 657.
81. Putterbaugh W. H., Hauser Ch. R.—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 6, p. 1105.
82. Klein K. P., Hauser Ch. R.—J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 12, p. 4276.
83. Sato Y., Yagi Y., Koto M.—J. Org. Chem., 1960, v. 45, № 4, p. 613.
84. Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1985, т. 21, вып. 1, с. 56.
85. Wills M., Wills J., Collen L., Butler B., Porter J.—J. Org. Chem., 1980, v. 45, № 12, p. 2439.
86. Harley-Mason J., Harrison Ch. P.—J. Chem. Soc., 1963, p. 4872.
87. Michelot D., Lerne R., Huynh C., Jyulla S.—Bull. Soc. Chem. France, 1976, № 9—10, p. 1482.
88. Vedejs E., Hagen J. P., Rcach B. L., Spear K. L.—J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 6, p. 1185.
89. Vedejs E., Arco M., Rowell D., Renda J., Slinger S. P.—J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 25, p. 4831.
90. Fieser L. F., Pechet M. M.—J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 12, p. 2577.
91. Wittig G., Mangold R., Telletschin G.—Lieb. Ann., 1948, B. 560, s. 112, 116.
92. Wittig G., Koenig G., Clauss K.—Lieb. Ann., 1955, B. 593, s. 127.
93. Heffe W., Kröhnke F.—Ber., 1956, B. 89, № 3, s. 822.
94. Fry E. H., May E. L.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 7, p. 2592.
95. Разина Т. Л., Кочарян С. Т., Марукян Т. Х., Галоян А. А., Бабалян А. Т.—Хим. фарм. ж., 1983, № 8, с. 916.
96. Заявка Франции 2451913 (1980). Ropissci R., Gillet C.—РЖХ, 1982, 2 09 П.
97. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабалян А. Т., Закс А. С., Капитоненко Т. А.—Хим.-фарм. ж., 1987, № 8, с. 953.
98. Вартанян В. С., Разина Т. Л., Гукасян М. М., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 284.
99. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М.—ДАН АрмССР, 1974, т. 58, № 2, с. 100.
100. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 416.
101. Восканян В. С., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 327.
102. Авт. свид. 732249 (1979), СССР/Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабалян А. Т.—Бюлл. изобр., 1980, № 17.
103. Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Паносян Г. А., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1983, т. 19, вып. 2, с. 332.
104. Карапетян В. Е., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1985, т. 21, вып. 1, с. 52.
105. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 456.

## ОБРАЗОВАНИЕ 2-ПРОПИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-ПРОПИНИЛБРОМИДОВ СО ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ В МЕЖФАЗНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ПОТАША

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

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

Поступило 14 IV 1989

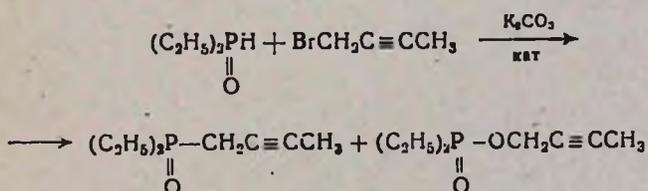
Найдено, что в условиях межфазного катализа в присутствии поташа вторичные фосфиноксиды образуют с 2-пропинилбромидами не продукты Р-алкилирования, как это имело место в случае аллилгалогенидов, а 2-пропиловые эфиры фосфиновых кислот. Предложен механизм реакции, включающий в себя пропаргилирование поташа с последующими декарбоксилированием и атаккой образовавшегося алколят-аниона по атому фосфора, сопровождающийся отщеплением гидрид-иона.

Библ. ссылок 1.

Ранее нами было сообщено о том, что 2-пропинилбромид, в отличие от хлористого аналога, дает с диэтилфосфинистой кислотой в межфазных условиях в присутствии поташа в качестве основного продукта реакции 2-пропилиловый эфир диэтилфосфиновой кислоты (67%). В качестве минорного продукта при этом был выделен диэтил-1-пропинилфосфиноксид, образующийся в результате двойной прототропной изомеризации продукта Р-алкилирования—диэтил-2-пропинилфосфиноксида (23%) [1].

Дальнейшие исследования показали, что аналогичное протекание реакции имеет место при переходе к 2-бутинил-, 3-фенил-2-пропинил-, 4-пентен-2-инил- и 4-метил-4-пентен-2-инил-бромидам.

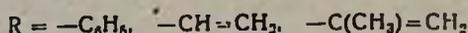
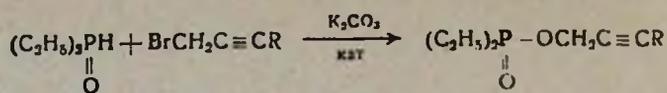
Взаимодействие диэтилфосфинистой кислоты с 2-бутинилбромидом в вышеописанных условиях привело к образованию смеси диэтил-2-бутинилфосфиноксида и 2-бутинилового эфира диэтилфосфиновой кислоты с общим выходом 88,6% в соотношении 3:2 (по ГЖХ).



Отсутствие в продуктах реакции изомерного α-ацетиленового фосфиноксида, получающегося в аналогичной реакции с 2-пропинилбромидом, объясняется, по-видимому, стабилизирующим влиянием γ-метильного заместителя на β-ацетиленовый изомер.

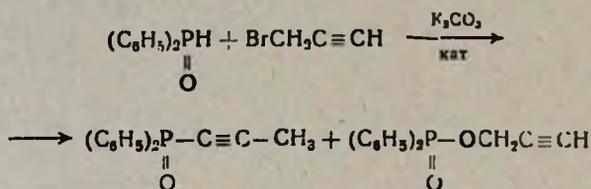
В отличие от 2-пропинил- и 2-бутинилбромидов в случае 3-фенил-2-пропинил-, 4-пентен-2-инил- и 4-метил-4-пентен-2-инилбромидов

эфир фосфиновой кислоты становится единственным продуктом реакции, получающимся с выходами 91, 74 и 68%, соответственно.



Сходные результаты были получены при переходе к дифенилфосфинистой кислоте.

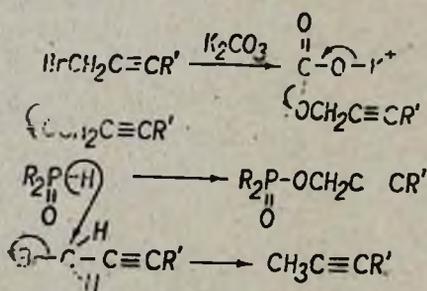
В результате ее реагирования с 2-пропинилбромидом были получены дифенил-1-пропинилфосфиноксид и 2-пропиниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты с общим выходом 96% в соотношении 1:3, соответственно.



В случае 3-фенил-2-пропинил-, 4-пентен-2-инил- и 4-метил-4-пентен-2-инилбромидов здесь также эфиры фосфиновых кислот оказались единственными продуктами реакции.

Проведенные исследования показали, что замена поташа едким кали полностью исключает эфиробразование и что исключение доступа воздуха (использование инертной атмосферы) не оказывает какого-либо влияния на ход реакции.

Для найденной реакции включения кислорода по P—C связи нами предложена схема, включающая в себя первоначальное алкилирование поташа с последующими декарбоксилированием и атакой образовавшегося алколят-аниона по атому фосфора, сопровождающейся отщеплением гидрид-иона.



В соответствии с приведенной схемой из продуктов реакции диэтилфосфиноксида с 2-пропинилбромидом выделены метилацетилен и двуокись углерода с выходами, соответствующими выходу 2-пропинилового эфира диэтилфосфиновой кислоты.

## Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в растворе  $\text{CCl}_4$  при 35°. Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$  относительно внутреннего стандарта ТМС. ИК спектры записаны на спектрометре «UR-20».

Индивидуальность полученных соединений определяли с помощью ГЖХ на приборе «ЦВЕТ-100 М» с ДИП. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 1 и 2 м, диаметром 3 мм, наполнитель 5% OV-17 3% SP-2100 на «CHROMATON N-SUPER». Скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Температура разделения 120—200°.

*Взаимодействие диэтилфосфинистой кислоты с 2-пропинилбромидом в условиях МФК.* К смеси 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г ТЭБА в 10 мл бензола добавляют 3,57 г (0,03 моля) 2-пропинилбромида. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин прибавляют по каплям 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 5 мл бензола. Выделившийся газ собирают над водой. Перемешивание продолжают в течение 1,5 ч при той же температуре. После обычной обработки получают 3,14 г (81,1%) смеси пропин-2-илового эфира диэтилфосфиновой кислоты (65%) и диэтил-1-пропинилфосфиноксида (16,1%) в соотношении 4:1 (по данным спектров ПМР и ГЖХ), перегнавшейся при 80—92° (1 мм рт. ст.) [1].

На основании данных ГЖХ установлено, что выделившийся в процессе реакции газ объемом 665 мл состоит из 52,8% (350 мл, 0,016 моля) метилацетилена и 47,2% (315 мл, 0,014 моля) углекислого газа.

*Взаимодействие диэтилфосфинистой кислоты с 2-бутинилбромидом в условиях МФК.* Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 7 мл бензола, 4 г (0,03 моля) 2-бутинилбромида и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 5 мл бензола получено 3,5 г (88,6%) смеси диэтил-2-бутинилфосфиноксида и 2-бутинилового эфира диэтилфосфиновой кислоты в соотношении 3:2 (по ГЖХ), перегнавшейся при 86—105°/1 мм. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2240 (дизам. тр. связь), 1205 (P=O), 1180 (P—O—C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 0,75÷2,00 м (10H, P—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> и 3H, ≡CCH<sub>3</sub>), 2,55 д. к. (2H, PCH<sub>2</sub>, J<sub>PH</sub> 17,0, J<sub>HH</sub> 2,6 Гц), 4,75 д. к. (2H, POCH<sub>2</sub>, J<sub>PH</sub> 10,0, J<sub>HH</sub> 3,3 Гц).

*3-Фенил-2-пропилиловый эфир диэтилфосфиновой кислоты.* Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 5,85 г (0,03 моля) 3-фенил-2-пропинилбромида и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 3 мл бензола получено 5,4 г (91,5%) вещества с т. кип. 158—160°/1 мм рт. ст. 1,5590. Найдено, %: С 65,87; Н 7,32; Р 12,79.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 66,09; Н 7,25; Р 13,12. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2230, 2250 (дизам. тр. связь), 1590 (C=Cаром.), 1205 (P=O). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 0,8÷2,0 м (10H, P—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,77 д (2H, P—O—CH<sub>2</sub>, J<sub>PH</sub> 9,5 Гц), 7,27 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*4-Пентен-2-иниловый эфир диэтилфосфиновой кислоты.* Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 4,35 г (0,03 моля) 4-пентен-2-инилбромид и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 3 мл бензола получено 3,45 г (74%) вещества с т. кип. 104—105°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4880. Найдено, %: С 58,02; Н 8,10; Р 16,28.  $C_9H_{15}O_2P$ . Вычислено, %: С 58,05; Н 8,12; Р 16,63. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3095 ( $=CH_2$ ), 2164, 2220 (дизам. тр. связь), 1605 (дв. связь), 1200 ( $P=O$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 0,8 ÷ 2,0 м (10Н,  $P-CH_2CH_3$ ), 4,61 д (2Н,  $POCH_2C\equiv$ ,  $J_{PH}$  9,6 Гц), 5,4 ÷ 6,0 м (3Н,  $CH=CH_2$ ).

*4-Метил-4-пентен-2-иниловый эфир диэтилфосфиновой кислоты.* Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 4,77 г (0,03 моля) 4-метил-4-пентен-2-инилбромид и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 3 мл бензола получено 3,4 г (68%) вещества с т. кип. 120—121°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4960. Найдено, %: С 59,85; Н 8,54; Р 15,21.  $C_{10}H_{17}O_2P$ . Вычислено, %: С 59,99; Н 8,56; Р 15,47. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3105 ( $=CH_2$ ), 2220 (дизам. тр. связь), 1616 (дв. связь), 1205 ( $P=O$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 0,8 ÷ 2,0 м (10Н,  $P-CH_2CH_3$ ), 1,88 т (3Н,  $=C-CH_3$ ,  $J_{HH}$  1 Гц), 4,69 д (2Н,  $P-OCH_2C\equiv$ ,  $J_{PH}$  10,2 Гц), 5,26 уш. (2Н,  $=CH_2$ ).

*Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 2-пропинилбромидом.* К смеси 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола добавляют 1,79 г (0,015 моля) 2-пропинилбромид. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 2,02 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же температуре. По завершении реакции реакционную смесь фильтруют, осадок промывают бензолом (2×5 мл). Растворитель и галогенид удаляют в вакууме водоструйного насоса, остаток экстрагируют эфиром и после сушки эфир удаляют. Получено 2,42 г (96%) смеси дифенил-1-пропинилфосфиноксида и 2-пропинилового эфира дифенилфосфиновой кислоты в соотношении 1:3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3280 ( $\equiv C-N$ ), 3040 ( $=C-N$  аром.), 2190 ( $\alpha, \beta$  тр. связь), 2105 ( $P=O$ ), 1120 ( $P-O-C$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 2,60 т (1Н,  $\equiv CH$ ,  $J_{HH}$  2,6 Гц), 4,69 д.д. (2Н,  $POCH_2$ ,  $J_{PH}$  8,0,  $J_{HH}$  2,6 Гц), 2,0 д (3Н,  $CH_3$ ,  $J_{PH}$  4,0 Гц), 7,2 ÷ 7,9 уш. м (10Н,  $C_6H_5$ ).

*3-Фенил-2-пропиниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты.* Аналогично предыдущему из 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола, 2,93 г 3-фенил-2-пропинилбромид и 2,02 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола получено 2,9 г (87%) вещества в виде сиропа желтоватого цвета.  $R_f$  0,80 (гептан:вода:уксусная кислота:изобутиловый спирт—1:1:2:5). Найдено, %: С 75,70; Н 3,2; Р 9,02.  $C_{21}H_{17}O_2P$ . Вычислено, %: С 75,90; Н 5,16; Р 9,32. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3050, 3070 ( $=C-N$  аром.), 2230, 2215 (дизам. тр. связь), 1580 ( $C=C$  аром. кольцо), 1220 ( $P=O$ ), 1120 ( $P-O-C$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,84 д (2Н,  $POCH_2$ ,  $J_{PH}$  8,6 Гц), 7,17 уш (5Н,  $C\equiv C-C_6H_5$ ), 7,3 ÷ 8,0 уш (10Н,  $C_6H_5$ ).

4-Пентен-2-иниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола, 2,18 г (0,015 моля) 4-пентен-2-инилбромиды и 2,02 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола получили 2,5 г (88,7%) вещества в виде густого сиропа желтоватого цвета.  $R_f$  0,86 (гептан:вода:уксусная кислота:изобутиловый спирт—1:1:2:5). Найдено, %: С 72,14; Н 3,45; Р 10,58.  $C_{17}H_{15}O_2P$ . Вычислено, %: С 72,33; Н 5,36; Р 10,79. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3050 (=C—H аром. кольцо), 3100 (=CH<sub>2</sub>), 2235 (дизам. тр. связь), 1620 (дв. связь), 1590 (C=C аром.), 1180 (P=O), 1120 (P—O—C). Спектр, ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,72 д (2H, POCH<sub>2</sub>C≡,  $J_{PH}$  8,6 Гц), 5,3÷5,8 м (3H, —CH=CH<sub>2</sub>), 7,2 ÷ 8,0 уш. м (10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

4-Метил-4-пентен-2-иниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола, 2,39 г (0,015 моля) 4-метил-4-пентен-2-инилбромиды и 2,02 г дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола получено 2,7 г (91,2%) вещества в виде густого сиропа желтого цвета.  $R_f$  0,72 (гептан:вода:уксусная кислота:изобутиловый спирт—1:1:2:5). Найдено, %: С 72,85; Н 5,8; Р 10,18.  $C_{18}H_{17}O_2P$ . Вычислено, %: С 72,96; Н 5,78; Р 10,45. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3080, 3015 (=CH<sub>2</sub>) 3065 (=C—H аром.), 2235 (дизам. тр. связь), 1595 (C=C аром. кольцо), 1220 (P=O), 1130 (P—O—C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,67 д (3H, =CCH<sub>3</sub>,  $J_{HH}$  1,2 Гц), 4,80 д (2H, P—OCH<sub>2</sub>  $J_{PH}$  10,0 Гц), 5,22 к (2H, =CH<sub>2</sub>), 7,4÷8,1 м (10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

ՖՈՍՖԻՆԱՅԻՆ ԹՔՈՒՆԵՐԻ 2-ՊՐՈՊԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ  
 ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ 2-ՊՐՈՊԻՆԻԼՐՈՄԻԴՆԵՐԻ  
 ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՄԻՋՖԱԶ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ  
 ՊՈՏԱՇԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Թ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երկրորդային ֆոսֆինօքսիդները միջֆազ կատալիզի պայմաններում պոտաշի ներկայությամբ 2-պրոպինիլբրոմիդների հետ առաջացնում են ֆոսֆինային թթուների 2-պրոպինիլային եթերներ: Քննարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE FORMATION OF 2-PROPYNIC ETHERS OF PHOSPHINIC ACIDS BY INTERACTION OF 2-PROPYNIL BROMIDES WITH SECONDARY PHOSPHINOXIDES IN INTERFASE CATALYSIS CONDITIONS IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

R. H. KHACHATRIAN, S. A. HOVSEPIAN, H. A. PANOSSIAN  
 and M. H. INJIKIAN

It was found that the secondary phosphin oxides form with 2-propynylhalides in interphase catalysis conditions in the presence of potassium carbonate 2-propynic ethers of phosphinic acids. The mechanism of reaction is discussed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян С. А., Гюламирян Ш. Г., Хачатрян Р. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1989, т. 59, с. 480.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 54—58 (1991 г.)*

УДК 547.415+661.185.23

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### ХIV. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕ- ТИЛ(5-МЕТИЛ-2,4-ГЕКСАДИЕНИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. Б. САРГСЯН,  
Дж. Д. ГРИГОРЯН и Л. Г. ГРИГОРЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 28 II 1990

Взаимодействием 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты синтезированы хлористые соли алкилоксикарбонилметилдиметил(5-метил-2,4-гексадиенил)аммония, представляющие интерес в качестве поверхностно-активных мономеров. Изучены некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных соединений. Показано, что они являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами и установлена их бактерицидная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

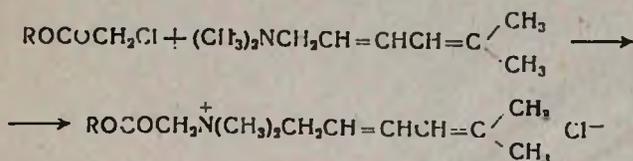
Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Практический интерес к поверхностно-активным четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС) обусловлен комплексом полезных свойств, проявляемых ими в зависимости от химического строения. В частности, нами установлена антимикробная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС, синтезированных на основе сопряженных 1,3-диенов [1—3]. Было показано, что изученные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) и изменение величины поверхностной активности находится в зависимости от химического строения ЧАС [4, 5].

Весьма перспективным направлением для решения целого ряда проблем теоретической и практической химии, биологии, медицины является синтез поверхностно-активных мономеров (ПАМ) с различной активностью полимеризующейся группы [6]. Учитывая эффективность ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС в качестве антимикробных средств, ингибиторов коррозии металлов, эмульгаторов и с целью получения новых ПАМ, обладающих бактерицидными и ингибиторными свойствами, в настоящей работе описан синтез ЧАС, содержащих наряду с обеспечивающим поверхностную активность гидрофобным радикалом 5-метил-2,4-гексадиенильную группу, и изучены их некоторые коллоидно-химические свойства.

Известно, что 1-хлор-5-метил-2,4-гексадиен [7, 8] гладко реагирует с диметиламином, образуя с высокой регио- и стереоселективностью продукты нормального замещения [9].

Взаимодействием эквимолекулярных количеств 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты при комнатной температуре синтезированы соответствующие ЧАС I—VI (табл.).



I. R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, II. R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, III. R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, IV. R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, V. R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, VI. R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Синтезированные соли представляют собой растворимые в воде воскообразные гигроскопичные вещества. Строение ЧАС подтверждено ИК и ПМР спектрами.

Таблица

Константы и некоторые коллоидные характеристики синтезированных соединений формулы [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHCH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOR]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

Соединение	R	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ККМ · 10 <sup>3</sup> , кмоль/л <sup>3</sup>	σ <sub>ККМ</sub> · 10 <sup>3</sup> , н/м	G <sub>1</sub> , нм <sup>2</sup> /кмоль
			N	Cl <sup>-</sup>	N	Cl <sup>-</sup>			
I	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	71	4,72	10,97	4,41	11,15			
II	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	66	4,34	10,35	4,22	10,68	4,66	32,5	8,3
III	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	65	4,04	10,25	4,05	10,25	3,23	32,0	12,1
IV	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	71	3,95	9,64	3,89	9,85	1,94	31,5	20,4
V	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	64	3,63	9,46	3,75	9,48	0,92	31,0	43,5
VI	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	79	3,65	9,03	3,48	8,82	0,18	29,5	225,0

Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [10] при температуре 30 ± 0,1°. Исследования показали, что изученные ЧАС значительно снижают поверхностное натяжение (σ) на границе раздела фаз водный раствор/воздух (рис.). Из зависимости σ = f(lnC) определяли критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), а по формуле (1) рассчитывали поверхностную активность (G):

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (1)$$

где σ<sub>0</sub> — поверхностное натяжение в отсутствие ЧАС, σ<sub>ККМ</sub> — поверхностное натяжение при ККМ, значения которых приведены в таблице.

Из данных таблицы и рисунка следует, что с увеличением числа углеродных атомов (n) в алкильном радикале молекул ЧАС, как и следовало ожидать, σ, G и ККМ уменьшаются. Для гомологических рядов ПАВ связь между G и n устанавливается правилом Дюкло-

Траубе, согласно которому,  $G$  возрастает приблизительно в 3,2 раз при удлинении углеводородной цепи на одну метиленовую группу. Однако данные, приведенные в таблице, показывают, что полученная зависимость не подчиняется этому правилу. Зависимость между ККМ и  $n$  выражается уравнением (2), характерным для мицеллообразующих ПАВ [10].

$$\lg \text{ККМ} = A - Bn \quad (2)$$

Таким образом, синтезированные ЧАС являются мицеллообразующими ПАВ.

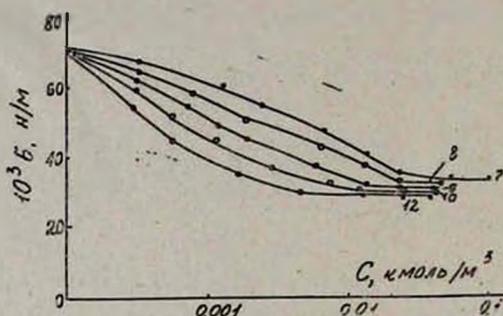


Рис. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ЧАС. Номера кривых соответствуют числу углеродных атомов в алкильном радикале соединений.

В результате проведенных исследований по изучению бактерицидных свойств синтезированных ЧАС установлена их эффективность в отношении кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906).

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60». Растворитель—дейтерохлороформ, внутренний стандарт—тетраметилсилан. Исходный 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиен синтезирован согласно [9].

Гексилосикарбонилметилдиметил(5-метил-2,4-гексадиенил)аммоний хлорид. Смесь 2,8 г (0,02 моля) 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена и 3,6 г (0,02 моля) гексилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение 3—4 суток. Образовавшуюся соль промывают абс. эфиром, фильтруют и высушивают в эксикаторе. Получено 4,5 г (71%) соединения I (табл.).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ ), 1655, 1620 ( $\text{C}=\text{C}$  сопряж.) ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 0,8—1,8 [1H, м,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ ]; 1,9 [6H, уш. с,  $(\text{CH}_3)_2$ ]; 3,62 [6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 4,23 (2H, т,  $\text{OCH}_2$ ); 4,7 (2H, д,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ );

4,8 (2H, с,  $\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ ); 5,3—6,1 (2H, м,  $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$  и  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ); 6,95 (1H, д. д.  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ). Аналогично получены соединения II—VI (табл.).

ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՉՀԱԳԵՑԱԾ  
ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIV. ԱԿԻԼՕՔՍԻԿԱՐՈՆԻԼՄԵԹԻԼԴԻՄԵԹԻԼ (5-ՄԵԹԻԼ-2,4-ՀԵՔՍԱԴԻԵՆԻԼ)  
ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,  
Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

1-N,N-Դիմեթիլամինո-5-մեթիլ-2,4-հեքսադիենի և մոնոքլորքացախա-  
թթվի ալկիլիթերների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են ալկիլօքսիկարբո-  
նիլմեթիլդիմեթիլ (5-մեթիլ-2,4-հեքսադիենիլ)ամոնիումի քլորիդներ, որոնք  
հետաքրքրույուն են ներկայացնում որպես մակերեսային ակտիվ մոնոմեր-  
ներ, Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների որոշ կոլոիդ-քիմիա-  
կան հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ նրանք հանդիսանում են միցելագոյացնող մակերե-  
սային ակտիվ նյութեր և հաստատված է նրանց բակտերիցիդ ակտիվու-  
նը գրամդրական և գրամբացասական միկրոօրգանիզմների նկատմամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED  
SURFACE—ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS  
XIV. ALKYL OXYCARBONYLMETHYLDIMETHYL(5-METHYL-2,4-HEXADIENYL)-  
AMMONIUM CHLORIDES

A. V. BABAKHANIYAN, R. S. HARUTYUNIAN, H. B. SARGSIYAN,  
J. D. GRIGORIAN and L. G. GRIGORIAN

By the reaction of 1-N,N-dimethylamino-5-methyl-2,4-hexadiene  
with alkyl monochloroacetates alkyl oxycarbonylmethyl-dimethyl(5-methyl-  
2,4-hexadienyl)ammonium chlorides have been obtained, the latter are  
the matter of interest as the surface-active monomers. Some chemical  
and colloidal properties of the synthesised compounds have been inves-  
tigated. It has been shown their micell-originating properties as well as  
their bactericidic activity in respect of both grampositive and gramne-  
gative microorganisms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян Ж. Р., Соколова Н. Ф., Аюкян Г. С., Бабаханян А. В. — Актуальные вопросы краевой инфекционной патологии. Ереван, 1988, в. 8, с. 21.
2. Бабалян Ж. Р., Бабаханян А. В. — Тезисы докл. 3-й Республик. конф. аспирантов АрмССР. Ереван, 1989, ч. 2, с. 19.
3. Бабаханян А. В., Бабалян Ж. Р., Аюкян Г. С. — Биол. ж., Армении, 1987, т. 40, № 4, с. 328.
4. Арутюнян Р. С., Бабаханян А. В., Пирумян Г. П., Бабалян В. О. — Колл. ж., 1988, т. 50, № 5, с. 979.
5. Бабаханян А. В., Кауас Х., Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. — Тезисы докладов семинара-совещания «Потребители-производители органических реактивов». Ереван, 1989, с. 28.
6. Егоров В. В., Зубов В. П. — Усп. хим., 1987, т. 56, в. 12, с. 2076.
7. Назаров И. Н., Фишер Л. Б. — Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 3, с. 311.
8. Bates E. B., Jones E. R. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1951, p. 1854.
9. Паносян Г. А., Саргсян А. Б., Григорян Л. Г., Вардапетян С. К., Бадалян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 111.
10. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймана, М., Высшая школа, 1972, с. 115, 126.

## УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Вестники государственных университетов, например, Ленинградского	Вест. ЛГУ
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Мен- делеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОРХ
Журнал прикладной спектроскопии	ЖПС
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО, ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химическая	Изв. АН АрмССР, сер. хим.
Известия вузов, серия химия и химическая технология	Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.
Каучук и резина	Каучук и резина
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехимия
Оптика и спектроскопия	Опт. и спектр.
Пластические массы	Пласт. массы
Промышленность Армении	Пром. Армении
Промышленность неорганической химии	Пром. неорг. хим.
Промышленность органической химии	Пром. орг. хим.
Реакционная способность органических соединений	Реакц. способн. орг. соед.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Успехи химии	Усп. хим.

Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского  
Фармакология и токсикология  
Химико-фармацевтический журнал  
Химическая промышленность  
Химия гетероциклических соединений  
Химия природных соединений  
Химия в сельском хозяйстве  
Экспериментальная и клиническая медицина АН АрмССР  
Электрохимия

Accounts of chemical Research  
Acta Chemica Scandinavica  
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

Acta Crystallographica  
Analitica Chimica Acta  
Analytical Chemistry  
Angewandte Chemie  
Angewandte Chemie, International Edition  
Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)  
Annales de chimie (Paris)  
Annali di chimica (Rome)  
Arkiv for Kemi  
Australian Journal of Chemistry  
Beilstein's Handbuch der organischen Chemie  
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)  
Biochemical Journal  
Biochemische Zeitschrift  
Biochemistry  
Bulletin de la société chimique de France  
Bulletin des Sociétés chimiques Belges  
Bulletin of the Chemical Society of Japan  
Canadian Journal of Chemistry  
Chemical Abstracts  
Chemical Communications  
Chemical and Engineering News  
Chemical Reviews  
Chemicke Zvesty  
Chemicker Zeitung  
Chemicki listy  
Chemische Berichte  
Chemisches Zentralblatt  
Chemistry and Industry  
Chemistry Letters  
Chimie analytique  
Collection of Czechoslovak Chemical Communications

Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences

Gazzetta chimica Italiana  
Helvetica Chimica Acta  
Indian Journal of Chemistry  
Industrial and Engineering Chemistry  
Inorganic Chemistry  
Journal of the American Chemical Society

Уч. зап. ЕГУ  
Фарм. и токс.  
Хим.-фарм. ж.  
Хим. пром.  
ХГС  
ХПС  
Химия в сельск. хоз-ве.  
Экспер. и клин. мед.  
Электрохимия

Accounts chem. Res.  
Acta Chem. Scand.  
Acta chim. acad. sci.  
Hung.

Acta Cryst.  
Anal. Chim. Acta  
Anal. Chem.  
Angew. Chem.  
Angew. Chem. Int. Ed.  
Lieb. Ann.  
Ann. chim.  
Ann. chim. (Rome)  
Ark. Kemi  
Austral. J. Chem.  
Beilist.  
Ber.  
Biochem. J.  
Biochem. Z.  
Biochemistry  
Bull. soc. chim. France  
Bull. Soc. chim. Belg.  
Bull. Chem. Soc. Japan  
Can. J. Chem.  
C. A.  
Chem. Commun.  
Chem. Eng. News  
Chem. Rev.  
Chem. Zvesti  
Chem. Ztg.  
Chem. listy  
Chem. Ber.  
Zbl.  
Chem. Ind.  
Chem. Lett.  
Chim. analyt.  
Coll. Czech. Chem.  
Commun.

C. r.  
Gazz. chim. Ital.  
Helv. Chim. Acta  
Indian J. Chem.  
Ind. Eng. Chem.  
Inorg. Chem.  
J. Am. Chem. Soc.

Journal of Applied Chemistry	J. Appl. Chem.
Journal of Biological Chemistry	J. Biol. Chem.
Journal of Chemical Education	J. Chem. Educ.
Journal of Chemical Physics	J. Chem. Phys.
Journal of the Chemical Society (London)	J. Chem. Soc.
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique	J. chim. phys.
Journal of the Electrochemical Society	J. Electrochem. Soc.
Journal of Heterocyclic Chemistry	J. Heterocycl. Chem.
Journal of the Indian Chemical Society	J. Indian Chem. Soc.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry	J. Inorg. Nucl. Chem.
Journal of Molecular Spectroscopy	J. Mol. Spectr.
Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem.
Journal of Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem.
Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal of Polymer Science	J. Polym. Sci.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Nouveau Journal de Chimie	Nouv. J. Chim.
Organic Mass Spectrometry	OMS
Organic Magnetic Resonance	OMR
Organic Preparations and Procedures International	Org. Prep. Proc.
Proceedings of the Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Pure and Applied Chemistry	Pure Appl. Chem.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Ročniki Chemii	Ročzn. chem.
Spectrochimica acta	Spectrochim. acta
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. analyt. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturforsch.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)	Z. phys. Chem. (DDR) (BDR)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

Не вошедшие в список журналы и периодические издания сокращаются в соответствии с сокращениями, принятыми в реферативных журналах.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Армянский химический журнал» публикует статьи, письма в редакцию и обзоры, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии высокомолекулярных соединений и биологически активных веществ.

2. Представленные работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Статьи, материал которых лишь дополняет ранее опубликованные данные, в журнале не публикуются.

3. «Письма в редакцию» должны содержать изложение существенно новых результатов, имеющих широкую значимость и требующих закрепления приоритета. В «Письмах» нежелательно наличие таблиц и графического материала. Экспериментальные данные и ссылки на литературу приводятся только те, которые необходимы для подтверждения основного вывода авторов.

4. Авторы, желающие опубликовать обзорную работу, должны предварительно согласовать с редакцией её тематику, представив краткую аннотацию (1—2 с. машинописного текста). В научных обзорах желательно освещать темы, посвященные актуальным проблемам химии.

5. Как правило, объем оригинальной статьи не должен превышать 8 стр. обзорной—25 стр. (включая список литературы, таблицы, рисунки и подписи к ним), писем в редакцию—2 стр. машинописного текста.

6. Рукопись представляется в двух экземплярах (один из них—обязательно первый), подписанных всеми авторами, с приложением обычной документации, точного адреса и телефона лица, с которым следует вести переписку.

7. Текст статьи должен быть напечатан через два интервала. Заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами или тушью. Сложные схемы реакций необходимо тщательно вычерчивать на отдельных листах.

Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

Если заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию, напр., V и v, Z и z, K и k, необходимо заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы—красным карандашом, латинские—синим.

Индексы, показатели степеней и линии связей должны стоять точно на нужных местах и не вызывать ни малейшего сомнения при наборе.

8. Текст статьи должен начинаться с указания индекса УДК (сверху, справа). Затем печатается заглавие статьи (просим обратить внимание на максимальную информативность заголовка, полностью раскрывающего суть работы), ниже которого следует перечисление инициалов и фамилий авторов, полное название учреждения и города, дата поступления статьи. Далее следует краткая аннотация статьи, в которой должны быть изложены основные результаты работы (примерно полстраницы машинописного текста). Аннотация не должна содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых может быть понят только из текста статьи; в конце аннотации указывается количество рисунков, таблиц и библиографических ссылок.

Ниже печатаются описание и обсуждение результатов работы, экспериментальная часть, список литературы.

9. К статье на отдельных листах прилагаются английское и армянское резюме, отражающие основное содержание работы (~ на полстраницы машинописного текста). Следует обратить особое внимание на соответствие в написании инициалов и фамилий авторов в армянском и английском текстах.

10. Количество рисунков должно быть минимальным (не более четырех), не допускается дублирование материала в рисунках, таблицах и в тексте. Рисунки должны быть отчетливо и аккуратно выполнены черной тушью. Надписи на рисунках должны быть по возможности заменены арабскими цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. На осях координат обязательно указываются откладываемые величины и единицы их измерения. Размер сложных рисунков должен быть не более 10×10 см, простых—4×5 см. Рисунки

я подписи к ним прилагаются в двух экземплярах в отдельном конверте, а в тексте на полях указывается место рисунка. На обороте каждого рисунка нужно указать фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

11. Все таблицы печатаются на отдельных листах. Каждая таблица должна иметь свой заголовок и порядковый номер, на который дается ссылка в тексте. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок); название соединения или радикал в общей формуле (структурные формулы в таблицах приводить не рекомендуется); выход, %; т. кип., °С/мм; т. пл., °С (в скобках указывается растворитель для перекристаллизации); физико-химические константы— $d_4^{20}$ , анализ (Найдено, %: С; Н; и т. д., брутто-формула. Вычислено, %: С; Н; и т. д.), молекулярная масса (М, найдено, вычислено), спектральные характеристики, т. пл. различных производных, °С.

Все вновь полученные соединения должны быть названы. Формулы или названия соединений, часто упоминающиеся в тексте, нумеруются римскими цифрами, которые и используются в дальнейшем (без скобок) вместо полного названия или формулы, но с вспомогательным словом (например, «кетон IX»).

Использование различных номенклатур в публикуемых работах не допускается. Рекомендуется пользоваться номенклатурой ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., ВИНТИ, 1979, т. 2).

12. Спектроскопические данные рекомендуется оформлять следующим образом:

а) На спектрограммах электронных спектров по нижней оси абсцисс откладываются длины волн (в нм) в возрастающем порядке, слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны, кроме того, волновые числа (в  $\text{см}^{-1}$ ). По оси ординат слева откладывается логарифм коэффициента молярной экстинкции, в случае необходимости—коэффициент молярной экстинкции. В тексте и таблицах положения экстремумов обозначаются  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\lambda_{\text{мин}}$  (в нм).

б) При изображении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света на нижней оси абсцисс откладываются волновые числа (в  $\text{см}^{-1}$ , в нисходящем порядке слева направо) или частоты в соответствии со шкалой спектрометра; по верхней оси абсцисс могут быть даны длины волн (в мкм). По оси ординат слева дается пропускание, %, либо оптическая плотность (для ИК спектров) или интенсивность (для КРС спектров).

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсцисс миллионные доли поля (м. д.); максимум сигнала растворителя или сигнал стандарта могут быть вне пределов рисунка. Рекомендуется приводить уменьшенные фотокопии экспериментальных спектров. При описании спектров указывается сокращенно: с—синглет, д—дублет, т—триплет, к—квартет, м—мультиплет. Химические сдвиги протонов приводятся в шкале  $\delta$ , например:  $\delta$  5,24 м (2H). Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле со знаком +, в сильное — со знаком —), например:  $\delta_{\text{C}}$  115 м. д.,  $\delta_{\text{P}}$  — 24 м. д.

г) Масс-спектры приводятся в виде числовых величин  $m/z$  и относительных интенсивностей ионного тока.

д) Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде рисунков и таблиц. Рекомендуется приводить лишь данные для части молекулы, представляющей интерес в связи с химическим исследованием.

13. Физические константы, спектральные и аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ следует обобщать в таблицах. Для отдельных соединений эти данные приводятся в «Экспериментальной части» по следующей форме: «Получают 2,7 г (44%) соединения V, т. кип.  $142^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5126;  $d_4^{20}$  0,8534.  $R_f$  0,41 (спирт-эфир, 5:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (C=N), 3200—3400 (O—H). УФ спектр (спирт),  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 250 (2, 8). Спектр ПМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,35 д (1H, CH=N, J=6,7), 6,3 м (1H, CH=C), 4,1 с (2H, Ag,  $\text{CH}_2\text{N}$ ). Найдено, %: С 77,38; Н 8,81; N 6,45; ОН 8,8. М 199.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 77,25; Н 9,00; N 6,35; ОН 8,8; М 195. Пикрат, т. пл.  $149^\circ$  (этанол-эфир). Найдено, %: N 12,80.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ . Вычислено, %: N 12,55.

В брутто-формулах на первом месте приводится углерод, на втором—водород; символы остальных элементов располагаются в алфавитном порядке. Брутто-формулы гидроклоридов, пикратов и аналогичных аддуктов записываются в виде  $C_5H_5N \cdot HCl$ ;  $C_6H_5N \cdot C_6H_5N$  и т. д.

В экспериментальной части для приводимых спектров указываются марка прибора, растворитель, концентрация вещества, интервал измерения. Для ИК спектров, кроме того, указывается толщина слоя и призма. В случае различной толщины слоя для разных участков спектра это отмечается на спектрограмме.

Газожидкостные хроматограммы (ГЖХ) приводятся в исключительных случаях. Тонкослойные хроматограммы (ТСХ) не приводятся. Для ГЖХ указывается марка прибора (и детектор) и условия съемки (температура, длина и диаметр колонки, стационарная фаза, твердый инертный носитель, содержание стационарной фазы в процентах от твердого носителя, газ-носитель), для ТСХ-адсорбент, элюент, проявитель.

14. Размерность единиц дается в соответствии с международной системой единиц СИ: г, кг, мг; см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон), пк (пикометр), Å (ангстрем); с (секунда), мин, ч (час); Гц (герц), МГц (мегагерц); Э (эрстед), Гс (гаусс), В (вольт), эВ (электронвольт), А (ампер), Ом, Па (паскаль), МПа (мегапаскаль), гПа (гектапаскаль), Дж (джоуль), К (кельвин), °С (градус Цельсия).

Используются следующие сокращения: моль, г-ат, г-экв, н (нормальный), г/см<sup>3</sup>, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил-Алк, арил-Аг, гетерил-Het, галоген-Hlg, CH<sub>3</sub>-Me, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Et, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Pr (*i*-Pr) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Bu (соответственно: *s*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ph, CH<sub>3</sub>CO-Ac, мезитил-Ms, тозил-Ts.

15. Цитируемая литература должна быть пронумерована строго в порядке упоминания в тексте и приводится в квадратных скобках, например [15]. Все ссылки даются в оригинальном написании. Ссылаются на неопубликованные работы не разрешается (См. образец оформления списка литературы).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журналы—фамилии и инициалы всех авторов, сокращ. название журнала, год, том, номер, страница.
  - а) Шаврыгина О. А., Максим С. М.—Хим.—фарм. ж., 1970, т. 4, № 3, с. 24.
  - б) Bates H. A., Deng Ping Nan—J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 24, p. 1163.
2. Книги—фамилии и инициалы всех авторов, полное название книги, место издания, издательство, год, страница, фамилии редакторов книг приводятся после их названий.
  - а) Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.—Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., Мир, 1969, т. 2, с. 193.
  - б) Внутреннее вращение молекул / под ред. В. Дж. Орвилла-Томаса. М., Мир, 1977, с. 69.
  - в) Сборники—Мюллер Р. Л.—Химия твердого тела. Л.; ЛГУ, 1965, с. 15.
3. Авторефераты диссертаций—фамилия, инициалы автора, название диссертации, степень, город, год, страница.

Айрапетян А. К.—Синтез и пути применения смешанных аллилизодиануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1982, 23 л.
4. Патенты—с обязательной ссылкой на реферативный журнал или Chemical Abstracts. В ссылках на авторское свидетельство СССР необходимо указать публикацию в Бюллетене изобретений.
  - а Пат. 2697089 (1954), США/фамилии...—С. А., 1955, 14027.
  - б. Пат. 23129 (1962), ГДР/фамилии...—РЖХ, 1963, 4П 119П.
  - в. Авт. свид. 186486 (1966), СССР/Дегутис Ю. А., Барскаускас В. П.—Бюлл. изобр., 1966, № 19.

16. В случае возвращения автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке авторами статьи более чем на месяц без уважительной причины первоначальная дата поступления не сохраняется.

17. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

18. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок типографии, никаких изменений в текст вносить не разрешается.

Напоминаем, что с 1 января 1980 года в СССР изъяты следующие ранее широко применявшиеся единицы; приводим таблицу соотношения этих единиц с единицами СИ:

$$1 \text{ А} = 10^{-10} \text{ м (точно)} = 0,1 \text{ мкм (точно)};$$

$$1 \text{ мм вод. ст.} = 9,80665 \text{ Па (точно)};$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па} = 1,33322 \text{ гПа};$$

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж (точно)};$$

$$1 \text{ ккал (термохимическая)} = 4,1840 \text{ Дж};$$

$$1 \text{ Р (рентген)} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг (точно)} = 0,258 \text{ мКл/кг};$$

$$1 \text{ атм. (атмосфера физ.)} = 101,325 \text{ кПа};$$

$$1 \text{ литр-атмосфера (л. атм.)} = 101,325 \text{ Дж}.$$