

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն, Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գրիգորյան,
Մ. Հ. ԻՍԵԼՅԱՆ (ԳԻԻ ԽՎՐԱԳՐԻ ԱԿԱԿԱՆ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Նախարյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մուրադյան (ԳԻԻ ԽՎՐԱԳՐԻ
ԱԿԱԿԱՆ), Ա. Ս. Նարեկյան, Ս. Ս. Սահակյան (ԳՄՄ ԲԱՐՍԻՍԿԱՆ),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (ԳԻԻ ԽՎՐԱԳՐԻ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аюбян, Г. Г. Кабин, Ш. О. Бабянян, И. А. Варданян,
С. А. Варданян (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. Савкян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

ԸՆԳԻՏՈՒՆ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Հովհաննեսյան Մ. Կ., Ղուկասյան Պ. Ս. — Վոլֆրամի կարբիդի վրա պրոպանի տկտիվացման մեխանիզմի մասին	267
Իւրբոյրյան Վ. Ս., Թոստոյան Լ. Բ., Հարությունյան Ի. Ա. — Լուսաղգայուն ամորֆ սիլիցիումի թաղանթների զաղաֆաղ-պլազմային նստեցումը ադոսի ենթ-օքսիդ պարունակող սիլանից	272

ՍՆՏԵԶԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Գրիգորյան Լ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Ա., Բարայան Հ. Գ. — Շպինելի կառուցվածք ունեցող բարդ օքսիդների սինթեզը ցածր ջերմաստիճանային պլազմայում: III. $Zn_{1-x}Ti_xO$, բաղադրության միացությունների սինթեզը և հետազոտությունը	279
Աբրահամյան Գ. Ս., Կնյազյան Ն. Բ. — Ֆտոր պարունակող ստրոնցիումբորատային ադսկիների հետազոտությունը	283

ԱՆՈՒՄՆԻԿ ԲԻՄԻԱ

Իվանով Ա. Ս., Փաշոյան Ա. Ա., Կյուլստեյնյան Գ. Վ., Բարայան Փ. Շ., Ստեփանյանց Բ. Ս. — S-Ացետիլ-DL-մեթիոնինի նատրիումային աղի ֆերմենտատիվ փոփոխիչի արդասիքներում L-մեթիոնինի որոշման բենոաչափական մեթոդ	290
Ավետիսյան Ա. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս., Շապոշնիկովա Գ. Ն. — Հետազոտություններ չհաղեցած լակտոնների բնաաղվառում, 3-Ցիան-4-(պիրիդինիում)մեթիլ-5-զիմեթիլ-ձ-բուաննոլիդի ներքին աղի սինթեզը և նրա որոշ անալիտիկ հատկությունների ուսումնասիրումը	293

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Դանազոյան Գ. Հ., Թալաուանյան Ն. Գ., Տերենտև Պ. Բ., Ջալիկյան Մ. Գ. — Որոշ տեղակայված պիրիմիդինիլամինոթիոնների սինթեզը և նրանց մասս-սպեկտրալ ուսումնասիրությունը	299
Կոնկովա Ս. Գ., Խաչատրյան Ա. Խ., Սաֆարյան Ա. Ա., Զրադուցյանյան Ս. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — 1,4-Ացետիլենային զրիկոլներին ծայրային զիացետիլենների ստացման ձևափոխված եղանակ	303
Արզումանյան Մ. Հ., Հակոբյան Զ. Ա., Հովսեփոսյան Ա. Հ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Ազոտ պարունակող մակրոցիկլների սինթեզը	310
Թովուզյան Վ. Օ., Խաչատրյան Գ. Յու. — 1-(էթօքսիկարբոնիլօքսի)բենզոտրիազոլի սինթեզն ու հատկությունները	316
Նառատյան Վ. Հ., Մսիկյան Ն. Շ., Ասատրյան Ռ. Ս., Քինոյան Յ. Ս., Հասրաբյան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — 1-Մեթիլ-5-փինիլտետրազոլի ուղիղկալային համապոլիմերացումը ստիրոլի հետ	326

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Оганесян Ц. К., Гукасян П. Т.</i> — К механизму активации пропана на карбиде вольфрама	267
<i>Бейбутян В. М., Ростомян Г. В., Арутюнян Г. А.</i> — Газофазно-плазменное осаждение фоточувствительных пленок аморфного кремния из смеси силана с закисью азота	272

Неорганическая химия

<i>Григорян Л. А., Григорян Р. А., Бабаян Г. Г.</i> — Синтез сложных оксидов со структурой шпинели в низкотемпературной плазме, III. Сравнительное рентгенографическое исследование соединений составов $Zr_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме и по керамической технологии	279
<i>Абрамян Г. М., Князян Н. Б.</i> — Исследование фторсодержащих стронцийборатных стекол	283

Аналитическая химия

<i>Иванов А. С., Пашаян А. А., Гюльхандянян Г. В., Бабаян Ж. III., Степанянц Б. С.</i> — Поляриметрический метод определения L-метионина в продуктах ферментативного гидролиза натриевой соли N-ацетил-DL-метионина	290
<i>Аветисян А. А., Ахназрян А. А., Меликян Г. С., Шапошникова Г. Н.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Синтез и изучение некоторых аналитических свойств внутренней соли 3-циано-4(N-пирролидиний)метил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида	293

Органическая химия

<i>Данагулян Г. Г., Баласанян Н. Г., Терентьев П. Б., Залинян М. Г.</i> — Синтез и масс-спектральное исследование некоторых замещенных N-пиримидиниламинокислот	299
<i>Конькова С. Г., Хачатрян А. Х., Сафарян А. А., Джрагацпанян М. А., Бадачян Ш. О.</i> — Модифицированный метод синтеза терминальных диапептиленов из ацетиленовых 1,4-гликолей	305
<i>Арзуманян М. Г., Акопян Э. А., Ахназрян А. А., Аветисян А. А.</i> — Синтез макроциклов, содержащих атомы азота	310
<i>Топузян В. О., Хачвансян Г. Ю.</i> — Синтез и свойства 1-(этоксикарбонил-оксн)бензотриазола	316
<i>Харатян В. Г., Маилян Н. Ш., Асатрян Р. С., Киноян Ф. С., Асатрян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.</i> — Радикальная сополимеризация 1-метил-5 винилтетразола со стиролом	321

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Isohannissian Ts. K., Ghukaslan P. S.</i> — On Mechanism of Activation of Propane on Tungsten Carbide	267
<i>Heybatian V. M., Postomian H. B., Harutyuntan G. A.</i> — Plasmochemical Vapour Deposition of Photosensitive Amorphous Silicon Films from Silane-Nitrogen Peroxide Mixture	272

Inorganic Chemistry

<i>Grigorian I. A., Grigorian P. A., Babayan H. G.</i> — Synthesis of the Complex Spinell-type Oxides in the Low-Temperature Plasma. III. X-Ray Study of $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_xO_4$ Systems Prepared in the Low-Temperature Plasma by the Ceramic Method	279
<i>Abrahamian G. M., Kulezian N. B.</i> — A Study of Fluorocontaining Strontium-Borate Glasses	283

Analytical Chemistry

<i>Ivanov A. S., Pashayan A. A., Gynkhandanian G. V., Babayan Kz. Sh., Stepaniants B. S.</i> — Polarimetric Method for L-Methionine Determination in Enzymatic Hydrolysis Products of Sodium Salt of N-Acetyl-D,L-Methionine	290
<i>Avetisssian A. A., Hakhnazarian A. A., Melikian G. S., Schaposhnikova G. N.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. Synthesis and Investigations of Some Analytical Properties of the Internal Salt of 3-Cyano-4-(N-pyridinium)methyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -butenolide	293

Organic Chemistry

<i>Danagultan G. H., Balasanian N. G., Terent'yev P. B., Zaitnian M. G.</i> — Synthesis and Mass-Spectral Investigation of Some Substituted N-Pyrimidinylaminoacids	299
<i>Kon'kova S. G., Khachatryan A. Kh., Saffarian A. A., Jraghatspantan M. A., Badanian Sh. H.</i> — The Modified Method of Synthesis of Terminal Diacetylenes from 1,4-Acetylenic Glycols	305
<i>Arzoumanian M. H., Hakopian Z. A., Hakhnazarian A. H., Avetisssian A. A.</i> — Synthesis of Macrocyclic Diamides	310
<i>Topuzian V. O., Khachvankian G. Yu.</i> — Synthesis and Properties of 1-(Ethoxycarbonyloxy)Benzotriazole	316
<i>Kharallan V. H., Mallian N. Sh., Assatrian R. S., Kinoyan F. S., Hasratian G. V., Darbinian E. G., Matsuyan S. G.</i> — Radical Copolymerization of 1-Methyl-5-vinyltetrazole with Styrene	321

ГУРГЕН ТИГРАНОВИЧ ТАТЕВОСЯН

Исполнилось 85 лет со дня рождения видного ученого, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки республики, члена-корреспондента АН Армении Гургена Тиграновича Татевосяна.



Г. Т. Татевосян родился 20 июня 1906 года в г. Тифлисе в семье врача. После окончания школы в 1924 году он переехал в г. Ереван. Выпускник двух факультетов—юридического и химического—Г. Т. Татевосян прошел отличную школу основоположника органической химии в Армении профессора С. П. Гамбаряна. Поступив в 1936 году в аспирантуру ИОХ АН СССР, Гурген Тигранович под руководством академика Б. А. Казанского занимался изучением закономерностей каталитической гидрогенизации непредельных соединений с арильными заместителями при двойной связи в фульвенах в присутствии платинового и палладиевого катализаторов.

После тяжелого ранения на фронтах Великой отечественной войны в 1943 году Г. Т. Татевосян был демобилизован из рядов армии и вновь приступил к работе в Химическом институте АН АрмССР, где работал до 1955 года.

С 1959 г. и до конца своей жизни Г. Т. Татевосян работал в ИТОХ АН Республики Армения в должности заведующего сектором.

Г. Т. Татевосяном проведены глубокие исследования в области сернокислотного гидролиза непредельных соединений, содержащих атом хлора при двойной связи, приведшие к установлению механизма реакции и выявлению его синтетического значения; из ртхода производства хлоропренового каучука 1,3-дихлорбутен-2-она он создает целую серию синтетических методов получения ненасыщенных кетонов, кетокислот, замещенных β -циклогексенов и полициклических соединений фенантренового, бензантраценового, хризенового и бензфенантренового рядов.

С целью изыскания новых лекарственных препаратов им получены новые производные триптамина, некоторых алкалоидов группы рутекарнина и гортиамина, и также ряда моно- и полициклических азепинов. Результатом работ явился синтез ряда препаратов для лечения тяжелых нервных заболеваний.

Г. Т. Татевосян является автором свыше 100 научных работ, в том числе монографии «Ангидрониевые основания β -карболинового ряда».

Гурген Тигранович был членом редколлегии и заместителем редактора «Известий АН АрмССР» (хим. науки), членом бюро Отделения химических наук АН АрмССР, главным редактором «Армянского химического журнала».

Заслуги Г. Т. Татевосяна высоко оценены правительством. Заслуженный деятель науки АрмССР Гурген Тигранович Татевосян, будучи высококультурным, эрудированным ученым, он всюду привносил атмосферу благожелательности и высокой культуры, снискав уважение коллектива и химической общественности республики.



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

К МЕХАНИЗМУ АКТИВАЦИИ ПРОПАНА НА
КАРБИДЕ ВОЛЬФРАМА

Ц. К. ОГАНЕСЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VI 1990

Изучено восстановление Fe_2O_3 пропаном, активированным на карбиде вольфрама. Показано, что при этом понижается температура и увеличивается скорость восстановления Fe_2O_3 . Методом вымораживания радикалов установлено, что в системе $RH+WC$ в присутствии следов кислорода температурный предел обнаружения пероксидных радикалов сдвинут в сторону низких температур примерно на $250-300^\circ$ по сравнению с таковым в реакции $RH+O_2$. Рассмотрен ряд элементарных реакций, ответственных за активацию RH на WC .

Рис. 2. библиографических ссылок 15.

Активация водорода на карбидах и использование этих процессов с целью восстановления различных соединений хорошо изучены.

Известно, что карбиды некоторых металлов [1, 2] проявляют каталитическую активность, близкую к активности благородных металлов Pt и Pd и др. В частности, показано, что в присутствии карбидов скорость реакции восстановления оксидов металлов водородом увеличивается, а температура восстановления понижается [3, 4]. Активация же углеводородов на карбидах и использование этих процессов для восстановления органических и неорганических соединений не изучены.

В работе [5] изучен процесс восстановления Fe_2O_3 метан-кислородной смесью. Показано, что цепная реакция окисления метана может привести к заметному освобождению оксида от кислорода лишь при $T > 900$ К. Чистый метан при этих температурах не приводит к существенному восстановлению оксида [6].

В настоящей работе изучен процесс восстановления Fe_2O_3 пропаном, активированным на WC , в интервале температур $773-923$ К.

Эксперименты проводились на проточной установке при атмосферном давлении. Реактор—кварцевая трубка диаметром $0,015$ м был вертикально установлен в электропечи, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора «КВПИ-503» с точностью до $\pm 1^\circ$. Пропан подавался из баллона, при этом заранее все коммуникация и реактор освобождались от кислорода. Оксид железа был марки «ч.д.а.», карбид вольфрама (WC) был получен в лаборатории кинетики СВС процессов в ИХФ АН Армении по методике, описанной в работе [7]. Размеры частиц Fe_2O_3 и карбида определялись на электронном микроскопе и составляли $(1-3)$ и $(10-20)$ мкм, соответственно. Скорость подачи пропана составляла $24-25$ см³/мин.

Дисперсные порошки Fe_2O_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WC}$ таблетировались весом 100 мг и толщиной 0,5 мм. Полученные образцы помещались в реактор с постоянной температурой. После каждого эксперимента образцы охлаждались в токе пропана и взвешивались с точностью до 10^{-6} г. Количество WC в таблетке составляло 4%. Процент восстановления был рассчитан по суммарной потере веса образца по формуле:

$$\alpha \text{ \%} = \frac{\Delta m \cdot 160}{m \cdot 48} \cdot 100,$$

где Δm —изменение массы в ходе восстановления, m —исходная масса, 48—масса кислорода в моле Fe_2O_3 , 160—мол. вес Fe_2O_3 .

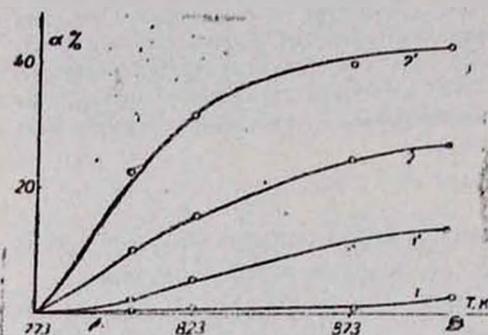


Рис. 1. Температурная зависимость восстановления Fe_2O_3 пропаном: 1, 1' — Fe_2O_3 , 2, 2' — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WC}$; 1 и 2 — при времени опыта 30 мин, 1' и 2' — при 60 мин.

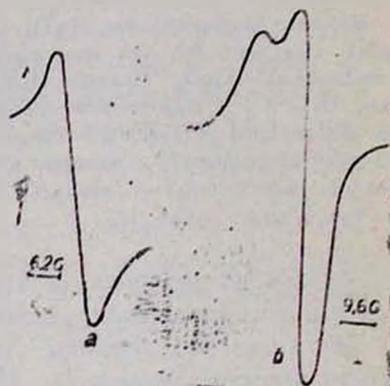


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов: а) кокса, б) пероксидных радикалов.

Как видно из экспериментальных данных по восстановлению, приведенных на рис. 1, при 773—873 К чистый Fe_2O_3 практически не восстанавливается пропаном. В присутствии же WC восстановление Fe_2O_3 наблюдается уже при 823 К. Увеличение времени эксперимента приводит к увеличению процента, а повышение температуры—к возрастанию скорости восстановления оксида. Однако скорость восстановления больше в присутствии карбида вольфрама.

Увеличение температуры и времени эксперимента приводит к образованию кокса на поверхности образца.

Проведен рентгенофазовый анализ твердого продукта на установке «Дрон». Данные показывают, что в образцах, содержащих WC, после обработки пропаном даже при 723 К и времени реакции 30 мин наблюдается разрушение структуры Fe_2O_3 . В образцах без содержания WC при тех же условиях эксперимента оксид не подвергается ни качественным, ни количественным изменениям. Разрушение структуры Fe_2O_3 в образцах с содержанием WC можно, по-видимому, объяснить воздействием активного водорода, который образуется при активации углеводорода на активных центрах WC.

Рентгенофазовый анализ показывает также, что при сравнительно высоких температурах ($T > 823$ К) и времени опыта $t_{\text{оп}} = 60$ мин

в образцах наблюдаются характерные линии других оксидов железа с более низким содержанием кислорода, а также свободного Fe.

Микроскопические наблюдения среза образцов до и после восстановления показывают, что процесс восстановления с поверхности продвигается в глубину таблетки. При $T = 870 \text{ K}$ и $t_{\text{оп}} = 90 \text{ мин}$ методом ЭПР (рис. 2) показано образование кокса на поверхности образца. Количество кокса $\sim 10^{13}$ частиц в одном образце. Полученные данные позволяют сделать некоторые предположения о процессе восстановления. Сначала водород из молекулы пропана активируется на поверхности (по реакции 1), а затем мигрирует, вступая в реакцию с оксидом железа. По аналогии с механизмом активации водорода на карбидах [8, 9]

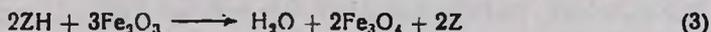


можно написать реакцию



Движущей силой протекания реакции распада углеводорода на поверхности карбида может явиться высвобождение энергии в результате образования связей двух типов $\text{Z}\dots\text{H}$ и $\text{Z}\dots\text{R}$. Энергия связи $\text{Z}\dots\text{H}$ в случае благородных металлов составляет $\sim 265 \text{ кДж/моль}$ [10]. Энергия связи $\text{C}\text{—}\text{H}$ в молекуле пропана составляет $\sim 390 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, если энергия связи $\text{Z}\dots\text{R}$ составляла бы $\sim 125 \text{ кДж/моль}$, то реакция (2) протекала бы самопроизвольно, практически без энергетических затрат.

Вслед за реакцией (2), согласно [9], может протекать реакция (3).



Имея в виду, что масса алкильных радикалов намного превышает массу H (в нашем случае в 43 раза), можно предположить, что по поверхности в основном будут мигрировать и вступать в реакции восстановления более подвижные атомы водорода. Оставаясь на активных центрах поверхности, эти радикалы (ZR) постепенно могут терять водород и превращаться в полимерные соединения, содержащие свободный углерод, о присутствии которого свидетельствует ЭПР спектр образца, взятого с поверхности таблетки (рис. 2).

Часть углеводородных радикалов может десорбировать в объем, вступая в гомогенные реакции



однако, как предполагается в работе [11], этот процесс будет ускоряться в присутствии кислорода. Затрата энергии на генерацию органических перекисных радикалов по реакции (5)



на десятки ккал/моль меньше энергии, необходимой для прямой десорбции с поверхности по реакции (4), т. к. теплоэффект реакции (6) ($105\text{—}126 \text{ кДж/моль}$)



будет частично компенсировать энергию десорбции радикалов с поверхности.

В работе [12] методом ЭПР прямо показано, что присутствие кислорода не меняет механизма гетерогенного распада алифатических аминов, однако способствует интенсивному переносу алкильных радикалов с поверхности реакционного сосуда в объем. Концентрация радикалов в присутствии кислорода в 10—15 раз больше, чем в опытах без него.

Исходя из вышесказанного процесс активации углеводорода на поверхности WC пами изучен на уровне свободных радикалов с применением методики вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [13].

Опыты проводились со смесью $RH + CO_2 = 1:1$, давление смеси в реакционной зоне составляло 10^{-2} торр. Кислород подавался в количествах менее 1% реакционной смеси. CO_2 подавался в качестве матрицы для вымораживания радикалов [13].

Специальными опытами показано, что в реакции без катализатора радикалы в заметных количествах накапливаются при $T > 870$ К.

Повышение температуры приводит к увеличению концентрации радикалов. Оценено значение энергии активации накопления радикалов ($E > 201,6$ кДж/моль), что соответствует эндотермике гомогенной реакции зарождения [14].

Другая картина наблюдается в условиях, когда в реакционной зоне присутствует катализатор в виде таблетки, изготовленной из тонкого порошка WC ($d \sim 2-4$ мкм) и SiO_2 . В этом случае пероксидные радикалы в заметных количествах накапливаются уже при 570 К. Спектр ЭПР радикала приведен на рис. 26, из которого видно, что по числу расщеплений и ширине он соответствует спектру алкилпероксидных радикалов [13]. Радикалы HO_2 полностью отсутствуют или его количества ниже количества RO_2 . По-видимому, реакция



протекает со значительно более низкой скоростью, чем реакция (5). Об этом свидетельствуют также данные радикального гетерогенного распада надкислот. Показано, что при одинаковых условиях скорость накопления радикалов HO_2 на порядок меньше скорости накопления радикалов RO_2 [15].

Повышение температуры приводит к увеличению концентрации радикалов. Из зависимости $\lg[RO_2]$ от $1/T$ определена энергия активации процесса, соответствующая 63 кДж/моль в присутствии катализатора. В гомогенной реакции $E > 200$ кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о существенной активации углеводорода на поверхности карбида. Активация различных углеводородов на различных карбидах, а также влияние параметров реакции, в том числе и добавки H_2 , O_2 , H_2O на этот процесс, будут изучены в следующих наших исследованиях.

ГАЗОФАЗНО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ИЗ СМЕСИ СИЛАНА С ЗАКИСЬЮ АЗОТА

В. М. БЕЙБУТЯН, Г. Б. РОСТОМЯН и Г. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 1989

Исследованы закономерности легирования закисью азота гидrogenизированного аморфного кремния, получаемого плазмохимическим осаждением из смеси SiH_4 с N_2O . Определена зависимость фоточувствительности аморфного слоя от концентрации закиси азота. Установлена связь между ИК спектральными характеристиками и электрофизическими параметрами пленок, полученных при различных соотношениях $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$. Выявлен диапазон концентраций легиранта, в котором взаимозависимость параметров аморфного слоя принимает аномальный характер.

Рис. 3, библиограф. ссылки 4.

Выявление закономерностей легирования, т. е. качественного изменения электрофизических и других параметров материала под влиянием незначительных концентраций активных примесей, является одной из актуальных задач полупроводниковой технологии. До недавнего времени для легирования пленок гидrogenизированного аморфного кремния ($\alpha\text{-Si:H}$) в состав кремнийсодержащего газа, разложением которого осаждался $\alpha\text{-Si:H}$, обычно вводили небольшие количества фосфина или диборана [1, 2]. Внедрение в структуру пленки фосфора или бора приводит к увеличению проводимости (n или p типа) на несколько порядков. Вместе с тем легирование с помощью фосфор- или борсодержащих соединений имеет ряд недостатков. Например, при формировании пленки из смеси силана с фосфином или дибораном на поверхности реакционной камеры и коммуникационных объемов адсорбируются фосфор-, борсодержащие компоненты. При последующих осаждениях пленок эти компоненты десорбируются и тем самым существенно влияют на параметры вновь формируемых пленок, нарушая при этом воспроизводимость технологического цикла. Для избежания загрязнений легирующими газами конструируются дорогостоящие и технически трудно реализуемые многокамерные реакторы [2]. Альтернативой такого подхода является применение легирантов, использование которых не приводит к загрязнению реакционной зоны.

В работе [3] впервые была изучена возможность легирования пленок $\alpha\text{-Si:H}$ с помощью закиси азота методом плазмохимического осаждения с целью получения материала, служащего носителем информации в электрофотографической аппаратуре.

Основным преимуществом N_2O наряду с тем, что по сравнению с PH_3 и B_2H_6 это дешевый и невзрывоопасный газ, является отсутствие «фона» легирования, что позволяет использовать в технологии однокамерные реакторы для получения многослойных структур. Вместе с

тем к настоящему времени не выявлены закономерности плазмохимической реакции $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$, не установлена зависимость электрофизических и структурных характеристик легированных пленок от режима осаждения.

Целью настоящей работы является получение фоточувствительных пленок $\alpha\text{-Si:H}$ из смеси SiH_4 с N_2O и установление влияния режима осаждения на оптические и электрические параметры формируемых тонкопленочных структур.

Методика и результаты эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумно-струевой кинетической установке, позволяющей проводить непрерывные измерения электрофизических параметров тонких пленок в процессе их плазмохимического осаждения из газовой фазы. Необходимая для опытов газовая смесь предварительно собиралась в стеклянных баллонах, откуда она подавалась в реактор. Для обеспечения стабильного струевого режима осаждения применяли систему магнитный клапан—буферный объем—дозаторы с использованием электрической обратной связи между буферным объемом и магнитным клапаном посредством контактного ртутного манометра. Отработавшие газы из реактора откачивались с помощью блока откачки, а контроль за режимом осаждения (поддержание постоянства температуры и давления в реакторе, скорости расхода газа) осуществлялся посредством измерительного блока. Реактор был приготовлен в виде цилиндрической кварцевой трубы (внутреннего диаметра 1,7 см) с двумя зонами. В первой зоне проводится процесс осаждения пленки на подложку, расположенную на передвижном держателе, а во второй зоне реактор снабжен специальным герметичным узлом, позволяющим опускать и поднимать головку с четырьмя электроизмерительными зондами. Передвигая подложку с осажденной пленкой из первой зоны во вторую и опустив на ее поверхность четырехзондовую головку, можно проводить измерения удельного поверхностного сопротивления пленки в любой момент процесса осаждения без разгерметизации вакуумной системы, что особенно важно при изучении процессов получения многослойных структур. Отметим, что необходимая температура в процессе осаждения обеспечивается в первой зоне с помощью электропечи, а для стандартизации измерений по температуре после передвижения исследуемого образца во вторую зону необходимо выждать определенное время с тем, чтобы пленка остыла до комнатной температуры. После проведения измерений подложка возвращается в первую зону, однако процесс осаждения возобновляется посредством включения разряда после того, как температура образца, возрастая, принимает значение, равное температуре реактора.

Плазма генерировалась ВЧ-генератором ($\nu = 40,68 \text{ МГц}$, $P_{\text{вых}} = 40 \div 400 \text{ Вт}$), подключенным к емкостной нагрузке, смонтированной на корпусе реактора с внешней стороны. Диапазон давлений газовой смеси $\text{SiH}_4 + \text{NO}_2$ в процессе осаждения составлял $13,3 \div 133 \text{ Па}$.

Температура осаждения в реакторе варьировалась от комнатной до 350°, а доля закиси азота X в силане — от 10^{-4} до $4 \cdot 10^{-2}$.

При измерениях электросопротивления осажденных пленок интегральная освещенность их поверхностей определялась с помощью люксметра марки «Ю-117», а структура исследовалась с помощью ИК-спектрального анализа (прибор «SPECORD M80»).

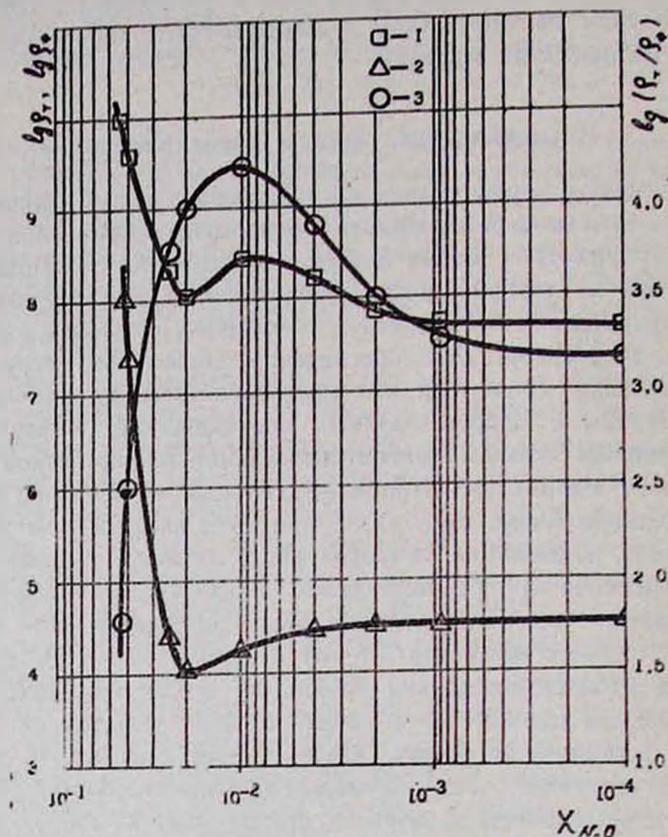


Рис. 1. Зависимость логарифмов удельного темнового (r_d) — 1, фотосопротивления (r_f) — 2 и фоточувствительности (r_f/r_d) — 3 от концентрации легиранта (X) при комнатной температуре, освещенности $\Phi = 200$ лк, мощности ВЧ-генератора $W = 2$ Вт и температуры осаждения 30°.

Как следует из данных рис. 1, при варьировании концентрации легиранта ниже $X = 10^{-3}$, величина как темнового, так и фотосопротивления пленок практически не изменяется. С увеличением концентрации N_2O темновое сопротивление сначала возрастает до $X = 10^{-2}$, потом наблюдается некоторый ее спад (до $X = 2 \cdot 10^{-2}$), а последующее увеличение концентрации N_2O приводит к ее увеличению. Удельное фотосопротивление пленок вначале падает с ростом X, принимая свое минимальное значение при $X = 2 \cdot 10^{-2}$, а в дальнейшем наблюдается ее возрастание, причем этот рост проявляется более резко, чем для r_d . Фоточувствительность же полученных пленок (кр. 3 рис. 1) практически не меняется при $X < 10^{-3}$ и резко падает при $X > 10^{-2}$.

В области же $10^{-3} < X < 3 \cdot 10^{-2}$ наблюдается повышенная фоточувствительность пленок по сравнению с нелегированными образцами $\alpha\text{-Si:H}$ (см. [3]) с максимумом при $X = 10^{-2}$, хотя и фотоспротивление пленок принимает свое минимальное значение при $X = 2 \cdot 10^{-2}$. Смещение указанных двух пиков, очевидно, связано с аномальностью в наблюдающейся зависимости удельного темного сопротивления пленок в диапазоне $10^{-2} < X < 3 \cdot 10^{-2}$. Вместе с тем, очевидно также, что электрические параметры полученных пленок определяются структурой сформированного полупроводникового материала. Поэтому указанная выше аномальность должна была проявиться также и в зависимости структуры полученных материалов от X (в том же диапазоне изменения X).

Тип проводимости полученных пленок определяли по известной методике [4], в которой используется выпрямляющее действие точечного контакта металл-полупроводник. Исследования показали, что полученные образцы имеют смешанный тип проводимости, причем преобладание n - или p -типа проводимости зависит от условий осаждения пленки. Однако связь между реализацией максимальной фоточувствительности в получаемых пленках и соотношением величин концентраций носителей тока n - и p -типа (т. е. степень компенсированности основной примеси полупроводниковой пленки) нуждается в более детальном изучении.

Исследования структурных особенностей полученных пленок, осажденных на подложках монокристаллического кремния, проводились с помощью ИК спектрального анализа. Следует отметить, что электрофизические измерения проводились на пленках, осажденных на ситаловых подложках, однако с целью проведения структурных исследований пленка параллельно осаждалась также на монокристаллической подложке, расположенной рядом с ситаловой. Отметим также, что, помимо проведенных электрофизических измерений в реакционной зоне в процессе осаждения пленки, аналогичные измерения проводились также после завершения процесса осаждения и помещения полученного образца в комнатные условия.

На рис. 2 приведены ИК спектры поглощения образцов пленок $\alpha\text{-Si:H}$ при различных концентрациях легиранта. Во избежание наложения кривых друг на друга, т. е. для наглядности демонстрации существующих закономерностей, на графике кривые специально смещены по оси ординат. Из анализа полученных ИК спектров следует, что с повышением концентрации легиранта в исходной смеси:

а. возрастает гидрогенизированность пленки—пик поглощения в области $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$, характерный для связей Si-H и $(\text{Si-H})_n$, увеличивается;

б. уменьшается относительная концентрация Si-OH связей ($\sim 2400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$);

в. увеличиваются относительные концентрации связей Si-N ($\sim 840 \div 860 \text{ см}^{-1}$) и Si-N-Si ($\sim 650 \text{ см}^{-1}$);

г. наблюдается слабое увеличение относительной концентрации Si-O связей ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$);

д. наблюдается пик поглощения, характерный для второй гармоники Si—H связей в области $\sim 600 \text{ см}^{-1}$, однако при высоких концентрациях легиранта он постепенно перекрывается пиком поглощения Si—N—Si связей.

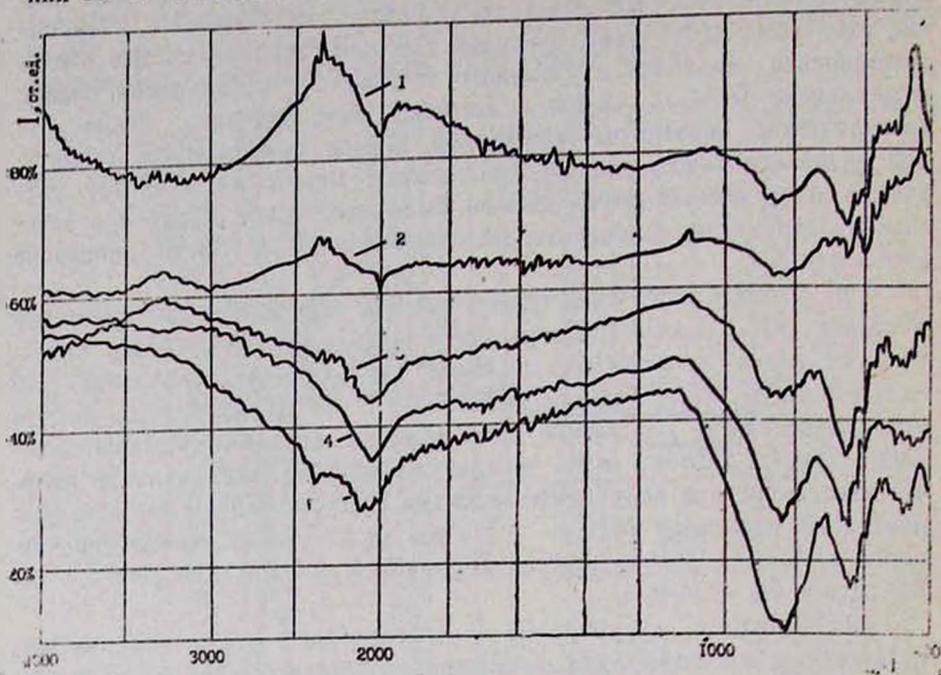


Рис. 2. ИК спектры поглощения пленок α -Si:H при разных концентрациях легиранта: 1 — $X = 10^{-4}$; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2} ; 4 — $2 \cdot 10^{-2}$; 5 — $4 \cdot 10^{-2}$. Осаждение пленок проводилось в условиях рис. 2

Согласно литературным данным [1, 2], существует некоторая оптимальная концентрация водорода в аморфном кремнии, при котором фоточувствительность пленки максимальна. Как отмечалось выше, максимум фоточувствительности наблюдается при $X = 10^{-2}$ (рис. 1). Ход зависимостей темнового и фотоспротивления материала от концентрации N_2O различный вблизи точки $X = 10^{-2}$. В этой связи следует отметить, что ИК спектр пленки, полученной при этой концентрации, несколько выпадает из общего ансамбля приведенного семейства кривых (рис. 2). В диапазоне $\sim 3500 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается пик поглощения, который нами пока не идентифицировано, а интенсивность поглощения связей Si—N—Si оказывается больше, чем для Si—N. Возможно, с последним обстоятельством и связано различие зависимостей темнового и фотоспротивления материала в области $X = 10^{-2}$, т. е. причина наблюдавшейся аномалии в этой области.

Рис. 3 иллюстрирует кинетические закономерности изменения структуры пленки в ходе процесса осаждения. Из рисунка видно, что увеличение толщины пленки приводит к изменению соотношения относительных концентраций связей Si—N и Si—N—Si.

Следует отметить, что при увеличении X выше $3 \cdot 10^{-2}$ наблюдается резкое увеличение концентрации непрореагировавшего силана, определяемого с помощью замораживания продуктов реакции, т. е. имеет место ингибирование процесса плазмохимического разложения силана.

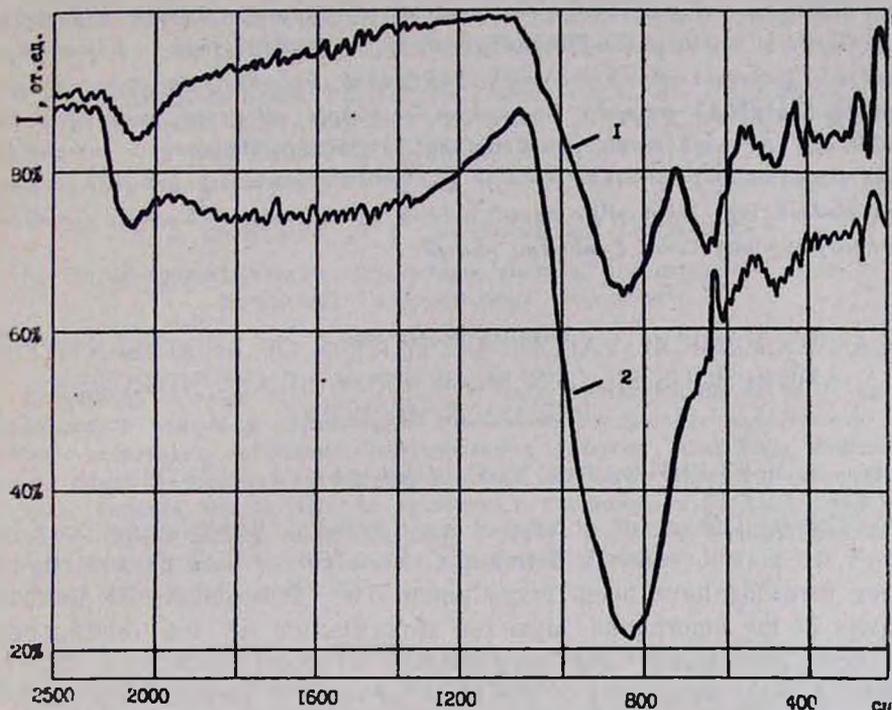


Рис 3. ИК спектры поглощения пленки, полу енной при температуре осаждения 300° , $X = 4 \cdot 10^{-2}$ и времени осаждения: 1 — 2 ч, 2 — 3 ч.

Из приведенных данных следует, что электрофизические и структурные параметры получаемых пленок аморфного кремния, легированного закисью азота, существенно взаимосвязаны с характеристиками сложного гетерофазного процесса. Таким образом, следует отметить, что: 1). существует область изменения концентрации легиранта $3 \cdot 10^{-2} \leq X < 10^{-3}$, при которой наблюдается повышенная фоточувствительность пленки, связанная с различным поведением темнового и фотосопротивления в указанном диапазоне; 2). при повышенных концентрациях N_2O в исходной смеси ($X > 3 \cdot 10^{-2}$) наблюдается ингибирование плазмохимического процесса, а также более резкое увеличение фотосопротивления по сравнению с темновым сопротивлением. Последнее обстоятельство приводит к снижению фоточувствительности пленок до значений, намного уступающих значению фоточувствительности нелегированных образцов $\alpha\text{-Si:H}$. При $X < 10^{-3}$ фоточувствительность пленок приближается к величине, характерной для нелегированных пленок $\alpha\text{-Si:H}$; 3). при концентрации $X = 10^{-3}$ наблюдается максимальная фоточувствительность пленки и ее структурные аномалии (согласно полученным ИК спектрам).

ԼՈՒՍԱԶԳԱՅՈՒՆ ԱՄՈՐՖ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՔԱՂԱՆՔՆԵՐԻ ԳՈՋԱՏԱԶ-
ՔԼԱԶՄԱՅԻՆ ՆՍՏՆՑՈՒՄԸ ԱԶՈՏԻ ԵՆՔՕՔՍԻԴ ՉԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻԼԱՆԻՑ

Վ. Մ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Հ. Բ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պլազմաքիմիական եղանակով SiH_4 և N_2O խառնուրդից ստացվող հիդրոգենիդացված ամորֆ սիլիցիումի ազոտի ենթօքսիդով լնդիրացման օբինաչափությունները: Որոշված է ամորֆ շերտի ֆոտոզգայունության կախվածությունը ազոտի ենթօքսիդի կոնցենտրացիայից: Ցույց է տրված $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ տարբեր հարաբերությունների դեպքում ստացվող թաղանթների իկ սպեկտրալ բնութագրերի և էլեկտրաֆիզիկական պարամետրերի փոխկապվածությունը: Ի հայտ է բերված լնդիրանտի կոնցենտրացիայի փոփոխման այն տիրույթը, որում ամորֆ շերտի պարամետրերի փոխկապվածությունը ընդունում է անոմալ բնույթ:

PLASMOCHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF PHOTOLENSITIVE
AMORPHOUS SILICON FILMS FROM SILANE-NITROGEN
PEROXIDE MIXTURE

V. M. BEYBUTIAN, H. B. ROSTOMIAN and G. A. HARUTYUNIAN

The regularities of doping of hydrogenated amorphous silicon, obtained by plasmocemical deposition from SiH_4 — N_2O mixture by nitrogen peroxide have been investigated. The dependences of photosensitivity of the amorphous layer on concentration of the doping agent has been determined. The relationship between IR-spectrum data and electrophysical parameters of the films prepared at various proportions of $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ has been found out. The concentration range of the doping agent with anomalous correlation of the parameters of the amorphous layer has been detected.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аморфные полупроводники/под ред. М. Бродски, М., Мир, 1982, с. 311.
2. Физика гидрогенизированного аморфного кремния/под ред. Дж. Джоунупулоса и Дж. Люковски, М., Мир, 1987, вып. 1, с. 243.
3. Андреев А. А., Елькина Н. В., Коньков О. М., Сидиравицус Н. Б., Теруков Е. Н. — Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Достижения и пути развития электрофотографической техники», Грозный, 1986, с. 160.
4. Лысов В. Ф. — Практикум по физике полупроводников, М., Просвещение, 1976, с. 132.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

III. СРАВНИТЕЛЬНОЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_{1-x}Ti_xFe_xO_4$ СИНТЕЗИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ И ПО КЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Л. А. ГРИГОРЯН, Р. А. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАБАЯН

Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 9 XII 1989

Соединения составов $Zn_{1-x}Ti_xFe_xO_4$ были синтезированы методами низкотемпературной плазмы и керамической технологии. Установлена идентичность соединений одинаковых составов, синтезированных разными способами. Замещение атомов цинка и титана в ортотитанате цинка, имеющего структуру обращенной шпинели, атомами железа (III) не приводит к искажению кубической симметрии кристалла. Атомы железа замещают цинк и титан, находящиеся в октаэдрических позициях, что приводит к образованию нормальной шпинели.

Рис. 1, табл. 2, библиография 6.

Синтез соединений с постепенным замещением атомов олова атомами титана или циркония в ортостаннате цинка по керамической технологии и в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени показал полную идентичность соединений с одинаковыми составами, независимо от способа получения [1, 2]. Замещение атомов титана атомами олова в ортотитанате цинка привело к непрерывным твердым растворам, область гомогенности которых простирается во всем интервале концентраций. При этом с увеличением содержания олова наблюдается небольшое тетрагональное искажение решетки обращенной кубической шпинели, что было установлено рентгенографически [3], а позже подтверждено методом мессбауеровской спектроскопии [1]. Замена атомов титана атомами циркония приводит к более значительному тетрагональному искажению решетки [2], что является результатом эффекта Яна-Теллера для частично заполненных оболочек у циркония (IV) [2]. Аналогичное тетрагональное искажение решетки наблюдалось также при замене атомов цинка и олова атомами марганца (d^5s^2) [4]. Представляет теоретический и практический интерес замещение атомов титана, циркония и олова атомами других элементов в ортостаннате, ортоцирконате и ортотитанате цинка. Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности замены атомов титана и цинка атомами железа в ортотитанате цинка. В данном случае предлагается одновременное замещение ионов Zn^{2+} и Ti^{4+} ионами Fe^{3+} , что кажется возможным из-за близости их радиусов (0,071; 0,068 и 0,068 нм, соответственно) [5]. Проведено также срав-

нительное рентгенографическое исследование соединений составов $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, с целью установления идентичности соединений одинаковых составов, полученных этими способами. В отличие от керамической технологии при синтезе в плазме проведения многочасовой термической обработки шихты не требуется. Отпадает также необходимость проведения трудоемких операций по повторному размельчению и перемешиванию. При применении низкотемпературной плазмы водород-кислородного пламени синтез осуществляется в жидкой плавленной фазе и длится не более 1—2 мин.

В качестве исходных веществ были использованы оксиды цинка, титана (IV) и железа (III) марки «х.ч.». Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно размельчались и перемешивались в агатовой ступке и прессовались в виде таблеток. Синтез в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени осуществлялся в описанной ранее установке [6]. Синтез по керамической технологии осуществляли в муфельной печи с силитовыми нагревателями. Смеси составов $(2-x)ZnO \cdot (1-x)TiO_2 \cdot xFe_2O_3$ $x = 0 \div 1$ с интервалом 0,1 после размельчения и брикетирования прокаливались сначала при 1173 К в течение 10 ч, а затем при 1473 К в течение 96 ч. С целью ивевлирования структуры и свойств соединений одинаковых составов, полученных разными способами, все образцы подвергались отжигу в течение 8 ч при 1173 К. Рентгенографические исследования проводили методом порошка на установке «УРС-55» с использованием K_{α_1} -излучений медного анода. Использовалась камера «РДК-57» с асимметричным расположением пленки. Все полученные соединения подвергались рентгенографическому исследованию. Сравнение полученных рентгенограмм показало, что соединения одинаковых составов, синтезированные в низкотемпературной плазме и по керамической технологии, имеют идентичное строение. Из построенных штрих-диаграмм видно, что в системе $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, область гомогенности которых простирается по всему интервалу значений «х». Все полученные рентгенограммы были индуцированы в кубической системе. Значения межплоскостных расстояний, соответствующих наиболее интенсивным отражениям, приведены в табл. 1. Применение правил погасаний позволило установить, что все синтезированные соединения принадлежат к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Число формульных единиц в элементарной ячейке всех синтезированных соединений равно 8. Значения параметров элементарных ячеек соединений разных составов приведены в табл. 2. Эти результаты показывают, что даже при полной замене ионов Ti^{4+} и до 50% ионов Zn^{2+} на ионы Fe^{3+} параметры элементарной ячейки и плотности соединений не подвергаются заметным изменениям. Некоторая тенденция уменьшения значения параметра «а» не превышает значения ошибки его определения и поэтому требует дополнительного подтверждения (рис.).

Ортитанат цинка кристаллизуется в структуре обращенной шпинели [5], где половина атомов цинка занимает тетраэдрические, а

другая половина—октаэдрические пустоты подрешетки кислорода. Атомы титана находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Следовательно, в элементарной ячейке кристалла из 16 атомов цинка в тетраэдрических позициях находятся только 8. Остальные 8 атомов цинка и 8 атомов титана занимают октаэдрические пустоты. Известно также, что феррат $ZnFe_2O_4$ кристаллизуется в структуре нормальной шпинели, где атомы цинка занимают только тетраэдрические пустоты, а атомы железа—октаэдрические [5].

Таблица 1

Межплоскостные расстояния соответствующих наиболее интенсивным отражениям на рентгенограммах соединений состава $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$

I отн. ед.	hkl	Межплоскостные расстояния, Å						
		$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,5$	$x = 0,6$	$x = 0,8$	$x = 1,0$
6	200	2,983	2,980	2,958	3,00	2,977	3,026	3,016
10	311	2,541	2,545	2,532	2,548	2,552	2,568	2,550
5	400	2,111	2,108	2,097	2,111	2,114	2,124	2,113
5	422	1,722	1,724	1,715	1,724	1,726	1,729	1,717
8	333	1,570	1,625	1,615	1,624	1,628	1,630	1,615
8	440	1,489	1,460	1,485	1,470	1,477	1,490	1,489
6	553	1,097	1,003	1,096	1,099	1,102	1,101	1,000
5	662	0,973	0,974	0,973	0,965	0,974	0,980	0,976
5	844	0,862	0,862	0,861	0,861	0,861	0,864	0,869
5	666	0,812	0,818	0,816	0,817	0,816	0,816	0,812

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме и по керамической технологии (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$)

x	Низкотемпературная плазма			Керамическая технология		
	a, Å	плотн., г/см ³		a, Å	плотн., г/см ³	
		рентген.	пикн.		рентген.	пикн.
0,0	8,476 ± 0,015	5,296	5,3	8,475 ± 0,015	5,294	5,2
0,1	8,475 ± 0,020	5,290	5,3	8,480 ± 0,015	5,281	5,2
0,2	8,468 ± 0,015	5,300	5,3	8,480 ± 0,025	5,278	5,1
0,3	8,465 ± 0,015	5,302	5,2	8,475 ± 0,015	5,284	5,1
0,4	8,460 ± 0,020	5,308	5,1	8,460 ± 0,025	5,308	5,2
0,5	8,460 ± 0,015	5,304	5,2	8,480 ± 0,020	5,267	5,2
0,6	8,458 ± 0,015	5,305	5,1	8,478 ± 0,015	5,268	5,1
0,7	8,455 ± 0,020	5,307	5,2	8,485 ± 0,015	5,249	5,1
0,8	8,455 ± 0,015	5,304	5,2	8,495 ± 0,030	5,229	5,0
0,9	8,448 ± 0,015	5,313	5,2	8,455 ± 0,015	5,300	5,1
1,0	8,450 ± 0,015	5,306	5,1	8,460 ± 0,020	5,286	5,1

Отсюда следует, что при постепенном введении атомов железа, взамен атомов цинка и титана они замещают преимущественно те атомы цинка, которые находятся в октаэдрическом кислородном окружении. В результате в октаэдрических пустотах оказываются почти

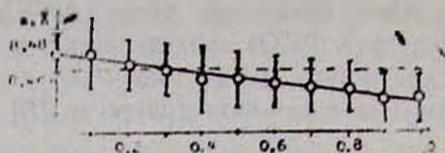


Рис Зависимость параметра элементарной ячейки от состава соединений $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ (вертикальные отрезки показывают величину доверительного интервала при $P = 0,95$)

все атомы железа. Таким образом, структура обращенной шпинели по мере изменения значений x от 0 до 1 постепенно переходит в структуру нормальной шпинели, а формулу соединений исследованной системы можно записать в виде: $Zn|Zn_{-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}|O_4$, где в скобках указаны атомы, находящиеся в октаэдрических пустотах.

ՀՊԻՆԵԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆԵՑՈՂ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵՋԸ ՑԱԾՔ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊԼԱԶՄԱՅՈՒՄ

III $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵՋԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Բ. Ա. ԳՐԻԳՐԻԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

$Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ բաղադրության միացությունները սինթեզվել են ցածր շերտատիճանային պլազմայում և կերամիկական եղանակով: Ռենտգենագրաֆիկ եղանակով ցույց է տրվել, որ միևնույն բաղադրության նմուշները անկախ ստացման եղանակից ունեն միատեսակ կառուցվածք: Պարզվել է, որ Zn^{2+} և Ti^{4+} իոնները Fe^{3+} իոններով փոխարկելիս ցինկի օրթոտիտանատի դարձված շարինելի կառուցվածքը փոխարկվում է նորմալ շարինելի կառուցվածքի առանց խորանարդային սիմետրիայի փոփոխության:

SYNTHESIS OF THE COMPLEX SPINEL-TYPE OXIDES IN THE LOW-TEMPERATURE PLASMA

III. X-RAY STUDY OF $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ SYSTEMS PREPARED IN THE LOW-TEMPERATURE PLASMA BY THE CERAMIC METHOD

L. A. GRIGORIAN, R. A. GRIGORIAN and H. G. BABAYAN

The similarity of $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ compounds with the same composition synthesized by different methods has been shown.

The substitution of zinc and titanium atoms in zinc orthotitanate with the inverse spinel-type structure by iron (III) atoms doesn't lead to the distortion of cubic symmetry of the crystal. Since iron atoms substitute zinc and titanium atoms disposed in octahedral positions, it results in the formation of normal spinel-type structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Р. А., Григорян Л. А., Бабаян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 231.
2. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 232.
3. Lo'gering E. K. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, B-1, p. 268.
4. Nogues M., Poix P. — C. r. Acad. Sci., 1970, v. C27, № 16, p. 995.
5. Wells A. F. — Structural Inorganic Chemistry, Oxford, Clarendon Press, 1962, p. 468.
6. Григорян Р. А., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ереван, Изд. ЕГУ, 1981, вып. 1, с. 269.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 283—289 (1991 г.)

УДК 535.37:666.112.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТРОНЦИЙБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Г. М. АБРАМЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 XI 1989

Исследованы стеклообразование и кристаллизационная способность стекол систем $\text{SrB}_2\text{O}_7 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rF}_2 (\text{R} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba})$.

На основе анализа концентрационных зависимостей t_d , $\Delta t_{\text{кр}}$, d , V , дилатометрических и вязкостных характеристик стекол сделан вывод о характере влияния Al_2O_3 и фторида на свойства и структуру стронцийборатных стекол.

Рис. 3, табл. 1, библиографический список 13.

Области применения новых стеклообразующих боратных систем достаточно обширны и разнообразны. Стронцийсодержащие стеклообразующие расплавы до недавнего времени рассматривались для разработки новых составов глазурей и некоторых специальных стекол. В последнее время на основе стронцийсодержащих систем (как силикатных, так и боратных) синтезированы технические ситаллы, стекла, поглощающие рентгеновские и γ -лучи, а также электровакуумные и т. д. [1].

В настоящей работе изучены стеклообразование и свойства новой неизученной системы на основе бората стронция, оксида алюминия и щелочно-земельных фторидов. Присутствие в исследованных стеклах условного стеклообразователя Al_2O_3 связано с исключительно благоприятным влиянием на увеличение таких важных характеристик стекол, как химическая и кристаллизационная устойчивость, механические и электрические характеристики и т. д. Стеклообразование фторсодержащих боратных расплавов рассматривалось нами с точки зрения эффекта температуры ликвидуса. Такой подход позволил также определить оптимальную область составов, при стекловании расплава которых можно ожидать получение устойчивых к кристаллизации стекол.

Синтез и исследование свойств стекол изучались методиками, приведенными в [2, 3]. Использование предварительно синтезированного нами SrB_2O_4 позволило снизить потери при стеклообразовании до $\sim 3,0$ масс. %. Синтез SrB_2O_4 из реактивов SrO «х.ч.» и H_3BO_3 «ос.ч.» был произведен в корундовом тигле при 650° . Оксид алюминия и фториды щелочно-земельных металлов вводились в шихту в виде реактивов марок «х.ч.» и «ос.ч.», соответственно. Варка стекол осуществлялась в платиновом тигле в силитовой печи при $1000\text{--}1300^\circ$. Стеклообразование оценивалось визуально, а в некоторых случаях, и микроскопически. После быстрого охлаждения расплава полученные образцы разделялись на три группы: стекло с кристаллическими включениями, полная кристаллизация или спек.

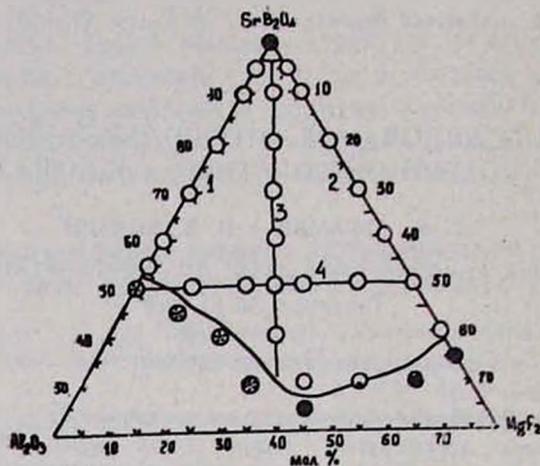


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$: \circ — прозрачные стекла \odot — стекло с кристаллическими включениями \otimes — кристаллизация расплава при отливке \times — непровар в условиях варки

Области стеклообразования как в псевдобинарных $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$, так и в тройных системах $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}_2$ (где R—Mg, Ca, Sr, Ba) расширяются с увеличением силы поля вводимого со фторидом катиона, т. е. в ряду $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. В системе $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ стеклообразование начинается с 5 мол. % вводимого Al_2O_3 и достигает 45 мол. %. Свыше 45 мол. % Al_2O_3 расплав кристаллизуется из-за непровара шихты. На рис. 1 представлена область стеклообразования в системе с фторидом магния. Данная область наиболее широкая среди изученных систем. Здесь же обозначены разрезы, по которым изучались свойства стекол.

Исследование алюмоборатных стекол, а также наши исследования показывают, что молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ не может быть более единицы [4, 5]. Два тетраэдра AlO_4 не могут соединяться непосредственно. На каждую молекулу Al_2O_3 необходима, по крайней мере, одна молекула SrO . Структура исходного SrB_2O_4 состоит из (BO_3) групп [6].

Метаборат не стеклется даже при резком охлаждении расплава. Введение Al_2O_3 и фторидов, начиная с 5 мол. %, способствует стеклообразованию, и часть бора переходит в четверную координацию [2, 3]. При рассмотрении температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) в псевдобинарных системах (рис. 2а) видно, что при введении Al_2O_3 температура снижается с 1160 до $\sim 890^\circ$, и минимум наблюдается при содержании Al_2O_3 30–35 мол. %. Ход температур ликвидуса как в данной системе, так и в системе с MgF_2 относится к простому эвтектическому типу. В отличие от силикатных, в боратных расплавах введение первых порций оксидов приводит не к уменьшению, а к увеличению связанности ковалентной сетки, что резко отражается на свойствах расплавов и стекол. Как показывает ДТА порошков стекол, до эвтектики количество выпадающих фаз достигает трех, причем, с увеличением содержания Al_2O_3 интенсивность низкотемпературного пика усиливается. Продуктами кристаллизации стекол являются бораты стронция ($2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, SrB_2O_4 и SrB_4O_7). Температура ликвидуса для составов 40–45 мол. % резко возрастает, а количество выпадающих фаз снижается до двух. Появление нового пика с максимумом $\sim 850^\circ$ свидетельствует об образовании тройного алюмоборатного соединения. Повышение тугоплавкости приводит к прекращению стеклования расплава из-за неполного провара шихты.

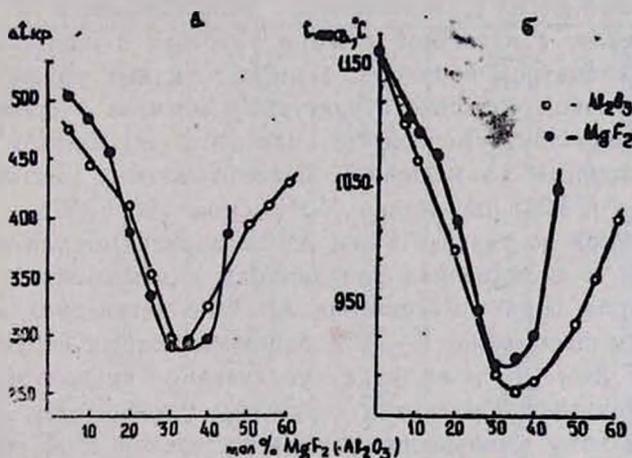


Рис. 2. Изменение температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) (а) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) (б) стекол по разрезам 1 и 2.

Таким образом, оксид алюминия до 35 мол. % понижает температуру ликвидуса, снижая величину энергии, необходимой для разрыва связей, а также изменяет структуру расплава, способствуя стеклообразованию. Аналогично действует Al_2O_3 и в других псевдобинарных системах с щелочно-земельными боратами [2, 3, 7]. Для системы с MgF_2 снижение $t_{\text{л}}$ более существенно и составляет 290° до температуры эвтектики.

Таким образом, резкое снижение температуры ликвидуса во фторсодержащих расплавах способствует более полному перераспределению атомов в расплаве. Это замедляет процесс атомной перегруппировки.

пировки при охлаждении расплава, облегчая образование стекла. Область прозрачных стекол доходит до 60 мол. % вводимого MgF_2 . Кристаллизационная способность стекол оценивалась температурным интервалом кристаллизации [2]. В целом ход изменений температурного интервала кристаллизации стекол коррелирует с изменением $t_{ликв}$ от состава. Уменьшение $\Delta t_{крист}$ в обеих системах свидетельствует об увеличении устойчивости стекол к кристаллизации.

Наиболее устойчивы стекла, расположенные в интервале 25—40 мол. % для системы с Al_2O_3 и 25—45 мол. % в системе с MgF_2 . Такая диаграмма указывает область составов, наиболее перспективных для разработки новых практических стекол. Дальнейшее увеличение в стеклах Al_2O_3 и MgF_2 приводит к росту $\Delta t_{крист}$ и усилению кристаллизационной способности стекол. Замена бората стронция на фторид и Al_2O_3 приводит к снижению плотности стекол во всем интервале вводимого компонента (см. табл.). При этом изменение плотности более существенно в системе с Al_2O_3 , несмотря на то, что молекулярный вес и плотность Al_2O_3 намного больше таковых для MgF_2 [8]. Рассмотрение объемов, занимаемых атомами, показывает, что введение MgF_2 не приводит к существенным объемным изменениям в исходной структуре стекла. По-видимому, образующиеся оксифторидные группы $Mg(O, F)_4$ оптимально распределяются в структурном каркасе стекла, в известной степени участвуя в построении сетки, а близость параметров боратных и оксифторидных групп способствует более компактной упаковке структурных мотивов в стекле.

Таким образом, уменьшение плотности по разрезу 2 связано с эквивалентным замещением более тяжелого метабората (мол. вес SrB_2O_4 —173,22) на легкий MgF_2 (мол. вес 62,31).

Для стекол по разрезу I ион Al^{3+} в каркасе стекла входит в виде групп AlO_4 , т. к. четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора. Расстояние $Al-O$ в тетраэдрах AlO_4 намного больше, чем расстояние $B-O$ в борокислородных структурных группах BO_3 и BO_4 [9] и по мере увеличения концентрации Al_2O_3 в стекле компактность упаковки структуры уменьшается. Это приводит к более резкому уменьшению плотности стекол этой серии по сравнению со стеклами, содержащими фторид магния. Влияние Al_2O_3 и MgF_2 на изменение плотности стекол по разрезам 3 и 4 носит аддитивный характер. В таблице приведены также значения температур стеклования (t_g) и температурного коэффициента линейного расширения (α) в интервале 20—300°. В основном наблюдается монотонное увеличение α и снижение t_g с введением MgF_2 по разрезам 2 и 4.

Совершенно иное влияние оказывает Al_2O_3 на α и t_g стекол. С увеличением содержания в стеклах оксида алюминия ТКЛР уменьшается, а увеличение t_g составляет примерно 45°. Отрицательный порционный вклад оксида алюминия объясняется тем, что, увеличивая долю стеклообразного каркаса, уменьшая действие модификатора (катиона стронция), они увеличивают вероятность вращения отдельных полиэдров сетки, нивелируя увеличение расстояний между атомами за счет свободного объема стекла без существенного увеличе-

ния общего объема [10]. Это становится более понятным при рассмотрении объемов, занимаемых атомами в 1 см^3 (см. табл.). С увеличением концентрации в стекле Al_2O_3 доля свободного объема увеличивается. В случае с MgF_2 в структурной сетке стекла образующиеся более ослабленные связи $\text{Mg}-\text{F}$ предопределяют возможность более существенных перераспределений ионов в межкаркасном пространстве. Несмотря на неизменность общего объема, занимаемого атомами в стеклах при увеличении концентрации MgF_2 , вышесказанное явление способствует более существенному росту ТКЛР и снижению tg стекл. Для разреза 3 зависимости α и tg от состава более сложные. До 40–45 мол. % вводимых ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$) наблюдается снижение α и tg , далее происходит как увеличение ТКЛР, так и температуры стеклования. Такая интересная зависимость свойств связана, по-видимому, как с совместным присутствием Al_2O_3 и MgF_2 , так и особой ролью иона фтора во многофторидных стеклах [11].

Таблица

Свойства стекол системы $\text{SrB}_2\text{O}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$

Состав стекла по синтезу, мол. %			Свойства стекол				
SrB_2O_6	Al_2O_3	MgF_2	$d, \text{ г/см}^3$	$V, \text{ см}^3$	$\alpha \cdot 10^7, \text{ град}^{-1}$	$\text{tg}, \text{ }^\circ\text{C}$	
95	5	—	3,437	0,597	91,5	554	разрез 1
90	10	—	3,391	0,589	91,3	555	
80	20	—	3,288	0,577	82,7	561	
70	30	—	3,115	0,554	73,1	568	
60	40	—	2,893	0,533	60,1	583	
55	45	—	2,805	0,516	58,7	592	
95	—	5	3,469	0,604	91,3	568	разрез 2
90	—	10	3,466	0,601	91,2	562	
80	—	20	3,459	0,602	96,2	546	
70	—	30	3,382	0,611	99,3	527	
60	—	40	3,370	0,601	106,3	515	
50	—	50	3,315	0,600	110,1	504	
40	—	60	3,259	0,600	112,0	490	
90	5	5	3,384	0,587	88,2	562	разрез 3
80	10	10	3,266	0,572	83,6	556	
70	15	15	3,164	0,561	81,9	530	
60	20	20	3,119	0,558	79,5	511	
50	25	25	3,093	0,541	79,7	515	
40	30	30	3,054	0,564	88,1	527	
50	10	40	3,281	0,588	92,3	526	разрез 4
50	20	30	3,209	0,58	83,8	511	
50	30	20	3,068	0,557	74,7	539	
50	40	10	2,961	0,541	66,1	572	

Данные по изучению вязкости в интервале размягчения стекол псевдобинарных систем (разрезы 1 и 2) приведены на рис. 3. До 20 мол. % введение Al_2O_3 приводит к снижению вязкости стекол. Изменение энергии активации вязкого течения (E_η) симбатно изменению tg . Далее наблюдается увеличение вязкости и E_η . Высокие значения энергии активации, более 200 кДж/моль, указывают на высокую прочность сочленения структурных групп в стекле. Введением

Al_2O_3 происходят координационные переходы $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_3$ и в каркас стекла входят группы (AlO_4) , в которых прочность одинарной связи $\text{Al}-\text{O}$ больше таковой в группах VO_4 (420 и 373 кДж, соответственно). Первые порции Al_2O_3 уменьшают вязкость за счет снижения уплотнения структуры, далее с увеличением количества групп с высокой энергией связи (VO_3 , AlO_4) вязкость увеличивается, несмотря на уменьшение компактности упаковки структурных мотивов в стекле. Увеличение вязкости сопровождается увеличением E_η до 305 кДж/моль. Энтропия активации вязкого течения (S_η), характеризующая «длину» стекла, имеет максимум при содержании 30 мол. % Al_2O_3 , соответствующий химическому составу соединения в стеклообразном состоянии [12].

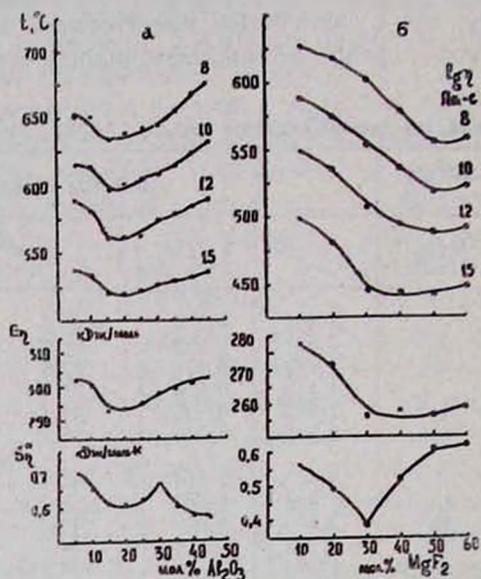


Рис. 3. Вязкость ($\lg \eta = 15, 12, 10, 8$) и энергетические параметры вязкого течения (E_η , S_η) стекол по разрезам 1 (а) и 2 (б).

Данное явление связывается как с большей прочностью связей, так и с их упорядоченностью. В системе $\text{SrB}_2\text{O}_4-\text{MgFg}_2$ идет снижение вязкости до 40—45 мол. % MgF_2 с образованием более коротких анионных групп $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, в результате чего происходят ослабления мостиковых связей $\text{B}-\text{O}-\text{B}$. Об этом свидетельствует уменьшение энергии активации от 280 до 265 кДж/моль. Одновременно при концентрации 40 мол. % MgF_2 и более наблюдается тенденция увеличения E_η , свидетельствующая о превалировании в анионном каркасе стекла магнийсодержащих групп, где ион фтора связан с сеткой стекла более прочными связями. Начиная с 50 мол. % MgF_2 наблюдается также и увеличение вязкости и энергетических параметров вязкого течения. Увеличение S_η до 0,62 кДж/моль у стекол, содержащих более 50 мол. % MgF_2 , связано с уменьшением числа ковалентно обобщенных вершин структурных полиэдров [13]. Высокие значения E_η (270 кДж/моль) свидетельствуют о высокой прочности и направленности связей структурных групп в стекле.

ՀՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍՏՐՈՆՑԻՈՒՄԲՐՈՐԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Հետազոտվել են ֆտոր պարունակող $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}_2$ ($R\text{—Mg, Ca, Sr, Ba}$) համակարգի ապակեզոլացումը, ապակիների բյուրեղացման ընդունակությունը:

Նլնելով ապակիների բաղադրության և t_{a} , $\Delta t_{\text{кр}}$, d , V -ի միջև գոյություն ունեցող կապից, նրանց դիլատոմետրիկ և մածուցիկության ընունթագրերից արված են ենթադրություններ ալյումինի օքսիդի և ֆտորիդի ազդեցության վերաբերյալ ստրոնցիումբորատային ապակիների հատկությունների և կառուցվածքի վրա:

A STUDY OF FLUOROCONTAINING STRONTIUM-BORATE GLASSES

G. M. ABRAHAMIAN and N. B. KNIAZIAN

The glassformation and crystallization trends in $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}$ ($R\text{=Mg, Ca, Sr, Ba}$) system have been studied.

On the basis of concentration dependences of t_{L} , Δt_{CR} , d , V as well as dilatometric and viscosity data the assumption has been made about the influence of Al_2O_3 and the fluoride on the properties and structure of strontium-borate glasses.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Стекло. Справочник/под ред. Н. М. Павлушкина. М., Стройиздат, 1973, с. 488.
2. Галоян К. К., Князян Н. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 438.
3. Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 356.
4. Оуэлл А. — Phys. Chem. Glasses. 1961, v. 2, № 3, p. 87.
5. Moore H., Macmillan P. W. — J. Soc. Glass. Technol., 1951, v. 35, № 43, p. 224.
6. Block S., Perloff A., Weir C. E. — Acta Cryst., 1964, v. 2, № 17, p. 314.
7. Торосян В. П., Оганесян Р. М., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 635.
8. Нараи-Сабо И. — Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, с. 504.
9. Аппен А. А. — Химия стекла. Л., Химия, 1974, с. 351.
10. Джавуцян С. Г. — Стекловидные и ситалловые спайи и покрытия для металлов с высоким ТКЛР. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора техн. наук. Л., 1988, с. 32.
11. Халилев В. Д. — Свойства и разработка новых оптических стекол. Л., Машиностроение, 1977, с. 216.
12. Немцов С. В. — Неорг. материалы, 1968, т. 4, с. 952.
13. Немцов С. В. — Стеклообразное состояние. М.—Л., Наука, 1965, с. 64.

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ L-МЕТИОНИНА В ПРОДУКТАХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА НАТРИЕВОЙ СОЛИ N-АЦЕТИЛ-DL-МЕТИОНИНА

А. С. ИВАНОВ, А. А. НАШАЯН, Г. В. ГЮЛЬХАНДЯН,
Ж. Ш. БАБАЯН и Б. С. СТЕПАНЯНЦ

Научно-исследовательский технологический институт аминокислот, Ереван
НПО «Армбиотехнология», Ереван

Поступило 6 VII 1990

Зависимость концентрации L-метионина в продуктах ферментативного гидролиза натриевой соли N-ацетил-DL-метионина от времени контролировали поляриметрическим методом. Величину угла оптического вращения реакционной смеси определяли при pH 1. Установлено, что максимальная концентрация L-метионина (30—31 мг/мл) достигается через 40—50 мин от начала процесса гидролиза.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Процесс получения L-аминокислот методом асимметрического синтеза основан на ферментативном гидролизе N-ацетилпроизводных L-аминокислот [1—5]. Исходя из соотношения скоростей гидролиза взятых порознь натриевых солей N-ацетил-L-метионина и N-ацетил-D-метионина 40000:1, соответственно [6], в реакционной смеси при асимметрическом гидролизе рацемата образуются в эквимолярных количествах натриевые соли L-метионина и N-ацетил-D-метионина.

Цель настоящей работы заключается в применении поляриметрического экспресс-метода анализа [7] роста концентрации L-метионина в процессе ферментативного гидролиза натриевой соли N-ацетил-DL-метионина взамен неудовлетворяющего нас по длительности (~ 0,5 ч) традиционного нингидринового способа [5].

В 1986—1989 гг. в НИТИА НПО «Армбиотехнология» на созданной универсальной, автоматизированной установке непрерывного действия был отработан технологический процесс получения L-метионина методом асимметрического гидролиза натриевой соли N-ацетил-DL-метионина, полученного из кормового DL-метионина с помощью иммобилизованного ферментного препарата—аминоацилазы микробного происхождения активностью 8000—14000 ед/г., и выданы впервые в СССР «Исходные данные на проектирование производства L-метионина». Предлагаемый метод контроля роста концентрации L-метионина заложен нами в исходных данных на проектирование. За основу предлагаемого метода принято явление влияния кислот на сдвиг угла молекулярного вращения (в градусах) водных растворов L-аминокислот и их производных [8].

Концентрацию (С) L-метионина в гидролизате (г/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{\alpha \cdot 1000 \cdot M \cdot P}{[\alpha]_{\text{сумм}} \cdot l}, \quad (1)$$

где α — величина оптического угла вращения раствора при длине волны 529 $\mu\text{м}$; M — относительная молекулярная масса L-метионина; P — разведение гидролизата, подкисленного до pH 1,0; $[\alpha]_{\text{сумм}}$ — суммарная величина молярного удельного вращения N-ацетил-D-метионина и L-метионина при pH 1,0, определенная экспериментально и равная 7685°; l — длина кюветы, дм .

Степень превращения N-ацетил-DL-метионина в L-метионин (A) в процентах рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{C \cdot 191,3 \cdot 100 \cdot 2}{M \cdot C_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где M — относительная молекулярная масса L-метионина; 191,3 — относительная молекулярная масса N-ацетил-DL-метионина. C — найденная концентрация L-метионина по формуле (1); $C_{\text{исх}}$ — концентрация N-ацетил-DL-метионина в растворе, приготовленном для гидролиза, мг/мл . Как показывают данные, лучшие результаты получаются, когда $C_{\text{исх}} = 0,5$ моль/л или 95,6 мг/мл .

В числителе число 2 показывает, что в результате асимметрического гидролиза из двух молекул N-ацетил-DL-метионина образуются по одной молекуле L-метионина и N-ацетил-D-метионина.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Процесс ферментативного гидролиза осуществляется при температуре $39^{\circ} \pm 1^{\circ}$ и pH $7,0 \div 7,4$. В стакан вместимостью 50 мл переносят 10 мл предварительно отфильтрованного гидролизата и при перемешивании (по каплям) подкисляют 1 M раствором соляной кислоты до pH $1 \pm 0,1$. По достижении указанного значения pH фиксируют количество израсходованной соляной кислоты (мл) и определяют величину P в уравнении (1).

Величину оптического угла вращения подкисленного гидролизата определяют на автоматическом поляриметре «Polamat» при длине волны 546,1 $\mu\text{м}$, с точностью измерения $\pm 0,01^{\circ}$ в кювете длиной 0,5 или 1,0 дм при 25° .

Установлено, что величины угла оптического вращения L-метионина и N-ацетил-D-метионина зависят от pH раствора. Для L-метионина величина молярного удельного вращения изменяется от $+3345^{\circ}$ при pH 1,0 до 1223° при pH 7,0. Для N-ацетил-D-метионина эта величина изменяется от $+4340^{\circ}$ при pH 1,0 до -306° при pH 7,0.

Представленные данные показывают, что L-метионин и N-ацетил-D-метионин имеют максимальное значение молярного удельного вращения со знаком плюс при pH 1,0, поэтому определение угла оптического вращения реакционной смеси, содержащей указанные соединения, проводили при pH 1,0.

Нами определено (табл.), что максимальная концентрация L-метионина ($30 \div 31$ мг/мл) в гидролизате достигается через 40 ÷ 50 мин от начала гидролиза при $C_{\text{нач}}$ субстрата, равной 0,5 моль/л.

Таблица

Динамика роста концентрации L-метионина

№ № пробы	Время от начала процесса, мин	Показания угла вращения, σ	Разведение, P	Концентрация L-метионина, C	Степень превращения, A
1	3	0,3658	2,2	15,62	41,86
2	6	0,4338	2,21	18,62	41,90
3	8	0,4819	2,21	20,81	55,77
4	11	0,104	2,23	22,99	61,61
5	15	0,5445	2,41	25,48	68,28
6	20	0,5670	2,38	26,20	70,22
7	25	0,5870	2,35	26,78	71,77
8	35	0,5700	2,51	27,79	74,47
9	45	0,4424	3,52	30,24	81,04
10	50	0,4508	3,52	30,82	82,60
11	55	0,4508	3,52	30,82	82,60
12	60	0,4500	3,50	30,58	81,95
13	65	0,4520	3,53	30,98	83,03
14	70	0,4500	3,50	30,58	81,95
15	80	0,4500	3,50	30,58	81,95
16	100	0,4500	3,50	30,58	81,95

* Приведенные данные соотнесены к длине волны натриевого источника света (589 н.м)

$$\alpha_{\text{Na}} = \frac{\alpha_{\text{H}_2}}{1,17543}$$

где α_{H_2} — угол вращения плоскости поляризации света, в градусах исследуемого вещества для ртутного источника света (411 н.м)

N-ԱՅԵՏԻԼ-DL-ՄԵԹԻՈՆԻՆԻ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԻ ՖԵՐՄԵՆՏԱՏԻՎ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐՈՒՄ Լ-ՄԵԹԻՈՆԻՆԻ ՊՐՈՇՄԱՆ ԲԵՎԵՌԱԶԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴ

Ա. Ս. ԻՎԱՆՈՎ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Գ. Ք. ԳՅՈՒԽԱՆԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Շ. ԲԱՐԱՅԱՆ և Բ. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

N-Այետիլ-DL-մեթիոնինի նատրիումական աղի ոչ սիմետրիկ հիդրոլիզի մեթոդով ստացվող L-մեթիոնինի կոնցենտրացիայի աճը ժամանակից կախված հսկել ենք բևեռաչափային մեթոդով: Ռեակցիոն խառնուրդի օպտիկական պտտման անկյունը որոշված է pH=1 արժեքում: Հիդրոլիզի սկզբից 40—50 րոպե անց ռեակցիոն խառնուրդում L-մեթիոնինի կոնցենտրացիան հասնում է առավելագույն արժեքի (30—31 մգ/մլ):

POLARIMETRIC METHOD FOR L-METHIONINE DETERMINATION IN ENZYMATIC HYDROLYSIS PRODUCTS OF SODIUM SALT OF N-ACETYL-D,L-METHIONINE

A. S. IVANOV, A. A. PASHAYAN, G. V. GYULKHANDANIAN,
Kz. Sh. BABAYAN and B. S. STEPANIANIS

Time dependences of L-methionine concentration growth obtained by asymmetric hydrolysis of sodium salt of N-acetyl-D,L-methionine was checked by polarimetric method. Optical rotation angle of the reaction mixture was determined at pH=1. It has been shown that maximum of concentration (32–33 mg/ml) of L-methionine is achieved within 40–50 min from the start of the hydrolysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Smorodintzev J. A. — J. Physiol. Chem., 1922, v. 124, p. 123.
2. Mori T. — J. Biochem., 1939, v. 29, p. 225.
3. Nawa K. — J. Biochem., 1938, v. 28, p. 237.
4. Neuberg K., Linhard K. — J. Biochem., 1924, v. 147, p. 372.
5. Авт. свид. № 910603 (1981), СССР/Степанов В. М., Лобарева Л. С., Малинка М. К., Амирханян О. М., Амирханян М. М., Елания М. Ф., Матевосян Р. О. — Бюлл. изобр., 1982, № 9.
6. Гринштейн Д. Т., Виниц М. — Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1965, с. 85.
7. Сатарова Д. Э., Ныс П. С., Скворцова Е. Е., Корчагин В. Б., Савицкая Е. М. — Антибиотики, 1982, № 1, с. 6.
8. Greenstein J. P., Winitz S. M., Otey M. C. — J. Biol. Chem., 1953, v. 204, p. 307.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 293–298 (1991 г.)

УДК 547.724.543.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВНУТРЕННЕЙ СОЛИ 3-ЦИАНО-4-(N-ПИРИДИ- НИЙ-)МЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ-Δ³-БУТЕНОЛИДА.

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

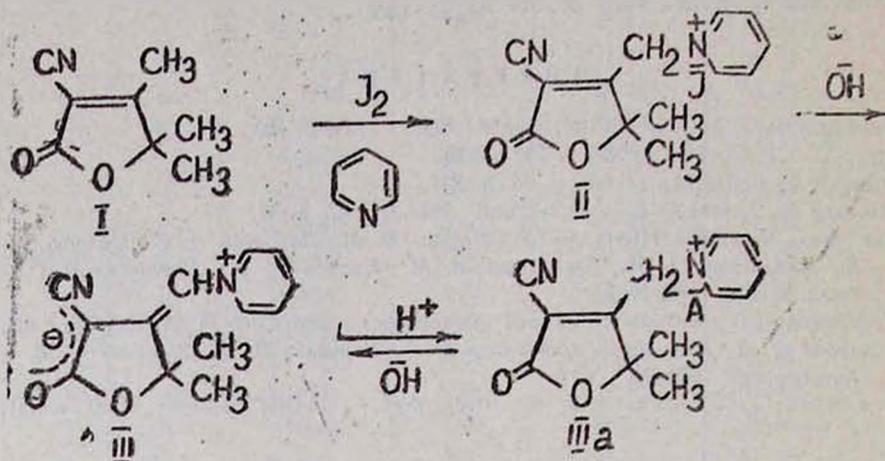
Поступило 27 XII 1990

Взаимодействием 3-циано-4,5,5-триметил-Δ³-бутенолида с пиридином и йодом по реакции Кинга синтезирован соответствующий йодид 4-(N-пиридиний)метил-Δ³-бутенолида, который в основной среде неожиданно трансформируется во внутреннюю соль, содержащую насыщенное γ-лактонное кольцо. Изучено поведение этого соединения в качестве индикатора кислотно-основного титрования.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Ряд соединений, входящих в структуру γ-лактонного и пиридинового кольца, обладает болеутоляющим действием, сравнимым с амидопирином [1, 2]. С целью синтеза потенциально биологически ак-

тивных непредельных γ -лактонов, содержащих пиридиновое кольцо, нами осуществлена реакция Кинга [3] на примере 3-циано-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида (I) [4]. Реакцию осуществляли кипячением соединения I с безводным пиридином и йодом в растворе сухого хлороформа. Был выделен йодид 3-циано-4-(N-пиридилий)метил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида (II) с выходом 86%. Как показали биологические исследования, соединение II обладает умеренной антимикробной и антибактериальной активностью. При введении синтезированного йодида II в реакцию с *l*-нитрозодиметиланилином в основной среде для осуществления реакции Кренке [5] соединение II неожиданно трансформировалось во внутреннюю соль III, содержащую насыщенное γ -лактоновое кольцо.



Строение соединений II и III доказано данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров.

Изучены также некоторые свойства соединения III с целью применения его в аналитической химии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Раствор соединения III готовили растворением точной навески в этиловом спирте. Потенциометрические измерения проводили на рН-метре милливольтметре «рН-121». В качестве индикаторного электрода был применен стеклянный электрод, электрод сравнения—хлор-серебряный. Снятие вольтамперных кривых проводили на собранной амперометрической установке. Индикаторный электрод—проволочный платиновый микроэлектрод, электрод сравнения—ртутиодидный. Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре «СФ-16».

Внутренняя соль 3-циано-4-(N-пиридилий)метил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида. Смесь, состоящую из 1,51 г (0,01 моля) соединения I и 2,54 г (0,01 моля) металлического йода, растворяют в 6 мл абс. пиридина и 50 мл безводного хлороформа и кипятят с обратным холодильником 2 ч. Через 5 ч фильтруют осадок черного цвета, промывают эфиром и сушат на воздухе. Получают 3,05 г (85,7%) йодида 3-циано-4-(N-пи-

ридивий) метил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида (II), т. пл. 240°. Найде-
но, %: С 43,59; Н 3,89; N 8,02; J 35,79. $C_{12}H_{13}O_2N_2J$. Вычислено, %:
С 43,83; Н 3,69; N 7,87; J 35,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (P_2); 1643
($C=C$); 1770 ($C=O$ лакт.), 2240 ($C\equiv N$).

Подщелачиванием йодида 3-лиано-4-(N-пиридиний) метил-5,5-дими-
тил- Δ^3 -бутенолида 5% водным раствором гидроксида натрия выде-
ляют кристаллическое вещество III красного цвета с т. пл. 228°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,767 д (2H, H-орто); 8,314 т (1H, H-пара);
7,999 т (2H, H-мета); 6,447 с (1H, $C=CH$); 3,304 с (1H, OH); 1,440 с
(6H, $2CH_3$).

а) Исследование взаимодействия соединения III с гидроксидом
калия методом потенциометрического титрования. Из литературных
источников известно, что лактоны могут взаимодействовать с едкой
щелочью с раскрытием лактонного цикла. Для выяснения возможно-
сти протекания вышеназванной реакции проведено исследование с ис-
пользованием метода потенциометрического титрования. С этой целью
к раствору с известной концентрацией соли III добавляли заведомо
избыточное, точно отмеренное количество гидроксида калия. Затем
щелочь оттитровывали рабочим раствором серной кислоты. Титрова-
ние проводили как при комнатной температуре, так и после кипяче-
ния в течение 5 мин.

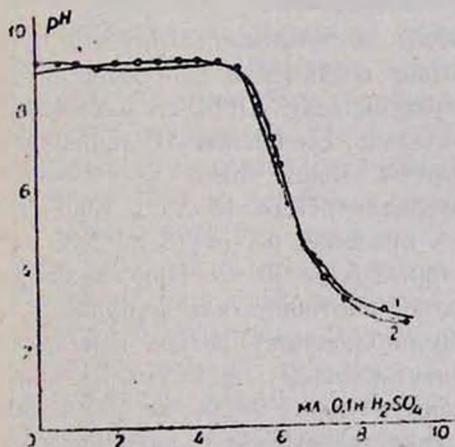


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования 5,0 мл 0,13 н КОН в присутствии 20,0 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М соединения III без нагревания (кр. 1) и с нагреванием (кр. 2).

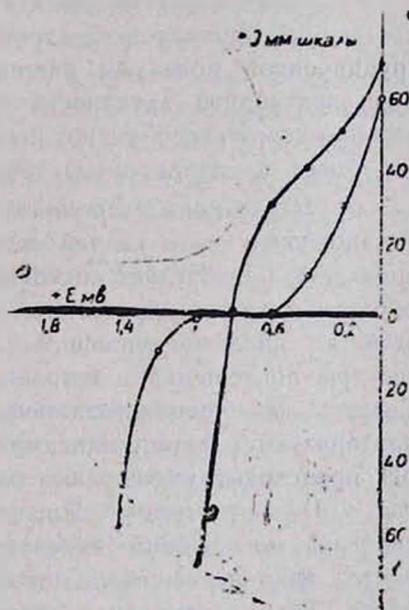


Рис. 2. Вольтамперные кривые: 1) фона — 0,5 н H_2SO_4 , 2) 5,0 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М соединения III на фоне 0,5 н H_2SO_4 , $v = 25,0$ мл.

Как видно из данных рис. 1, затрата кислоты точно соответствует оттитровыванию добавленного раствора гидроксида калия. Затрата едкой щелочи на взаимодействие с солью III не отмечается, следо-

вательно, раскрытие лактонного цикла не наблюдается. В щелочном растворе структуру соединения можно представить в виде формулы III. Стабильность вышеуказанного соединения в основной среде может быть объяснена частично наличием двух алкильных заместителей при C₅.

б) *Изучение вольтамперных характеристик соединения III.* Исходя из высокой реакционной способности лактонов было интересно выяснить электрохимическое поведение соли III. С этой целью на различных фонах (0,1 н—9 н H₂SO₄) были сняты вольтамперные характеристики IIIа как в прямом, так и обратном направлениях. Этиловый спирт в описываемых условиях неэлектроактивен.

Как видно из приведенных кривых рис. 2, IIIа проявляет электродную активность в катодной и анодной областях со степенью обратимости, близкой к нулю. Для выяснения вопроса, за счет каких функциональных групп происходит процесс окисления и восстановления, в этих же условиях были сняты вольтамперные кривые I. Исчезновение катодного процесса говорит о том, что ответственной за процесс восстановления является пиридиновый метиловый группа в положении 4 лактонного цикла. Изучение зависимости диффузионного тока от концентрации реагента при различной кислотности показало, что наблюдается его снижение при кислотности выше 7 н.

Изучение вольтамперных кривых в щелочной среде показало, что реагент не проявляет электроактивности, что можно объяснить перегруппировкой молекулы реагента в щелочной среде. Факт проявления электродной активности реагента может быть использован для амперометрического титрования по току реагента. Особое значение это имеет в случае определения неактивного иона.

в) *Изучение электронных спектров поглощения соединения III.* Установлено, что в кислой среде раствор соединения III бесцветен, в щелочной приобретает лимонно-желтую окраску. Процесс изменения окраски является обратимым, следовательно, соединение III проявляет свойства кислотно-основного индикатора. Были сняты электронные спектры поглощения в широком интервале рН от 13 до 1 (рис. 3). Спектры поглощения соединения III в пределах рН от 13 до 3,75 характеризуются двумя максимумами: при 315 и 415 н.м. При снижении рН происходит уменьшение оптической плотности как в области I, так и II максимумов. При рН 3,56 наблюдается резкое изменение спектров поглощения: исчезают вышеназванные максимумы и появляется ярко-выраженный новый максимум при $\lambda = 290$ н.м в УФ области. Такие изменения спектров свидетельствуют о наличии двух таутомерных форм, что представлено в вышеприведенной схеме таутомерным переходом III \rightleftharpoons IIIа. Согласно ионно-хромофорной теории индикаторов, появление цветности в основной среде объясняется образованием системы сопряженных связей у таутомерной формы III. Как видно из вышенаписанных таутомерных форм, в щелочной среде отщепляется ион водорода.

Для определения рК-индикатора был использован графический метод [6], согласно которому рН = 5,80. рК-индикатор был опре-

делен также визуально, колориметрически, методом стандартных серий [7]. В этом случае $pK = 5,96$. Таким образом, среднее значение pK -индикатора, полученное двумя методами, равно 5,81.

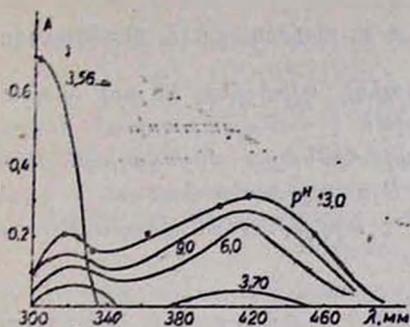


Рис. 3. Электронные спектры поглощения $4 \cdot 10^{-2}$ М соединения III при различных рН.

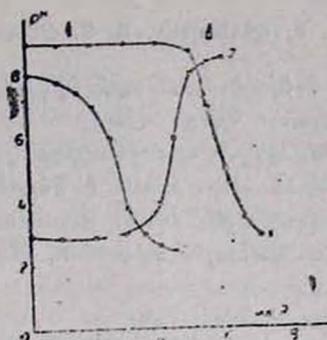


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования: кр. 1 — 5,0 М 0,1 N H_2SO_4 , кр. 2 — 5,0 мл 0,13 N KOH, кр. 3 — 5,0 мл 0,058 N NH_4OH , $v = 100$ мл.

г) *Применение соединения III в качестве кислотно-основного индикатора.* Для выяснения интервала перехода окраски индикатора было проведено потенциометрическое титрование серной кислоты раствором KOH в присутствии 5 капель 0,1% спиртового раствора индикатора. Как видно из рис. 4 (кр. 1), скачок потенциала на кривой титрования отмечается в интервале рН от 4,0 до 8,0. Одновременно было визуально отмечено, что изменение окраски от бесцветной до лимонно-желтой отмечается начиная от рН 4,1. Следовательно, изменение окраски индикатора находится в области скачка потенциала и индикатор может быть применен при титровании сильной кислоты сильным основанием. На рис. 4 (кр. 2 и 3) приведены результаты потенциометрического титрования сильной щелочи сильной кислотой, а также слабого основания сильной кислотой.

Таким образом, доказано, что вышеназванный индикатор может быть применен в методе кислотно-основного титрования для визуальной индикации конечной точки титрования. Описываемый индикатор является одноцветным. Это облегчает фиксирование к.т.т. и является преимуществом по сравнению с обычно применяемыми индикаторами (метил-оранж, метил-красный), «работающими» в области низких значений рН. Произведен расчет индикаторных ошибок титрования. В случае применения 0,1 N растворов серной кислоты и гидроксида калия водородная ошибка титрования равна +0,02%, а щелочная ошибка—0,05%, что находится в допустимых пределах.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՔՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Յ-ՑԻԱՆ-4-(N-ՊԻՐԻԴԻՆԻՈՒՄ)ՄԵՔԻԼ-5,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-Δ³-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴԻ ՆԵՐՔԻՆ ԱՂԻ ՍԻՆՏԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ԱՆԱՎԵՏԻՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ Ե Գ. Ն. ՇԱՊՈՇԻՆԻՎԱ

3-Ցիան-4,5,5-տրիմեթիլ-Δ³-բուտենոլիդի պիրիդինի և յոդի փոխազդեցությամբ կինդի ռեակցիայով սինթեզված է համապատասխան 4-պիրիդինիումմեթիլ-Δ³-բուտենոլիդի յոդիդը, որը հիմնային միջավայրում անսպասելիորեն վերածվում է ներքին աղի Այդ աղը պարունակում է հագեցած γ-լակտոնային օղակ: Ուսումնասիրված է այդ միացման վարքադիմոր որակները: Տիտրացիայի տիտրման ինդիկատոր:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF SOME ANALYTICAL PROPERTIES OF THE INTERNAL SALT OF 3-CYANO-4-(N-PYRIDINIUM)METHYL-Δ³-BUTENOLIDE

A. A. AVETISSIAN, A. A. HAKHNAZARIAN, G. S. MELIKIAN
and G. N. SCHAPOSHNIKOVA

By King's reaction between 3-cyano-4,5,5-trimethyl-Δ³-butenolide, pyridine and iodine the corresponding iodide of 4-pyridiniummethyl-Δ³-butenolide has been synthesized, the latter unexpectedly was converted in basic medium into internal salt, containing saturated γ-lactone ring. The usefulness of the product as an indicator for acid-base titration has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cougnelet J. — Trav. Soc. Planch. Montpellier, 1973, v. 33, № 3, p. 23; ԻՋԽիմ. 1971, 13Ջ32.
2. Пат. 86627 (1971), ГДР/Степсак Г., Шакнис В., Шмидт М.—РЖХим., 1973, 13, Н 87 П.
3. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции в органической химии. М., Химия, 1976, с. 304.
4. Аветисян А. А., Мангасарян И. А., Дангян М. Т., Меликян Г. С., Мацоян С. Г.—ЖОрХ, 1971, № 7, с. 964.
5. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции в органической химии. М., Химия, 1976, с. 238.
6. Юнг Г. В. — Инструментальные методы химического анализа. М., Госатоиздат, 1963, с. 19.
7. Алексеев В. Н. — Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1958, с. 486.

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ
N-ПИРИМИДИНИЛАМИНОКИСЛОТ

Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН, П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский институт народного хозяйства

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 24 IX 1990

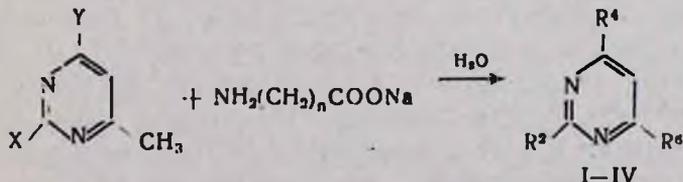
Описан синтез некоторых производных N-пиримидиниламинокислот, осуществляемый взаимодействием соответствующих хлорпиримидинов с аминокислотами в водных растворах едкого натра. Показано, что 4,6-дихлор-2-метилпиримидин с γ -аминомасляной кислотой и глицином в зависимости от соотношения реагентов дает моно- или дипроизводное. Изучен масс-спектральный распад синтезированных соединений, проведено их биологическое исследование.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами был осуществлен синтез некоторых O-пиримидинилоксимов кетонов [1]. Среди соединений этого класса были обнаружены вещества, обладающие свойством усиливать мозговой кровоток. Следует отметить, что действие на мозговой кровоток для соединений пиримидиновой группы ранее не отмечалось. В то же время известно, что подобной активностью обладает γ -аминомасляная кислота, которая нашла применение в медицинской практике для лечения заболеваний, связанных с нарушением мозгового кровообращения (препараты «Аминалон», «Гаммалон», «ГАВА»). [2]. Поэтому представляло интерес осуществить синтез производных пиримидина, включающих аминокислотный фрагмент, в том числе и остаток γ -аминомасляной кислоты.

В литературе описан синтез ряда C-пиримидиниламинокислот [3, 4], имеются отдельные данные и о синтезе некоторых N-пиримидиниламинокислот [5—7].

Нам не удалось осуществить нуклеофильное замещение атома хлора на аминокислотный остаток в спиртовом растворе из-за протекающего конкурентного процесса образования алкоксипиримидина. Конденсация проведена взаимодействием в воде 2,4-диметил-6-хлор- и 4,6-диметил-2-хлорпиримидинов с натриевыми солями аминокислот, в результате чего получены соединения I—IV (табл. 1).



A. X = Cl; Y = CH₃. I. R² = NHCH₂COOH; R⁴ = R⁶ = CH₃.

B. X = CH₃; Y = Cl. II. R² = NH(CH₂)₂COOH; R⁴ = R⁶ = CH₃;

III. R² = R⁴ = CH₃; R⁶ = NHCH₂COOH;

IV. R² = R⁴ = CH₃; R⁶ = NHCH(COOH)CH₂CH₂COOH

Изучены некоторые биологические свойства водорастворимых солей синтезированных амчиокислот. Натриевая соль соединения I проявляет гипотензивный эффект, а также обладает умеренным мембраностабилизирующим действием. То же соединение понижает сопротивление мозговых артерий на 8,45, а натриевая соль II—на 20,3%. В дозе 20 мг/кг соединение X усиливает мозговой кровоток на 34,5%, понижая сопротивление сосудов на 21,78%. Те же показатели для соединения XI равны 32,6 и 22,8%. Соединение IV в виде натриевой соли обладает мембраноальтерирующей активностью, монокалиевая соль соединения VII проявляет умеренный седативный эффект и слабое обезболивающее действие, тогда как моонатриевая соль проявила умеренный обезболивающий эффект. Дикалиевая соль VII обнаружила слабое стимулирующее действие на ЦНС.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60», внутренний стандарт—ГМДС, масс-спектры—на приборе «IKB-2091» (Швеция) при энергии ионизации 70 эВ, с прямым вводом вещества в источник и автоматической обработкой данных на ЭВМ. ТСХ проводили на пластинках «Silufoi UV-254», элюент—пропанол—2:25% NH₃:H₂O в соотношении 7:1:0,5, проявитель—пары йода.

Общая методика получения N-(диметилпиримидинил)аминокислот (I—IV). В 50 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают раствор 6,6 г (0,165 моля) едкого натра в 30 мл воды, добавляют 0,15 моля соответствующей аминокислоты (в случае глутаминовой кислоты количество щелочи удваивается). После полного растворения кристаллов кислоты добавляют 14,2 г (0,1 моля) 4,6-диметил-2-хлорпиримидина или 2,4-диметил-6-хлорпиримидина, соответственно. Смесь кипятят с обратным холодильником 12 ч до гомогенизации, охлаждают, подкисляют конц. соляной кислотой до pH 4,5—5,0. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают 15 мл воды, 10 мл ацетона. Перекристаллизовывают из раствора вода-этанол, 3:2. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Получение N-(2-метил-4-хлорпиримидинил-6)аминокислот (V, VI). В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают раствор 4,4 г (0,11 моля) едкого натра в 30 мл воды, добавляют 0,1 моля соответствующей аминокислоты. После растворения добавляют 16,3 г (0,1 моля) 2-метил-4,6-дихлорпиримидина, смесь перемешивают при 70° в течение 2 ч, затем кипятят до гомогенизации. Охлаждают, подкисляют соляной кислотой до pH 5, выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Для очистки от продукта дизамещения кристаллы растворяют в 20 мл ацетона, отфильтровывают нерастворившуюся часть, фильтрат упаривают, получают чистый продукт (табл. 1, 2).

Получение N-(2-метилпиримидинил-4,6)-бис-аминокислот (VII, VIII). В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают раствор 12,4 г (0,31 моля) едкого

Таблица

Замещенные N-пиримидинламиннокислоты

Соединение	R ²	R ⁴	R ⁶	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
I	NHCH ₂ COOH	CH ₃	CH ₃	80	215—215,5	53,11	6,15	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₂	53,03	6,12
II	NH(CH ₂) ₃ COOH	CH ₃	CH ₃	78	151—152	57,53	7,35	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₂	57,40	7,23
III	CH ₃	CH ₃	NHCH ₂ COOH	80	275	53,12	6,21	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₂	53,03	6,12
IV	CH ₃	CH ₃	NHCH(COOH)	80	250—251	52,07	6,00	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄	52,17	5,97
V	CH ₃	Cl	(CH ₂) ₃ COOH	74	203—204	41,53	3,77	C ₇ H ₉ ClN ₃ O ₂	41,69	4,00
VI	CH ₃	Cl	NHCH ₂ COOH	75	145—146	47,25	5,43	C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	47,05	5,27
VII	CH ₃	NHCH ₂ COOH	NHCH ₂ COOH	95	204—206	45,20	5,27	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₄	41,98	5,04
VIII	CH ₃	NH(CH ₂) ₃ COOH	NH(CH ₂) ₃ —COOH	90	212—213	52,99	7,08	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₄	52,67	6,81
IX	CH ₃	OCH ₃	NH(CH ₂) ₃ COOH	95	153—155	53,25	6,67	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₃	53,30	6,72
X	CH ₃	OC ₂ H ₅	NH(CH ₂) ₃ COOH	78	158—159	55,44	7,35	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ O ₃	55,19	7,16
XI	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	NH(CH ₂) ₃ COOH	74	170—172	53,71	7,41	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₃	55,83	7,56

Масс- и ПМР спектры соединений I—XI

Соединение	ПМР спектр		Масс-спектры, m/e (%)
	растворитель	шкала δ , м. д.	
I	(CD ₃) ₂ SO	2,2 (1,6-CH ₃ , с. 6H), 3,9 (CH ₂ , д. 2H), 6,45 (5-H, с. 1H), 7,0 (NH, т. 1H)	181 (6), 137 (100), 108 (54), 107 (29), 94 (7), 93 (9), 67 (34), 66 (11), 55 (10), 53 (7)
II	CDCl ₃	1,1—2,4 (CH ₂ , м. Н), 2,18 (CH ₃ , с. 6H), 3,5 (CH ₂ , м. 2H), 6,2 (5-H, с. 1H), 9,5 (NH, у. с. 1H)	209 (17), 191 (20), 161 (6), 162 (8), 150 (51), 148 (25), 136 (100), 123 (25), 108 (18), 17 (15), 67 (21)
III	CF ₃ COOH	2,0 (2-CH ₃ , с. 3H), 2,35 (4-CH ₃ , с. 3H), 4,15 (CH ₂ , д. 2H), 6,3 (5-H, с. 1H), 7,2 (NH, у. с. 1H)	181 (11), 137 (100), 136 (85), 108 (84), 107 (61), 67 (49), 66 (42), 55 (7), 54 (11), 43 (8), 52 (9)
IV	CF ₃ COOH	2,10 (2-CH ₃ , с. 3H), 2,5 (4-CH ₃ , с. 3H), 2,17—2,50 (CH ₂ , CH ₂ , у. м. 4H), 4,8 (CH, м. 1H), 6,3 (5-H, с. 1H), 7,15—7,2 (NH, д. 1H)	253 (1), 191 (55), 162 (100), 150 (72), 148 (41), 16 (78), 123 (26), 108 (31), 107 (67), 67 (37), 66 (9)
V	CDCl ₃	2,31 (CH ₃ , с. 3H), 4,0 (CH ₂ , д. 2H), 5,89 (5-H, с. 1H), 7,88 (NH, у. с. 1H)	201 ^b (13), 157 ^b (92), 156 ^b (100), 128 ^b (43), 127 ^b (35), 90 (17), 87 (18), 86 (15), 66 (11), 52 (21), 41 (9)
VI	(CD ₃) ₂ SO	1,44—2,43 (м. 4H), 2,22 (CH ₃ , с. 3H), 3,18 (CH ₂ , м. 2H), 6,22 (5-H, с. 1H), 7,55 (NH, у. с. 1H)	229 ^b (25), 170 ^b (100), 156 ^b (76), 143 ^b (39), 127 ^b (27), 90 (7), 87 (7), 86 (9), 67 (11), 66 (8), 52 (8)
VII	D ₂ O/КОД	2,38 (CH ₃ , с. 3H), 4,0 (CH ₂ , д. 2H), 4,24 (CH ₂ , д. 2H), 6,5 (5-H, с. 1H)	240 (0,1), 239 (0,15), 224 (8), 222 (18), 211 (11), 193 (53), 183 (17), 167 (80), 152 (50), 138 (100)
VIII	D ₂ O/КОД	1,75—2,3 (алиф., м. 8H), 2,3 (CH ₃ , с. 3H), 2,32 ((CH ₂) ₂ , т. 4H), 6,45 (5-H, с. 1H)	296 (0,1), 278 (29), 260 (21), 223 (19), 219 (100), 203 (73), 192 (28), 138 (22), 108 (11), 107 (13), 67 (1)
IX	(CD ₃) ₂ SO	1,67—2,0 (CH ₂ CH ₂ , м. 4H), 2,12 (2CH ₃ , с. 3H), 2,27 (CH ₃ O, с. 3H), 2,15 (CH ₂ , т. 2H), 5,6 (5-H, с. 1H)	225 (22), 207 (7), 166 (100), 164 (8), 152 (59), 19 (24), 138 (10), 82 (9), 68 (17), 67 (), 56 (56)
X	(CD ₂) ₂ SO	1,18 (CH ₃ —CH ₂ , т. 3H), 1,5—2,5 (CH ₂ CH ₂ , м. 4H), 2,20 (CH ₃ , с. 3H), 3,09 (CH ₂ , м. 2H), 4,13 (CH ₂ CH ₃ , к. 2H), 5,5 (5-H, с. 1H), 7,0 (NH, у. с. 1H)	239 (31), 224 (29), 221 (27), 206 (27), 08 (100), 166 (57), 153 (32), 152 (33), 138 (63), 68 (43), 67 (19)
XI	(CD ₃) ₂ SO	1,42 ((CH ₃) ₂ CH, д. 6H), 1,6—2,1 (CH ₂ CH ₂ , м. 4H), 2,15 (CH ₃ , с. 3H), 2,8 (CH ₂ , м. 2H), 3,3 (ОСН, м. 1H), 5,5 (5-H, с. 1H), 6,8 (NH, у. с. 1H)	253 (34), 238 (59), 235 (25), 220 (33), 195 (27), 194 (32), 177 (25), 152 (62), 138 (100), 111 (25), 68 (33)

* Приведены M⁺ и 10 наиболее интенсивных пиков.** Приведены ионы, содержащие изотоп ³⁵Cl.

натра в 30 мл воды, добавляют 0,3 моля соответствующей аминокислоты. После растворения кристаллов добавляют 16,3 г (0,1 моля) 2-метил-4,6-дихлорпиримидина. Смесь кипятят при интенсивном перемешивании до полной гомогенизации. Охлаждают, подкисляют конц. соляной кислотой до pH 5, фильтруют, промывают водой, ацетоном, сушат при 50° (табл. 1 и 2).

Получение N-(2-метил-4-алкоксипиримидинил-6)аминокислот (IX—XI). К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 1 г (0,043 моля) металлического натрия и 20 мл соответствующего спирта, добавляют раствор 6,9 г (0,03 моля) N-(2-метил-4-хлорпиримидинил-6)аминомасляной кислоты в 15 мл соответствующего спирта. Кипятят в течение 4 ч до полного исчезновения исходного пиримидина по ТСХ. Отгоняют спирт в вакууме водоструйного насоса, добавляют 20 мл воды и подкисляют соляной кислотой до pH 5. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и ацетоном (табл. 1, 2).

ՈՐՈՇ ՏԵՂԱԿԱՎԱՍԻՆ ԱՆՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻԼԱՄԻՆՈՔՍՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ, Ն. Գ. ԲԱԼԱՍԱՆՅԱՆ, Գ. Բ. ՏԵՐԵՆՏԵՎ և Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ

Նկարագրված է որոշ տեղակալված N-պիրիմիդինիլամինոթթուների սինթեզը, որը իրականացված է համապատասխան քլորպիրիմիդինների և ամինոթթուների փոխազդեցությամբ նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթներում:

Ապացուցված է, որ 4,6-դիքլոր-2-մեթիլպիրիմիդինը γ -ամինոկարագաթթվի և գլիցինի հետ, կախված ռեագենտների հարաբերությունից, տալիս է մոնո- և դիածանցյալներ:

Ուսումնասիրված է սինթեզված միացությունների մասս-սպեկտրայ տրոհումը, կատարված է նրանց կենսաքանակապես հետազոտությունը:

SYNTHESIS AND MASS-SPECTRAL INVESTIGATION OF SOME SUBSTITUTED N-PYRIMIDINYLAMINOACIDS

G.H. DANAGULIAN, N. G. BALASANIAN, P. B. TERENT'YEV
and M. G. ZALINIAN

The synthesis of some derivatives of N-pyrimidinylaminoacids carried out by the reaction of corresponding chloropyrimidines with aminoacids in water solutions of sodium hydroxide is described in the paper.

It has been shown that the reaction of 4,6-dichloro-2-methyl-pyrimidine with γ -aminobutyric acid and glycine, depending on the proportion of reagents gives mono- or di- derivatives. Mass spectrum of the synthesized compounds has been studied, their biological investigation has been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Данагулян Г. Г., Баласаян Н. Г., Терентьев П. Б., Залиян М. Г. — ХГС, 1989, № 12, с. 1644.

2. Машковский М. Д. — Лекарственные средства. М., Медицина, 1988, т. 1, с. 119.
3. Швачкин Ю. П., Шпрунка И. К., Бабенко Л. Н. — Вест. МГУ, сер. хим., 1968, № 5, с. 111.
4. Швачкин Ю. П., Коршунова Г. А. — Вест. МГУ, сер. хим., 1968, № 3, с. 105.
5. Черкасов В. М., Капран Н. А., Третьякова Г. С., Латенко В. А. — ХГС, 1969, № 1, с. 124.
6. Gizzo C. V., Wezshol K. N. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 3, p. 604.
7. Thomil C. J., Tison J. M., Anselme J. P., Hunsberger I. M. — Org. Prep., Proced., 1969, № 1, p. 137.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 305—310 (1991 г.)

УДК 547.423+547.412+547.312

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕРМИНАЛЬНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ 1,4-ГЛИКОЛЕЙ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Х. ХАЧАТРЯН, А. А. САФАРЯН,
М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 1990

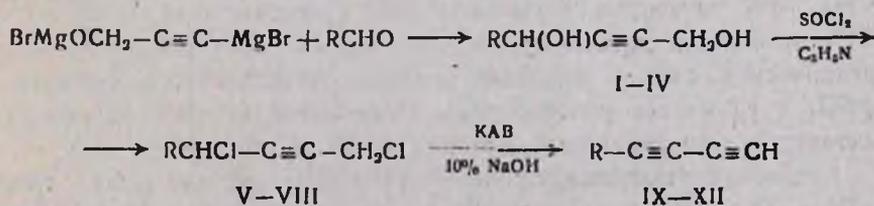
Предложен препаративный метод трехстадийного синтеза терминальных алкилдиациетиленов на базе пропаргилового спирта с использованием межфазного катализа на стадии элиминирования.

Табл. 3, библиографические ссылки 8.

Известно, что одним из способов получения моноалкилдиациетиленов является метод разработанный Джонсом с соотр., из 1,4-дихлорбутина дегидрохлорированием амидом натрия и дальнейшего алкилирования галоидалкилом или алкилсульфатом получающегося диациетилена [1].

Сообщается, что монозамещенные диациетилены могут быть синтезированы исходя из первично-вторичных гликолей [2].

Используя успехи, достигнутые в области межфазного катализа в реакциях элиминирования [3, 4], нами предпринята попытка разработать методы получения терминальных диациетиленов на основе пропаргилового спирта. Реагент Гриньяра, полученный из пропаргилового спирта с различными альдегидами, образует замещенные 1,4-ацетиленовые гликоли I—IV, которые посредством превращений в соответствующие непредельные хлориды V—VIII были вовлечены в реакцию дегидрохлорирования 10% водным раствором гидроксида натрия в присутствии катамина АВ (диметилалкилбензиламмоний хлорида) с образованием алкилдиациетиленов IX—XII:



где R = CH₃-, C₂H₅-, n-C₃H₇-, изо-C₃H₇-.

Дихлориды V—VIII, полученные из 1,4-гликолей I—IV (табл. 1) действием тионилхлорида в пиридине, представляют собой в основном ацетиленовые дихлориды, имеющие в своем составе и алленовые хлориды, на что указывает наличие в ИК спектрах поглощений для алленовой ($1960, 1970 \text{ см}^{-1}$) и $=\text{CH}$ (3040 см^{-1}) группировок, а также наличие сигналов в области винильных протонов в ПМР спектрах и данные газожидкостной хроматографии. Это согласуется с литературными данными—при реакции ацетиленовых карбинолов с SOCl_2 в пиридине имеет место и 1,3-аномальное замещение [5].

Чистота полученных дихлоридов, по данным ГЖХ (табл. 2), ниже у хлоридов V и VIII, где $\text{R} = \text{CH}_3$ и *изо*- C_3H_7 . По всей вероятности, не исключено, что замещение вторичной гидроксильной группы идет с образованием алленового хлорида по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ через циклическое переходное состояние, которое является более устойчивым для этих радикалов.

Строение терминальных диацетиленов IX—XII подтверждено данными ПМР спектров, а чистота оценочно определена газожидкостной хроматографией, их выхода и физико-химические константы даны в табл. 3.

Следует отметить, что удалению алкилдиацетиленов из реакционной зоны по мере образования их препятствует изомеризация в соответствующие диалкилдиацетилены, что исключает их дальнейшую очистку.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре „UR-20“, ПМР спектры — на приборах „Tesla—BS-457“ и „Perkin-Elmer R12B“ (60 МГц). В качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ГЖХ проводилась на приборе „ЛХМ-8“ с пламенно-ионизационным детектором, на стальной колонке ($l = 2,5 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$) с 5% „Reoplex 40“ на хроматоне „N super“ ($0,16—0,2 \text{ мм}$).

1,4-Ацетиленовые гликоли (I—IV). К реактиву Гриньяра, полученному из 24 г Mg и 115 г этилбромиды в 450 мл абс. эфира, после частичной отгонки (200 мл) эфира, добавляют 600 мл абс. бензола и при $0—5^\circ$ прибавляется по каплям раствор 28 г (0,5 моля) пропаргилового спирта в 35 мл бензола. После полного добавления раствора охлаждение снимается и смесь выдерживается 1 ч при 20° , после чего снова охлаждается и прибавляется раствор 0,5 моля альдегида в 30 мл бензола в течение 1,5 ч. Смесь оставляется при комнатной температуре на ночь. На следующий день перемешивание ведется 1—2 ч при 30° , затем смесь охлаждается до 0° и нейтрализуется 10% раствором кислоты (250 г колотого льда + 125 мл 36% HCl), отделяется органический слой, водный экстрагируется эфиром. Органический слой и эфирные вытяжки объединяются, сушатся над MgSO_4 и удаляется растворитель. Перегонкой остатка под вакуумом выделяется γ -ацетиленовый гликоль I—IV (табл. 1).

1,4-Дихлор-4-алкилацетилены-2 (V—VIII). К 0,2 моля гликоля I—IV в 32 г (0,4 моля) пиридина добавляется при перемешивании

Таблица 1

Выходы и физико-химические константы γ -ацетиленовых гликолей

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ПМР спектры [(CD ₃) ₂ CO], д. м. д.	ИК спектры ν , см ⁻¹	$\tau_{\text{уд.}}$ в мин Т. код. 180° Т. исп. 220° ν_{N_2} — 24 м.л./мин	Лит. данные
					С	Н	С	Н				
I	CH ₃	40,6	105/5	1,4772	—	—	—	—	1,45 д (CH ₃ , $J=6$ Гц); 4,32 с (CH ₂); 4,64 кв (CHОН, $J=6$ Гц); 5,38 с (ОН)	2260 (C≡C) 3200–3540 (ОН)	16,7	[6, 7]
II	C ₂ H ₅	51	110–112/5	1,4764	62,38	8,99	63,15	8,77	0,92 м (CH ₃); 1,37–1,85 м (CH ₂); 4,17 т (CH ₂ ОН, $J=1$ Гц)	2260 (C≡C) 3200–3500 (ОН)	23,5	
III	κ -C ₃ H ₇	54,2	116–120/ 4–5	1,4710	—	—	—	—	0,87 м (CH ₃); 1,5 м (—CH ₂ —CH ₂ —); 4,18 уш. (CH ₂ ОН); 4,30 м (2Н, 2-ОН); 4,55 т (CH—ОН, $J=7$ Гц)	2230 (C≡C) 3200–3500 (ОН)	33,5	[7]
IV	мес.-C ₃ H ₇	52,3	113–114/5	1,4742	65,12	8,91	65,62	9,37	0,93 д (6Н, —CH ₃ , $J=6,8$ Гц); 1,77 м (—C—H); 3,05 ш (ОН); 4,18 уш (—CH ₂ и одна из ОН); 4,42 м (—CH—ОН)	2240 (C≡C) 3200–3500 (ОН)	25,9	

Таблица 2

Выходы и физико-химические константы 1,4-дихлор-4-алкилацетиленов (V-VIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип. °С/мм.ст.	n_D^{20}	Данные ПМР спектров (CCl ₄), δ, м. д.	ИК спектры, ν, см ⁻¹	Т _{уд.} в мм. Г. кол. 180° Г. исп. 220° v _{N₂} — 24 мл/мин	ГЖХ, чистота, %	Лит. дан- ные
V	CH ₃	61,3	60—(2/1)	1,4874	1,82 д (3H, CH ₃ , J=7 Гц); 4,31 д (CH ₂ , J=1 Гц); 4,82 к. т (CH, J=7 Гц (квартет) и J=1 Гц (триплет)	2260 (C≡C); 1960 (C=C=C)	2,6	76,8	[6]
VI	C ₂ H ₅	64,3	63—(5/10)	1,4870	1,25 т (3H, CH ₃ , J=8,4 Гц); 2,24 квинтет (2H, CH ₂ , J=7,2 Гц); 4,89 д (CH ₂ Cl, J=2,4 Гц); 5,25 т. т. (1H, CHCl, J=3 Гц)	2200 (C≡C), 1960 (C=C=C), 304 (=CH)	3,3	80	
VII	n-C ₃ H ₇	60,1	85—90/12 13	1,4837	0,87 м (3H, CH ₃); 1,15—2 м (CH ₂ —CH ₂); 4,14 д (CH ₂ Cl, J=7,5—2 Гц); 4,53 т. т. (CHCl, J=7,5—2 Гц)	2240 (C≡C), 1970 (C=C=C)	4,2	90,5	
VIII	изо-C ₃ H ₇	75	81—82/12	1,4828	1,11 д (6H, CH ₃ (i-Pr), J=6,7 Гц); 2,66 м (1H, CH (i-Pr)); 4,20 д (2H, CH ₂ Cl, J=2,2 Гц); 4,46 д. т. (1H, CHCl, J=4,7 и 2,2 Гц)	2240 (C≡C), 1960 (C=C=C); 1620 (C=C)	3,6	74	

по каплям 0,42 моля SOCl_2 , поддерживая температуру 30° с помощью внешнего охлаждения, затем после полного добавления тионилхлорида смесь перемешивается еще 1—2 ч при 40° , после чего выливается на колотый лед, отделяется органический слой, промывается водой, сушится над MgSO_4 и перегонкой выделяются дихлориды V—VIII (табл. 2).

Алкилдиацилены IX—XII. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, насадкой с нисходящим холодильником и газовой трубкой для ввода инертного газа, добавляется 35 мл 10% раствора NaOH и 0,2 г 53% катамина АВ и при $75\text{--}80^\circ$ выдерживается 30 мин, после чего температура в бане поднимается до $90\text{--}100^\circ$ и постепенно добавляется по каплям 0,04 моля 1,4-дихлор-4-алкилацетилена V—VIII, стабилизированного неозоном-Д. Медленно пропускается ток инертного газа. Получающийся алкилдиацилен собирается в приемнике, погруженном в охлаждающую смесь. Выходы и константы алкилдиациленов IX—XII даны в табл. 3.

Таблица 3

Выходы и физико-химические константы алкилдиациленов, полученных в условиях МФК

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	ПМР спектры (CCl_4), δ , м. д.	$t_{\text{уд}}$ в мин, Т. кол. 100° Т. исп. 150° v_{N_1} — 24 мл/мин	Лит. данные
IX	CH_3	64,2	76	1,4780	1,75 к (1H \equiv CH, $J=1,3$ Гц); 1,86 д (3H, CH_3 , $J=1,3$ Гц)	2,3	[8]
X	C_2H_5	80,9	80—81	1,4782	1,2 т (3H, CH_3 , $J=6,2$ Гц); 2,04 д. д (1H, $\text{CH} \equiv$, $J=1,2$ Гц), 2,2—2,95 к (2H, CH_2 , $J=6,7$ Гц)	3,3	[8]
XI	<i>n</i> - C_3H_7	62,6	100—105	1,4756	1,05 т (3H, CH_3 , $J=6,2$ Гц); 1,55 м (2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$); 1,83 т (1H, \equiv CH, $J=1,0$ Гц); 2,28 т (2H, $\text{CH}_2\text{—C} \equiv$, $J=6,7$ Гц)	5,1	[8]
XII	<i>изо</i> - C_3H_7	72	80—83	1,4640	1,26 д (6H, CH_3 , $J=6,67$ Гц); 1,88 с (1H, \equiv CH); 2,62 м (1H, >C—H)	3,3	

1,4-ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼԵՆԻՑ ԾԱՅՐԱՅԻՆ ԴԻԱՅԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՁԵՎԱՓՈԽՎԱԾ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Խ. ԽԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԶՐԱՂԱՑԳԱՆՅԱՆ Է Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է ծայրային ալկիլդիացետիլենների ($\text{R—C} \equiv \text{C—C} = \text{C—H}$, $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$, եւս C_3H_7 ստացման պատրաստակալին եռափուլ եղանակ պրոպարգիլային սպիրտից էլիմինացման փուլում միջֆազային կատալիզի օգտագործմամբ:

THE MODIFIED METHOD OF SYNTHESIS OF TERMINAL DIACETYLENES FROM 1,4-ACETYLENIC GLYCOLS

S. G. KONKOVA, A. Kh. KHACHATRIAN, A. A. SAFARIAN,
M. A. JRAGHATSPANIAN and Sh. H. BADANIAN

The three-stage method of preparation of terminal alkyldia etylenes (alkylmethyl, ethyl-, *n*-propyl-, iso-propyl-) on the basis of propargyl alcohol under the conditions of interface catalysis (being used on the stage of elimination) is offered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Armitage J. B., Jones E. R. H., Whitting M. C.* — *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 44.
2. *Jones E. R. H., Whitting M. C., Armitage J. B., Cook C. L., Entwistle N.* — *Nature*, 1951, v. 168, p. 900.
3. *И. М. Ростомян, А. Г. Израелян, Э. Л. Саркисян, Г. А. Чухаджян* — *Арм. хим. ж.*, 1983, т. 36, № 6, с. 408.
4. *К. А. Кургиян*, *Арм. хим. ж.*, 1985, № 4, с. 228.
5. *Ш. О. Баданян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, С. К. Вардапетян* — *Арм. хим. ж.*, 1980, № 6, 33, с. 478.
6. *Cook C. L., Jones E. R. H., Whitting M. C.* — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2883.
7. *Gouge M.* — *Ann. Chim.*, 1951, № 6, p. 648.
8. *Шостаковский М. Ф., Богданова А. В.* — *Химия диацетиленов*, М., Наука, 1971, с. 353.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 310—316 (1991 г.)

УДК 547.898+547.31

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ АЗОТА

М. Г. АРЗУМАНЯН, Э. А. АКОПЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

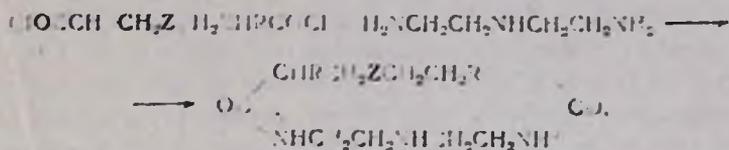
Поступило 12 XI 1990

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4,5-дизам. (или незам.)-4-октен-1,8-диовых кислот и диэтилентриамина получены макроциклические диамиды—9,14-диалкил-1,4,7-триаза-11,12-дизам.(или незам.)-11-циклопентадецен-8,15-дионы. Изучены их комплексообразующие свойства с KCl, Mg(NO₃)₂, KJ, LiCl, CdJ₂, CuCl₂, Cu₂Cl₂, Cu(NO₃)₂, CoCl₂, FeCl₃, Cd(NO₃)₂, а также нитратами галлия, самария, неодима и празеодима.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

В продолжение исследований в области синтеза макроциклических систем, содержащих гетероатомы и неопределенную связь [1—3], нами получены новые циклические системы, содержащие атомы азота амидного и аминного строения, и изучена их способность к комплексообразованию. В литературе имеются данные, согласно которым, амидные атомы азота также принимают участие в комплексообразовании при взаимодействии с ионами металлов [4, 5].

Для синтеза 15-членных азотсодержащих циклов нами применялись дихлорангидриды ранее синтезированных [6] 2,7-диалкил-4,5-дизам. (или незам.)-4-октен-1,8-диовых кислот и диэтилентриамин, причем конденсация проводилась в присутствии избытка диэтилентриамина в абсолютном бензоле при большом разбавлении.



где Z = —CH—C— —CH—CO—, —CO—CO—, R: алкил

Полученные азотсодержащие макроциклы—твердые вещества с определенными точками плавления. Их строение подтверждено данными ИК, ПМР, масс-спектрами (в некоторых случаях получить масс-спектры не удалось из-за разложения соединений). Изучена комплексобразующая способность полученных соединений с различными солями и в разных мольных соотношениях. Обнаружено, что в зависимости от соотношения лиганда и соли образуются комплексы различного состава. Так, при соотношении L—Cu(NO₃)₂ 1:1 образуется комплекс, в котором два лиганда связываются одной молекулой Cu(NO₃)₂, где L—9,14-дипропил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопентадецен-8,15-дион. При увеличении количества соли до соотношения L—Cu(NO₃)₂ 1:2 образуется комплекс, в котором соотношение L—соль равно 1:1. Показано также, что комплексобразование имеет место с хлоридами K, Li, Cu(II), Co(II), иодидом Cd, а также нитратами Cu, Ga, Nd, Pr, Sm. Полученные комплексы являются порошкообразными веществами с определенными точками плавления.

Образование комплексов подтверждено рентгенофазовым анализом и УФ спектроскопией. Сравнение дифрактограмм исходных лигандов и солей с дифрактограммами соответствующих комплексов показывает, что в последних отсутствуют фазы, соответствующие исходным соединениям; это и подтверждает образование комплексов. Значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей J некоторых комплексов приведены в табл. 2. Надо отметить, что некоторые комплексы имеют не кристаллическую, а аморфную форму, как, например, комплексы 9,14-дибутил-1,4,7-триаза- и 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопентадецен-8,15-дионов с нитратами галлия, самария, неодима и празеодима.

В УФ спектре комплекса 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-циклопентадецен-8,15-диона с хлористым кобальтом обнаружен хорошо выраженный максимум при 257 и менее интенсивный при 220 нм, которые отсутствуют в спектре исходного лиганда, а в спектре CoCl₂ имеется небольшой максимум в области 210 нм. В спектре комплекса 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопентадецен-8,15-диона с нитратом меди имеется максимум в области 420 нм, отсутствующий в спектре исходного лиганда, у которого максимум в области 320 нм. В спектре комплекса 9,14-дипропил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопента-

тадецен-8,15-диона с хлористым калием происходит сильное изменение максимума исходного лиганда при 227,5 нм максимума при 208,5 нм, характерного для хлорида калия, и появление трех новых максимумов при 252, 258 и 264 нм. Однако этот же лиганд с иодистым калием не образует комплекса, что подтверждает влияние аниона на комплексообразование. В комплексе того же лиганда с хлористым литием максимум появляется при 259 нм. В УФ спектрах комплексов соединений III и IV с нитратами галлия, неодима, празеодима и самария смещения максимума незначительны, однако сравнение УФ спектров макроцикла, соли, механической смеси макроцикла и соли и комплексов показывает, что при той же концентрации они резко отличаются по своей оптической плотности, что подтверждает образование комплексов.

В литературе имеются противоречивые данные относительно комплексообразующей способности циклических амидов. В частности, о роли карбонильной группы в образовании и устойчивости комплекса. Так, Бушман [7], изучая калориметрическими и потенциометрическими методами комплексообразование азакраун-эфиров с рядом ионов одно- и двухвалентных металлов в метаноле и ацетонитриле, приходит к выводу, что наличие карбонильной группы уменьшает донорную способность макроциклических атомов азота за счет увеличения жесткости системы и тем самым вызывает ухудшение комплексообразующей способности по сравнению с подобными системами, не содержащими карбонильную группу. Согласно данным других авторов [8], в случае ациклических длинноцепочечных диамидов, содержащих также кислородные мостики, в комплексообразовании с ионами двухвалентных металлов наряду с атомами азота принимают участие и атомы кислорода карбонильных групп.

Анализ ИК спектров полученных нами макроциклов и их комплексов показывает, что область 1640 см^{-1} , характерная для амидного карбонила, остается без изменений, в то время как поглощение в области $3400\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$, соответствующее аминогруппе, исчезает. Это говорит об участии аминного азота в комплексообразовании.

Биологические испытания синтезированных макроциклических диамидов показали, что 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-пирролен-тадецен-8,15-дион проявляет слабую активность в отношении вируса везикулярного стоматита.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в виде жидкой пленки, спектры ЯМР—на спектрометре «Tesla BS 497» с рабочей частотой 100 МГц (внутренний стандарт—ГМДС), масс-спектры—на «MX-1320» с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системе хлороформ—этанол, 5:1. Проявитель—пары йода. УФ спектры сняты на спектрофотометре «Specord M 40». Съемка дифрактограмм проведена на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием медного нестфильтрованного излучения. Точность измерения углов $\pm 0,02^\circ$.

№ соедине- ние	R	Z	Выход, %	Т. пл., °C	C
I	C_2H_5	$CH=CH$	83	82—81	64,70
II	C_3H_7	$CH=CH$	81	68—70	65,51
III	C_2H_5	$CH=CCl$	83	58—60	57,98
IV	C_3H_7	$CH=CCl$	79	52—54	60,88
V	C_4H_9	$CH=CCl$	78	66—68	61,97
VI	CH_3	$CCl=CCl$	75	68—70	50,07
VII	C_2H_7	$CCl=CCl$	73	74—76	51,64

Таблица 1

Макроциклические диамиды I—VII

Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %				R _f
H	N	Cl		C	H	N	Cl	
10,06	13,80	—	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₃	65,08	9,83	14,23	—	0,44
10,18	12,73	—	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ N ₃	66,87	10,21	13,00	—	0,47
8,97	12,00	11,05	C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N ₃ Cl	58,27	8,50	12,75	10,77	0,53
9,33	12,03	10,11	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₃ Cl	60,42	8,95	11,75	9,93	0,47
9,74	11,00	9,43	C ₂₀ H ₃₆ O ₂ N ₃ Cl	62,29	9,34	10,89	9,20	0,65
7,00	12,87	20,89	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N ₃ Cl ₂	50,00	6,85	12,50	21,13	0,51
8,01	11,03	17,87	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ N ₃ Cl ₂	55,10	7,91	10,71	18,11	0,57

Получение 9,14-диалкил-1,4,7-триаза-11,12-дизамещ. (или незамещ.)-11-циклопентадецен-8,15-дионов (I—VII). К 700 мл кипящего абс. бензола в течение 4—5 ч одновременно прикапывают раствор 0,02 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4,5-дизамещ. (или незамещ.)-4-октен-1,8-диовой кислоты в 250 мл абс. бензола и 3,1 г (0,03 моля) диэтилентриамина. Реакционную смесь нагревают 6 ч, охлаждают, фильтруют, частично отгоняют бензол, остаток промывают раствором соды, сушат и остатки бензола выпаривают на водяной бане. Оставшуюся массу несколько раз перетирают в эфире, декантируя эфирный слой до получения порошка. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680—1640 (амидн. C=O), 3400—3200 (NH). При проведении реакции при комнатной температуре, а также при нагревании до 50° выходы целевых продуктов достигают 45—48%. Физико-химические данные циклических диамидов приведены в табл. 1.

Получение комплексов. К 50 мл метанольного раствора 1,5 г (0,005 моля) 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-циклопентадецен-8,15-диола прибавлен раствор 0,98 г (0,005 моля) Cu_2Cl_2 в 50 мл метанола. Смесь нагревают 2 ч на водяной бане. Образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают (т. пл. 188—190°). Таким же образом получают комплексы с другими солями, данные о которых приведены в табл. 2.

Табл. ц. 2

I-Cu(NO ₃) ₂		I-Cu ₂ Cl ₂		I-CuCl ₂		V-Cd ²⁺		III-Cu(NO ₃) ₂	
d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J
6,90	56	5,07	31	5,97	31	6,17	50	5,98	51
3,86	21	4,0	55	4,67	52	3,24	100	5,44	20
3,41	100	3,87	21	3,87	21	2,86	30	3,47	31
2,79	17	3,6	51	3,63	43	2,51	20	2,74	16
2,637	47	3,562	46	3,562	41			2,679	13
2,462	12	3,260	13	3,366	17			2,462	101
2,127	35	2,967	16	2,912	19			2,265	20
1,8173	26	2,8312	18	2,5467	100			2,1465	25
1,578	24	2,637	14	2,3382	14			1,508	20
1,374	16	2,543	100	2,151	12				
		2,338	18	1,933	14				
		1,956	9						
		1,774	11						

ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Զ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ և
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4,5-դիտեղակալված (կամ շտեղակալված)-4-օկտեն-1,8-դի-
կարբոնաթթուների դիբլորանհիդրիդների և դիէթիլենտրիամինի փոխազդե-
ցությունը ստացված են մակրոցիկլիկ դիամիդներ՝ 9,14-դիալկիլ-1,4,7-տրիա-
զա-11,12-դիտեղակալված (կամ շտեղակալված)-11-ցիկլոպենտադեցեն-8,15-
-դիօններ: Ուսումնասիրված են նրանց կոմպլեքսազոլայացնող հատկություն-
ները KCl , $Mg(NO_3)_2$, KJ , $LiCl$, CdJ_2 , $CuCl_2$, Cu_2Cl_2 , $Cu(NO_3)_2$, $CoCl_2$,
 $FeCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $Ga(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$, $Pr(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$ աղերի հետ:

SYNTHESIS OF MACROCYCLIC DIAMIDES

M. H. ARZUMANIAN, Z. A. HAKOPIAN, A. H. HAKHNAZARIAN
and A. A. AVETISSIAN

Macrocyclic diamides: 9,14-dialkyl-1,4,7-triaza-11,12-disubstituted
(or non)-11-cyclopentadecene-8,15-diones have been obtained by inte-
raction of dichloroanhydrides of 2,7-dialkyl-4,5-disubstituted (or non)-4-
octene-1,8-dicarboxylic acids with diethylene-triamine. The complex
formation trends of the synthesized macrocycles with some salts: KCl ,
 $Mg(NO_3)_2$, KJ , $LiCl$, CdJ_2 , $CuCl_2$, Cu_2Cl_2 , $Cu(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$,
 $Cd(NO_3)_2$, $Ga(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$, $Pr(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$ have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Առնազյան Ա. Ա., Արշումյան Մ. Գ., Առնազյան Զ. Ա. — Արմ. քիմ. ժ., 1989, տ. 42, № 5, ս. 313.
2. Միրաքյան Ս. Ա., Դավթյան Ն. Մ., Արաքելյան Զ. Մ., Կիսակոչյան Գ. Ա., Առնազյան Ա. Ա. — Արմ. քիմ. ժ., 1982, տ. 35, № 2, ս. 131.
3. Գեորգյան Ա. Ա., Արաքելյան Ա. Ս., Դավթյան Ս. Մ., Առնազյան Ա. Ա., Արշումյան Մ. Գ. — Արմ. քիմ. ժ., 1984, տ. 37, № 2, ս. 104.
4. Buttafava Armanda, Fabbrizi Luigi, Perotti Angelo, Seghi Barbara — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, № 2J, p. 166
5. Пат. 55-83928 (1928), Япония/Кимура Эйити—РЖХ, 1983, 7Н192П.
6. Խաչատրյան Լ. Ա., Առնազյան Ա. Ա., Մանուկյան Մ. Ա., Դանգյան Մ. Թ. — ԶՕՐԽ, 1975, տ. 11, № 1, ս. 35.
7. Bushman H. G. — Inorg. Chim. Acta, 1956, v. 120, № 2, p. 125 (РЖХ, 1937, 5В139).
8. Marchelli R., Dradi E., Dossena A., Cashati G. — Tetrah., 1982, v. 39, № 14, p. 2061.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-(ЭТОКСИКАРБОНИЛОКСИ)БЕНЗОТРИАЗОЛА

В. О. ТОПУЗЯН и Г. Ю. ХАЧВАНКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 IX 1990

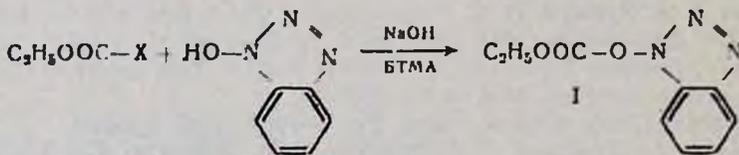
Взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты или этилпирокарбоната с 1-оксибензотриазолом в условиях межфазного катализа синтезирован 1-(этоксикарбонилокси)бензотриазол. Исследована возможность применения этого соединения для получения оксибензотриазоловых эфиров карбоновых кислот. Показана его пригодность для этоксикарбонилирования различных аминов, в том числе и аминокислот, а также спиртов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Диэфиры угольной кислоты могут использоваться как для этерификации карбоновых кислот, так и для алкоксикарбонилирования различных аминов [1].

Целью настоящей работы является исследование методов синтеза 1-(этоксикарбонилокси)бензотриазола (I) и его применение для активации карбоксильной группы органических кислот и этоксикарбонилирования аминов.

Синтез соединения I осуществлен взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты (путь А) или этилпирокарбоната (путь Б) с 1-оксибензотриазолом в присутствии щелочи, в условиях межфазного катализа. В качестве среды для обеих реакций была применена смесь хлороформ-вода в соотношении 1:5, а в качестве межфазного катализатора использован бензилтриметиламмоний хлористый (БТМА).

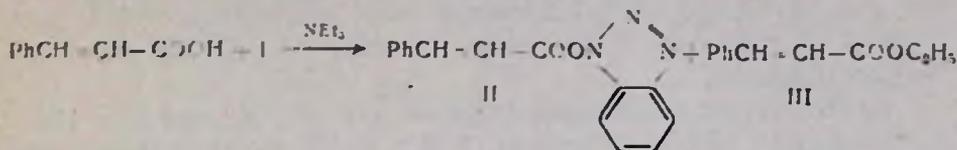


А) X = Cl, Б) X = OCOOCH₂CH₃

В обоих случаях соединение I получается с высокими выходами (93,2 и 86,9%, соответственно) в течение 2—2,5 ч. Полученный таким способом реагент I хроматографически однороден и его можно применять без дальнейшей очистки. Методом ТСХ установлено, что реагент I при комнатной температуре в течение 6 месяцев не претерпевает никаких изменений.

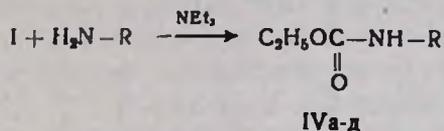
Осуществлено взаимодействие реагента I с коричной кислотой в присутствии эквимольных количеств триэтиламина в ацетонитриле. Исследованием реакционной смеси методом ТСХ (силуфол «UV-254», элюэнт—эфир-бензол, 1:1) установлено, что полный расход реаген-

та I при комнатной температуре завершается через 45 мин. Одновременно на хроматограмме обнаруживаются новые пятна с R_f 0,64 и 0,28. Обработкой реакционной смеси установлено, что, помимо ожидаемого 1-оксibenзотриазолового эфира коричной кислоты (II), полученного с 78,6% выходом, образуется также этиловый эфир коричной кислоты (III) с выходом 16,8%.

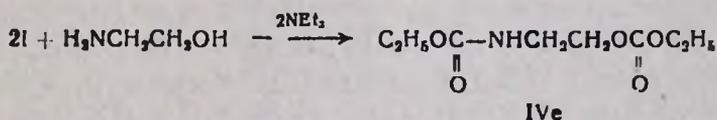


Проведение той же реакции в присутствии 0,5 или 1 эквивалента 1-оксibenзотриазола уменьшает количество образования этилового эфира III до следов. Несмотря на высокий выход целевого эфира II, применение реагента I с целью синтеза активированных эфиров карбоновых кислот затрудняется неоднозначным протеканием реакции.

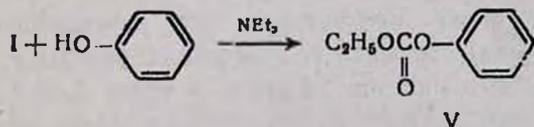
Взаимодействием реагента I с различными аминами, в том числе и эфирами аминокислот, осуществлено этоксикарбонилирование аминогруппы.



Реакцию проводили в присутствии эквимольных количеств триэтиламина для предотвращения солеобразования за счет амина и выделяющегося 1-оксibenзотриазола, что, по данным [2], обнаружено на примере аминокислот. В случае взаимодействия реагента I с этаноламином в соотношении 2:1 в присутствии триэтиламина, помимо аминогруппы, наблюдается также этоксикарбонилирование гидроксильной группы.



Взаимодействием реагента I с фенолом в присутствии эквимольных количеств триэтиламина установлена пригодность этого соединения для этоксикарбонилирования фенольных гидроксильных групп.



Выходы уретанов IV довольно высоки (табл.). Кроме того, реакция ацилирования протекает гладко, не требуя особых условий (нагревание, охлаждение). Все это подтверждает пригодность соединения I как реагента для этоксикарбонилирования различных аминов и спиртов.

Экспериментальная часть

Химическую чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системах бензол—хлороформ, 1:1 (А), хлороформ—уксусная кислота, 19:1 (Б) и бензол—эфир, 1:1 (В); обнаружение проводили УФ светом и парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», спектры ПМР (в δ шкале)—на «Varian T-60», УФ спектры—на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

1-(Этоксикарбонилокси)бензотриазол (I). А) К раствору 10,0 г (0,074 моля) 1-оксибензотриазола, 2,96 г (0,074 моля) едкого натра и 0,1 г БТМА в смеси 50 мл воды и 10 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляют 8,0 г (0,074 моля) этилового эфира хлоругольной кислоты. Через 10 мин начинает выпадать белый осадок, количество которого со временем увеличивается. Перемешивание продолжают 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (3 \times 25 мл) и сушат на воздухе. Переосаждение проводят добавлением гексана к этилацетатному раствору. Выход 14,3 г (93,2%).

Б) К раствору 6,75 г (0,05 моля) 1-оксибензотриазола, 2,0 г (0,05 моля) едкого натра и 0,05 г БТМА в смеси 50 мл воды и 10 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляют 7,22 г (8,10 г; 0,05 моля) этилпирокарбоната. Через 5 мин начинает выпадать осадок. Перемешивание продолжают 2,5 ч, после чего к реакционной смеси добавляют 150 мл хлороформа. При этом выпавший осадок полностью растворяется. Хлороформный слой отделяют, промывают водой (2 \times 30 мл) и сушат над хлористым кальцием. После упаривания растворителя остаток—бесцветное кристаллическое вещество. После переосаждения выход 9,0 г (86,9%).

В случае проведения последней реакции в среде воды выход уменьшается до 69,0%.

Синтезированное обоими путями соединение I по физико-химическим данным идентично: т. пл. 142—144°; R_f 0,40 (Б); 0,33 (В). УФ спектр (в этаноле) λ , нм (lg ϵ): 220 (5,36); 234 (5,25); 320 (5,13). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (СО—эфирн.). ПМР спектр (СДCl₃), δ , м. д.: 1,45 т (3H, CH₃); 4,46 к (2H, CH₂); 7,36—8,13 м (4H, ароматические протоны). Найдено, %: С 52,25; Н 4,30; N 19,96. C₉H₉N₃O₃. Вычислено, %: С 52,17; Н 4,37; N 20,28.

1-Оксибензотриазоловый эфир коричной кислоты (II). К раствору 1,0 г (0,0067 моля) коричной кислоты и 0,94 г (0,68 г; 0,0067 моля) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют 1,39 г (0,0067 моля) реагента I. Последний быстро (\sim 1 мин) растворяется, после чего раствор мутнеет, а через 5 мин начинает выпадать осадок, объем которого со временем увеличивается. Через 1,5 ч к реакционной смеси добавляют 20 мл эфира, осадок отфильтровывают, промывают эфиром (2 \times 20 мл) и сушат на воздухе. Переосаждение проводят из смеси хлороформ-гексан. Выход 1,4 г (78,65%). Т. пл. 186—187°. R_f 0,64 (А). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1625 (C=C); 1700 (СО—эфирн.). Найдено, %: С 67,54; Н 4,31; N 16,00. C₁₅H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 67,92; Н 4,18; N 15,84.

N-Этоксикарбониламины IVa-д° C₂H₅ООСОНН—R

IV	R	Выход, %	R _f (A)	R _f (B)	Найдено, %			Вычислено, %			Спектр ПМР (CDCl ₃), δ, м. д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N		
а	C ₆ H ₅	93,0	0,47	0,60	67,08	7,26	8,16	67,02	7,31	7,81	1,23 т (3H, CH ₃); 4,10 к (2H, OCH ₂); 4,31 д (2H, ArCH ₂); 5,93 ш. с. (1H, NH); 7,30 с (5H, C ₆ H ₅)	1705 (CO-уретан) 3350 (NH)
б	CH ₂ COOC ₂ H ₅	86,8	0,29	0,65	47,57	6,99	8,40	47,99	7,47	7,99	1,23 т и 1,26 т (6H, 2x CH ₃); 3,90 д (2H CH ₂ -Oly); 4,05 к и 4,21 к (4H, 2x OCH ₂); 5,83 ш с (1H, NH)	1735 (CO-уретан) 1755 (CO-эфирн.) 3350 (NH)
в	CH ₂ COOCH ₂ C ₆ H ₅	90,7	0,24	0,34	60,53	6,19	6,21	60,77	6,37	5,90	1,10 т (3H, CH ₃); 3,85 д (2H, CH ₂ -Gly); 4,03 к (2H, OCH ₂); 5,08 с (2H, ArCH ₂); 5,73 т (1H, NH); 7,27 с (5H, C ₆ H ₅)	1735 (CO-уретан) 1755 (CO-эфирн.) 3360 (NH)
г	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO} \text{---} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	58,3	0,23	0,35	63,64	6,95	5,11	63,77	7,22	5,27	1,18 т (6H, 2x CH ₃); 3,05 д (2H, CH ₂); 4,05 к и 4,11 к (4H, 2x OCH ₂); 4,58 к (1H, CH); 5,38 д (1H, NH); 7,20 с (5H, C ₆ H ₅)	1735 (CO-уретан) 1755 (CO-эфирн.) 3360 (NH)
д	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	86,3	0,22	0,29	65,90	8,18	4,70	65,50	7,90	4,7	0,91 д (6H, 2x CH ₃); 1,21 т (3H, CH ₃); 1,58 м (1H, CH); 1,67 т (2H, CH ₂); 4,08 к (2H, OCH ₂); 4,36 м (1H, CH); 5,15 с (2H, ArCH ₂); 5,50 д (1H, NH); 7,33 с (5H, C ₆ H ₅)	17,0 (CO-уретан) 1750 (CO-эфирн.) 3345 (NH)

* Все соединения маслообразны, за исключением IVa, т. пл. 49—50°, в дят. [3] т. пл. 48°.

Объединенные эфирные вытяжки промывают водой (2×25 мл) и сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток—бесцветное маслообразное вещество. Выход 0,20 г (16,85%). R_f 0,28 (А). ПМР спектр (СДCl₃), δ , м. д.: 1,46 т (3Н, СН₃); 4,40 к (2Н, СН₂); 6,53 д (1Н, СН); 7,33—7,70 м (5Н ароматические протоны); 8,16 д (1Н, СН). Найдено, %: С 75,03; Н 6,53. С₁₁Н₁₂О₂. Вычислено, %: С 74,97; Н 6,86.

N-Этоксикарбониламины (IVa-d). К раствору 0,005 моля амина в 10 мл хлороформа добавляют 1,03 г (0,005 моля) реагента I и 0,69 мл (0,5 г; 0,005 моля) триэтиламина (в случае солей эфиров аминокислот к реакционной смеси добавляется вдвое больше триэтиламина). Смесь перемешивают при комнатной температуре 12 ч, разбавляют хлороформом до 100 мл, промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2×20 мл), водой (20 мл), разбавленным раствором соляной кислоты (2×20 мл), водой (3×20 мл) и сушат над хлористым кальцием. Растворитель удаляют на роторном испарителе. Выходы, физико-химические константы, данные ПМР и ИК спектров соединений IVa-d приведены в таблице.

N,O-Диэтоксикарбониламиноэтанол (IVe). К раствору 0,5 г (0,0081 моля) 2-аминоэтанола и 1,65 г (2,28 мл; 0,0163 моля) триэтиламина в 20 мл хлороформа при перемешивании добавляют 3,39 г (0,0163 моля) реагента I. Реакционная смесь через 5 мин становится гомогенной, после чего ее оставляют на ночь, затем разбавляют хлороформом до 100 мл и промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2×20 мл), водой (30 мл), разбавленным раствором соляной кислоты (2×20 мл), водой (2×20 мл) и сушат над хлористым кальцием. После удаления растворителя на роторном испарителе остаток—масло. Выход 1,2 г (71,48%). R_f 0,80 (А); 0,44 (Б). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730 (СО-уретан); 1760 (СО-эфирн.); 3350 (NH). ПМР спектр (СДCl₃), δ , м. д.: 1,23 т (3Н, СН₃); 1,28 т (3Н, 2×СН₃); 3,43 к (2Н, СН₂N); 3,95—4,39 м (6Н, 3×ОСН₂); 6,06 т (1Н, NH). Найдено, %: С 46,95; Н 7,63; N 6,59. С₈Н₁₅NO₅. Вычислено, %: С 46,82; Н 7,37; N 6,82.

O-Этоксикарбонилфенол (V). К раствору 1,5 г (0,0159 моля) фенола и 1,61 г (2,29 мл; 0,0159 моля) триэтиламина в 20 мл хлороформа добавляют 3,3 г (0,0159 моля) реагента I. Смесь перемешивают при комнатной температуре 48 ч, после чего разбавляют хлороформом до 100 мл, промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2×20 мл), водой до нейтральной реакции и сушат хлористым кальцием. После удаления растворителя выход маслообразного вещества 2,4 г (90,91%). R_f 0,85 (А); 0,84 (Б). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1795 (СО-эфирн.). ПМР спектр (СCl₄), δ , м. д.: 1,20 т (3Н, СН₃); 4,18 к (2Н, ОСН₂); 7,00—7,30 м (5Н, ароматические протоны). Найдено, %: С 65,18; Н 6,19. С₉Н₁₀О₃. Вычислено, %: С 65,05; Н 6,06.

1-(Էթօքսիկարբօնիլօքսի) Բենզոտրիազոլի սինթեզն ու
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Օ. ԹՈՒՊՅԱՆ և Գ. ՅՈՒ. ԽԱՉՎԱՆԿՅԱՆ

Իրականացված է 1-(էթօքսիկարբօնիլօքսի) բենզոտրիազոլի սինթեզը միջֆազային կատալիզի պայմաններում քլորաթթվաթթվի էթիլ էսթերի կամ պիէթիլպիրոկարբօնատի ու 1-օքսիբենզօտրիազոլի փոխազդեցությամբ: Ուսումնասիրված է այդ միացությունների հարադաս հնարավորությունը օքսիբենզոտրիազոլային էսթերների ստացման համար: Ցույց է տրված նրա կիրառելիությունը ամինների, այդ թվում և ամինաթթուների, ինչպես նաև սպիրտների էթօքսիկարբօնիլացման համար:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
1-(ETHOXYCARBONYLOXY)BENZOTRIAZOLE

V. O. TOPUZIAN and G. Yu. KHACHVANKIAN

The synthesis of 1-(ethoxycarbonyloxy)benzotriazole has been carried out under the conditions of interface catalysis by the reaction between ethyl chloroformate or diethylpyrocarbonate and 1-hydroxybenzotriazole. The possibility of application of the reaction product in the preparation of hydroxybenzotriazoles esters has been studied and its usefulness for ethoxycarbonylation of amines, amino-acids and alcohols has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Общая органическая химия/под ред. Д. Бартони и У. Д. Оллиса. М., Химия, 1983, т. 4, с. 539.
2. Hortki K., Murakami A. — Peptide chemistry. 1980, p. 89; C. A., 1980, v. 93, 221036p.
3. Schmidt H., Holltzer O., Seewald A., Steglich N. — Chem. Ber, 1979, v. 112 p. 727.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 321—326 (1991 г.)

УДК 541.64(547.79+538.141)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА СО СТИРОЛОМ

В. Г. ХАРАТЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, Р. С. АСАТЯН, Ф. С. КИНОЯН,
Г. В. АСРАТЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 1989

Исследованы закономерности радикальной сополимеризации 1-метил-5-винилтетразола со стиролом. Определены константы сополимеризации γ_1 и γ_2 и параметры Алфрея-Прайса. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами квантово-химических расчетов и спектральными параметрами ЯМР ^{13}C и ^1H 5-винилтетразолов.

Табл. 4, библиографических ссылок 11.

В продолжение исследований по синтезу сополимеров на основе 5-винилтетразолов [1, 2] в настоящей работе проведено изучение радикальной сополимеризации 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) со стиролом. В литературе известны сополимеры 2-метил-5-винилтетразола (2-МВТ) [3] и 5-винилтетразола (ВТ) со стиролом [4]. Полученные нами экспериментальные данные сопоставлены с квантовохимическими расчетами и спектральными параметрами ЯМР ^{13}C и ^1H 5-винилтетразолов.

Обсуждение результатов

Образование сополимеров доказано ИК спектроскопически и одинаковым составом нескольких фракций. В ИК спектрах присутствуют характеристические поглощения звеньев обоих мономеров (полосы поглощения тетразольного кольца 1040, 1185, 1530 см^{-1} , полосы бензольного кольца 780, 1495, 1605 см^{-1}). Сополимеры, содержащие большое количество стирола—жесткие и прозрачные, а при увеличении в составе сополимеров звеньев 1-МВТ они становятся хрупкими и порошкообразными.

Характеристические вязкости сополимеров возрастают при увеличении содержания звеньев 1-МВТ в сополимерах (табл. 1). Сополимеры с наиболее регулярной структурой образуются из исходной мономерной смеси, содержащей 0,50 мол. долей 1-МВТ, при этом вероятность образования диад m_1-m_2 наибольшая (табл. 2).

Экспериментальные данные сополимеризации приведены в табл. 1. На их основании были рассчитаны относительные реакционные активности сомономеров r_1 и r_2 и параметры Алфрея-Прайса для 1-МВТ (для стирола $e = -0,8$, $Q = 1$) (табл. 3).

Таблица 1
Данные сополимеризации 1-МВТ (M_1) со стиролом в ДМФ при 60°,
[ДАК] = 0,5 масс. % (от суммы мономеров)

Состав исходной смеси мол. доли M_1	Выход, %	Содержания, %	Содержание 1-МВТ в сополимере, мол. доли		$[\eta]$ для в ДМФ
			m_1 , по элем. анализу	m_1 , по ИК 1.30 см^{-1}	
0,10	10,8	17,18	0,31	—	0,44
0,30	10,3	20,58	0,31	0,39	0,61
0,50	9,0	28,28	0,54	0,54	1,07
0,70	3,9	35,12	0,68	0,69	1,15
0,90	9,9	37,70	0,73	0,70	1,53

1-МВТ проявляет высокую реакционную способность при сополимеризации со стиролом ($1/r_2 = 3,57$) по сравнению с другими винилазолами [4] и, в частности, с 2-МВТ и ВТ (табл. 3). Ранее нами было показано, что 1-МВТ проявляет высокую реакционную способность по сравнению с 2-МВТ и при сополимеризации с хлоропреном [1] и акрилонитрилом [2].

Значение полярного фактора для 1-МВТ ($e = 0,55$) указывает на электроноакцепторные свойства тетразольного заместителя при двойной связи. Акцепторный π -индукционный эффект тетразольного кольца [5] поляризует двойную связь винильного фрагмента таким образом, что на β -углеродном атоме образуется положительный заряд, что, согласно [6], увеличивает ее активность к стирольному макро-радикалу.

Таблица 2
 Параметры микроструктуры гополимеров 1-МВТ (M_1)—стирол

Соотношение мономеров в исходной смеси, $M_1 : M_2$	Средние длины последовательностей		Параметр блокности K	Вероятность образования диад		
	l_1	l_2		$m_1 - m_1$	$m_1 - m_2$	$m_2 - m_2$
1:9	1,03	2,26	70,04	0,014	0,218	0,550
3:7	1,24	1,65	71,38	0,084	0,345	0,225
1:1	1,57	1,28	68,71	0,200	0,351	0,098
7:1	2,33	1,12	60,00	0,386	0,290	0,035
9:1	6,12	1,03	55,32	0,716	0,139	0,004

Таблица 3
 Константы сополимеризации 5-винилтетразолов (M_1) со стиролом и параметры Алфрея-Прайса

M_1	r_1	r_2	$1/r_2$	e_1	Q_1	Литература
2-МВТ	0,77	1,18	0,85	-0,49	0,66	[3]
ВТ	0,31	0,78	1,28	0,39	0,49	[4]
1-МВТ	0,57	0,28	3,57	0,55	1,21	данные настоящей работы

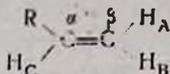
Эти данные подтверждаются квантовохимическими расчетами [7] и спектральными параметрами ЯМР ^{13}C 5-винилтетразолов (табл. 4). При сопоставлении химических сдвигов (ХС) C_α и C_β атомов винильного фрагмента для 1-МВТ с таковыми в других винилазолах [4], в частности, для ВТ и 2-МВТ (табл. 4), видно, что если в ВТ и 2-МВТ сигнал C_α находится в слабом поле, а C_β — в сильном, то у 1-МВТ C_α атом более экранирован, чем C_β . Из табл. 4 видно, что существует симбатность между $\Delta\delta$ разностью ХС C_α и C_β атомов и реакционной способностью винильной группы по отношению к стирольному радикалу ($1/r_2$): чем больше $\Delta\delta$, тем выше значение $1/r_2$.

Анализ ПМР спектров 5-винилтетразолов показал, что замена атома водорода на метильную группу в положении 1 или 2 тетразольного кольца приводит к закономерному сдвигу сигналов протонов H_α , H_β , H_γ винильной группы в сильное поле (табл. 4). Но взаимосвязь между ХС H_β и активностью винильной группы по отношению к стирольному радикалу, которая найдена в [4], нами не замечена.

Как известно, реакционная способность мономера при сополимеризации во многом обусловлена термодинамической стабильностью образующегося промежуточного радикала. Последняя, в свою очередь, коррелирует с величиной спиновой плотности ρ на реакционном центре [8], которая отражает степень делокализации неспаренного электрона по системе сопряжения в мономерном звене. Методом ПДП/2 нами были рассчитаны значения спиновой плотности на реакционном центре—C α атоме для радикалов ВТ, 1- и 2-МВТ. Для простоты расчетов радикал—носитель роста цепи с концевым стирольным звеном был смоделирован атомом Н.

Таблица 4

Параметры спектров ЯМР ^{13}C и ^1H 5-винилтетразолов



Мономер	R	Химические сдвиги, δ , м. д.						
		C α	C β	[$\Delta\delta$]	C цикл	H $_A$	H $_C$	H $_B$
1-МВТ		116,98	124,95	7,97	151,66	6,35	6,90	5,86
ВТ		123,64	119,61	5,03	163,94	6,52	7,20	5,95
2-МВТ		123,26	121,82	1,44	153,5	6,30	6,82	5,65

Относительно низкое значение ρ для 1-МВТ ($\rho = 0,461$) по сравнению с таковыми для ВТ ($\rho = 0,480$) и 2-МВТ ($\rho = 0,482$) говорит о высокой степени делокализации неспаренного электрона по системе сопряжения между тетразольным кольцом и винильным фрагментом в 1-МВТ. Это полностью согласуется с высоким значением фактора сопряжения $Q = 1,21$ для 1-МВТ.

Таким образом, замена атома водорода в положении 1- или 2-тетразольного кольца на метильную группу существенно влияет на условия сопряжения в системе и тем самым на реакционную способность винильной группы при сополимеризации 5-винилтетразолов со стиролом.

Авторы выражают глубокую признательность Шахатуни А. Г. за содействие и обсуждение результатов.

Экспериментальная часть

1-МВТ получен по методике [9]. Константы очищенного мономера приведены в работе [1]. Стирол и растворители очищали и сушили

стандартными методами. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе «ЛХМ-8МД».

Сополимеризацию осуществляли в запаянных стеклянных ампулах при 60°, в ДМФ, в присутствии ДАК (0,5% от суммы мономеров), суммарная концентрация мономеров 5 моль/л. Реакционную смесь в ампулах многократно вакуумировали и под давлением азота размораживали. Давление азота в ампулах перед запаиванием составляло 200 мм рт. ст. Процесс полимеризации прерывали при превращении 10%. Сополимеры выделяли и очищали двукратным переосаждением в метаноле из раствора в ДМФ.

Вязкости сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде в ДМФ при 20°. Параметры микроструктуры синтезированных сополимеров были оценены известными приемами [10].

ИК спектры сняты в виде пленок на КВг на приборе «UR-20» и сопоставлены со спектрами гомополимеров стирола и 1-МВТ. Состав сополимеров определяли с помощью элементного анализа и ИК спектроскопии. Результаты практически совпадают (табл. 1). Спектры растворов сополимеров в ДМСО (50 г/л) снимали на спектрофотометре «Specord-75IR». Состав сополимеров оценивали по поглощению звеньев 1-МВТ в области 1530 см⁻¹. ПМР спектры снимали на спектрометре «Perkin-Elmer-12В» с рабочей частотой 60 МГц в (CD₃)₂CO. Спектры ЯМР ¹³C регистрировались на спектрометре «Jeol FX-100» в CD₃OD при 25°. Внутренним стандартом служил ГМДС. Точность измерения ХС ± 0,05 м.д. Отнесение сигналов проведено методом двойного резонанса ¹³C—¹(H).

Константы сополимеризации γ_1 и γ_2 находили по методике Файнмана-Росса [11]. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью метода наименьших квадратов.

1-ՄԵՔԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՒԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՀԱՄԱԳՈՒԹՅԵՐՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈՒԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԿԱՌԱՏՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՅԻԼՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Յ. Ք. ՔԻՆՈՅԱՆ,
Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է. Գ. ԳԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) ռադիկալային համապոլիմերման օրինաչափով ընկնող ստիրոլի հետ: Որոշված են համապոլիմերման հաստատունները և Ալֆրեյ-Պրայսի պարամետրերը:

1-ՄՎՏ համեմատած այլ վինիլազոլների, մասնավորապես 5-վինիլտետրազոլի և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի հետ, ցուցաբերում է բարձր ռեակցիոնունակություն ստիրոլային ռադիկալի նկատմամբ:

Ստացված փորձնական տվյալները համեմատվել են 5-վինիլտետրազոլների քվանտաքիմիական հաշվարկների և ՄՄՌ ¹³C և ¹H սպեկտրալ պարամետրերի հետ:

RADICAL COPOLYMERIZATION OF 1-METHYL-5-VINYLTETRAZOLE WITH STYRENE

V. H. KHARATIAN, N. Sh. MAILIAN, R. S. ASSATRIAN, F. S. KINOYAN,
O. V. HASRATIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The copolymerization of 1-methyl-5-vinyltetrazole with styrene has been investigated. The copolymerization constants r_1 and r_2 , as well as Alfrey-Price parameters (Q , e) have been calculated.

1-MVT has high reactivity towards styrene radical as compared on other vinylazoles as well as 5-vinyltetrazole and 2-methyl-5-vinyltetrazole.

The experimental data have been compared with the quantum chemical calculations and with NMR ^{13}C and ^1H spectrum parameters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Асратян Г. В., Симонян Л. Х., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 491.
2. Харатян В. Г., Маилян Н. Ш., Асатрян Р. С., Гаспарян М. Ц., Киноян Ф. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 736.
3. Wouters J., Smets O. — *Macromol. Chem.*, 1982, v. 183, p. 1861.
4. Круглова В. А., Анненков В. В., Бузилова С. Р. — ВМС, Б, 1986, т. 28, № 4, с. 257.
5. Сигалов М. В., Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 12, с. 26767.
6. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, с. 199.
7. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Маилян Н. Ш., Асратян Г. В., Бубель О. Н., Рахманко Е. М., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 751.
8. Асатрян Р. С., Абронин И. А. — Вестник МГУ, М., Химия, 1980, № 6, с. 584.
9. Пат. 3351627 (1967), США/Генри Р. А. — РЖХим. 1969, 23Н231П.
10. Ушков С. Н., Миценгдлер С. П., Шрайхмен Г. А. — Усп. хим., 1950, т. 19, вып. 3, с. 265.
11. Fineman M., Ross S. D. — *J. Polym. Sci.*, 1950, v. 5, № 2, p. 259.