

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

Կ Ր Ա Դ Ր Ա Չ Ա Ն Վ Ո Ը Ն Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բուրջյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Իսախանյան,  
Մ. Հ. Իսկերիյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ս. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթրոշյան, Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նարազյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. խմբագր.),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագր.)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Ефенян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Грагорян, В. В. Довлатян,  
М. Г. Ииджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантяцян,  
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Ногалян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Հնգամսուր և ֆրեզիստիան Բիմբո

Փայտյան Ե Ա., Ղուկասյան Գ. Ս. — *Էսեյանի մանգոսիդի կերպուցը ջրածնի  
-դիֆուզիայի միջոցով* . . . . . 397

Ըաֆույան Գ. Է., Զալբիկյան Դ. Հ., Բեյլեյան Լ. Մ., Հովհաննիսյան Վ. Ա.,  
Սարգսյան Կ Ա., Հարությունյան Ա. Գ. — *Ոչ գծային սրբույթների բարձր  
ինտենսիվության հոսանքայինների ազդեցության օրինաբանական և փոր-  
ազդեցության մասնակ* . . . . . 400

Անտրոպոմետրիա Բիմբո

Մանուկյան Վ. Գ., Կազիջյան Ա. Ա., Ֆիցկելշեյն Բ. Ի. — *Ակտիվացված բն-  
տնիտի արտադրության թափանիչ դիսպոսիտի արգասիքի ուսումնասի-  
րումը որպես ցեմենտի կլիկների հավելում* . . . . . 406

Անալիտիկ Բիմբո

Գալակյան Գ. Ս., Գոյբակյան Բ. Գ. — *Տարրերի կոնցենտրացումը պրեպարա-  
տիվ ներքերա ջրամատղաֆիկ հղանակով: 1. Ռենիումի կոնցենտրա-  
ցումը և նրա անջատումը մոլիբդենից ալյումինիումի օքսիդի վրա* . . . . . 411

Գասարյան Ս. Ե., Սարկիզիյոն Վ. Ա., Գոյբակյան Գ. Ս. — *Դիսպոսիտների որ-  
պես սարքենա հաղվադուտ տարրերի ներքերա ջրամատղաֆիայում* . . . . . 417

Գալակյան Գ. Ս., Բարսյան Է. Գ., Խաչատրյան Հ. Գ. — *Ռենիում (VII), մոլիբ-  
դեն (VI) և վոլֆրամ (VI) իոնների և ոռոգանիդի կոմպլեքսագոյացման  
ուսումնասիրումը էլեկտրոդրամատղաֆիկ հղանակով* . . . . . 420

Օրգանական Բիմբո

Նալբանդյան Գ. Կ., Մկրտչյան Հ. Պ., Նորավյան Ա. Ա. — *Կետոնների օ-հիդրոբի-  
լացման մեթոդներ* . . . . . 431

Կրիզորյան Գ. Վ., Լուչուկյան Կ. Կ., Այբալյան Ս. Գ. — *Առաջնային և երկրոր-  
դային ենամինների փոխազդեցության մոանձնահասկությունները մա-  
լինաթթվի, ցիտրակոնաթթվի և բրոմմալինաթթվի անհիդրիդների հետ*  
Գեորգյան Ա. Ա., Սարգսյան Մ. Ա., Մանուկյան Ա. Ք., Խիզանցյան Լ. Մ., Մկր-  
տչյան Ա. Ա. — *1,3- և 1,4-դիօրսանների օքսիդացումը ազատական  
թթվով* . . . . . 443

Դանդուբյան Գ. Հ., Սահակյան Լ. Գ., Տերեմոս Պ. Բ., Զալիջյան Մ. Գ. — *Սին-  
թեզներ 2-բենզիլ-4-հիդրազինպիրիմիդինի հիման վրա* . . . . . 448

Նևստոն Լ. Ս., Քոլիույան Վ. Օ. — *N-Տեղակալված ամինաթթուների խոլինային  
էսթերներ: IV. 2-(Դիմեթիլամինա)-1-էթանոլի 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օք-  
սազոլոնով O-ացիլացման սեպիտայի ուսումնասիրումը* . . . . . 454

Մանուկյան Հ. Ա., Արզումանյան Ա. Մ. — *4-Տենիլազո-1,2-դիօրսինիդի նոր  
իզոմերային ձևերի ստան* . . . . . 459

Գուրգարյան Ա. Հ., Բեգիմյան Ի. Մ. — *Ց-Նիտրոֆուրֆուրոլի և 2-մեթիլսուլֆուրի  
փոխազդեցությունը* . . . . . 467

Ղազարյան Ա. Վ., Սողկի Ս. Պ., Գոյարյան Կ. Մ., Հովսեփյան Գ. Ա., Սուրբաբյան  
Լ. Վ., Սարգսյան Ֆ. Ա., Զուխտյան Գ. Ա., Ղազարյան Շ. Հ. — *Էինկամիցին  
պարունակող երկշերտ ինքնաստանձվող պոլիմերային թաղանթի սահմա-  
րա-րիմիական հնազատությունը* . . . . . 472

Կուրց հազարումներ

Կուրիկյան Տ. Ս., Գասարյան Ա. Վ. — *Ջրի ցածրջերմաստիանային իզոտո-  
բիլային կոմպլեքսը* . . . . . 477

Գրիգորյան Գ. Վ., Ազրալյան Ս. Գ. — *1-Ամինո-1,3,4-տրիազոլի ստացման նոր  
հղանակներ* . . . . . 470

Նամակներ Խմբագրություն

Ֆիլոսյան Ս. Գ., Գաբակա Վ. Վ., Նորավյան Ա. Ա. — *7,7-Դիմեթիլ-2-միլո-3-  
ցինոն-1,2,8-տետրահիդրո-3-ի-պիրոնո (թիոսիբանո): 4,3-Եթիլիմիդիլ-  
ների սինթեզը* . . . . . 481

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<b>Общая и физическая химия</b>	
<i>Поладян Г. А., Гукасян П. С.</i> — Гидратирование с помощью силикозера водородом и окисление углерода . . . . .	397
<i>Сифарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейларян Н. М., Оганесян В. А., Саркисян К. А., Арутюнян А. Г.</i> — Нелинейные явления при взаимодействии выключенного излучения с азбисизобутиронитрилом . . . . .	410
<b>Неорганическая химия</b>	
<i>Мартirosян В. Г., Козичян А. А., Финкельштейн Б. И.</i> — Использование ингибитора прохода — отхода производства активированного бетона как добавки для цементного клинкера . . . . .	426
<b>Аналитическая химия</b>	
<i>Гайбакян Д. С., Гайбакян Р. Д.</i> — Концентрирование элементов методом прелативной тонкослойной хроматографии. I. Концентрирование цинка и отделение его от молибдена на оксиде алюминия . . . . .	411
<i>Гаспарян С. В., Саркисян В. А., Гайбакян Д. С.</i> — Диатомит — как сорбент для тонкослойной хроматографии редких элементов . . . . .	417
<i>Гайбакян Д. С., Габлян Э. Г., Хачатрян А. Г.</i> — Исследование комплексообразования рения (VII), молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V) с роданидом методом электрохроматографии . . . . .	422
<b>Органическая химия</b>	
<i>Надбинди Г. К., Мкртчян А. Ш., Поладян А. С.</i> — Методы х-нитроксилирования кетолов . . . . .	431
<i>Григорян Г. В., Лулукиян К. К., Азбазян С. Г.</i> — Особенности редкий первичных и вторичных амминов с малеиновым, пикраконовым и броммалеиновым ангидридами . . . . .	438
<i>Геворкян А. А., Саргсян М. С., Мнушкин А. Г., Хизандян Н. М., Мкртчян С. А.</i> — Окисление 1,3 и 1,4-диазо-2-азотной кислотой . . . . .	443
<i>Дашегулян Г. Г., Сагян Л. Г., Геремьянц В. С., Эрашян М. Г.</i> — Спирты на базе 2-бензил-4-гидралинопиридина . . . . .	448
<i>Исоеунц Н. С., Топузиан В. О.</i> — Холинотные эфиры N-замещенных аминокислот. IV. Изучение реакции О-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанол 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном . . . . .	454
<i>Матинян А. А., Арзуманян А. М.</i> — О новых изомерных формах 4-фенилазэ-1,2-диоксибензола . . . . .	451
<i>Дургарян А. А., Бегиян Р. М.</i> — Взаимодействие 5-нитрофурфурола с α-метилстиролом . . . . .	456
<i>Газарян А. В., Соцкий О. П., Кочарян К. М., Овеч Г. А., Сукиасян Л. В., Саркисян Ф. А., Чухаджян Г. А., Казарян Ш. А.</i> — Санитарно-гигиеническое исследование двухслойной самоклеющейся полимерной пленки, содержащей липкомицин . . . . .	472
<b>Краткие сообщения</b>	
<i>Куртикян Т. С., Гаспарян А. В.</i> — Низкотемпературный изонитрильный комплекс поды . . . . .	477
<i>Григорян Г. В., Азбазян С. Г.</i> — Новые способы получения 1-аминно-1,3,4-триазола . . . . .	479
<b>Письма в редакцию</b>	
<i>Пилосян С. Г., Дабаян В. В., Нораян А. С.</i> — Синтез 7,7-диметил-2-тио-3-инано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано(1,1-о)пипрано/4,3-в/пиридинов . . . . .	481

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Poladian E. A., Ghukassian P. S.* — Carbon Monoxide Hydrogenation by Hydrogen Spillover Method . . . . . 397
- Safarian G. E., Chaltikian R. H., Beylerian N. M., Hovhannissian V. A., Sarkissian K. A., Harutyunyan A. G.* — Nonlinear Phenomena at Interaction of High-Intensity Irradiation with Azobisisobutyronitrile . . . . . 400

## Inorganic Chemistry

- Martirosian V. G., Kazinian A. A., Finkelshteyn B.* — Utilization of Gypsum by Product in Activated Bentonite Production as an Additive in Cement Clinker . . . . . 406

## Analytical Chemistry

- Gaybakian D. S., Gaybakian R. D.* — Elements' Concentration by Preparative TLC Method. I. The Concentration of Rhenium and Its Separation from Molybdenum on Aluminium Oxide . . . . . 411
- Gasparian S. E., Sarkejian V. A., Gaybakian D. S.* — Diatomites as Sorbent for Rare Elements Thin layers Chromatography . . . . . 417
- Gaybakian D. S., Babayan E. G., Khachatryan H. G.* — Study of Complex Formation of Re (VII), Mo (VI), V (V) and W (VI) with Rhodanide Ions by Electrochromatographic Method . . . . . 422

## Organic Chemistry

- Nalbandian G. K., Mkrtchyan H. P., Noravian A. S.* — Methods of  $\alpha$ -Hydroxylation of Ketones . . . . . 431
- Grigorian G. V., Lulukian K. K., Aghballian S. G.* — Peculiarities of Primary and Secondary Enamines Reactions with Maleic, Citraconic and Bromomaleic Anhydrides . . . . . 438
- Gevorkian A. A., Sargsyan M. S., Manoukian A. T., Khizantyan N. M., Mkrtumian S. A.* — Oxidation of 1,3- and 1,3-Dioxanes by Nitric Acid . . . . . 443
- Danugullian G. H., Sahakian L. G., Terent'ev P. B., Zallinian M. G.* — Syntheses on the Basis of 2-Benzyl-4-hydrazinopyrimidine . . . . . 448
- Nessents N. S., Topuzian V. O.* — Choline Esters of N-Substituted Amino Acids. IV. Investigation of O-Acylation Reaction of 2-(Dimethylamino)-1-ethanol with 2-Phenyl-4-benzal-5-Oxazolone . . . . . 454
- Mainishlan H. A., Arzoumanian A. M.* — About New Isomeric Forms of 4-Phenylazo-1,2-dioxybenzene . . . . . 459
- Durgarian A. H., Beginian R. M.* — The Reaction of 5-Nitrofurfural with  $\alpha$ -Methylstyrene . . . . . 466
- Ghasarian A. V., Sotsky O. P., Kocharian K. M., Hoveyan G. A., Suklassian L. V., Sarkissian F. A., Chukhajian G. A., Ghazarian Sh. H.* — Sanitary and Chemical Investigation of Bilayer Self-Sticky Polymer Film Containing Lycomicyum . . . . . 472

## Short Communications

- Kurtikian T. S., Gasparian A. V.* — A Low Temperature Isocyanide Complex of Water . . . . . 477
- Grigorian G. V., Aghballian S. G.* — New Methods of 1-Amino-1,3,4-triazole Preparation . . . . . 479

## Letters of the Editor

- Pilossian S. G., Dabayeva V. V., Noravian A. S.* — Synthesis of 7,7-dimethyl-2-thio-8-cyano-1,2,7,8-tetrahydro-5H-pyrano (1,4,3 b)-pyridines . . . . . 481

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.542.98:546.654

ГИДРИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА  
МОНОКСИДА УГЛЕРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 I 1991

Изучено гидрирование СО водородом на контактах Со/цеолит и на карбиде вольфрама. В некоторых опытах водород заранее активировался с помощью катализатора  $ZrNiH_3$ . Показано, что на контакте WC процесс протекает только в присутствии активного водорода. Установлено также существенное увеличение скорости гидрирования на контакте Со/цеолит в присутствии активного водорода. Методом ЭПР обнаружено наличие радикалов на активированном гидриде  $ZrNi_3$ .

Рис. 2, библиографических ссылок 9.

Изучение каталитического гидрирования СО и его конденсации с углеводородами и спиртами является актуальной задачей в связи с поисками новых источников энергии [1, 2].

Во всех работах, посвященных каталитическому гидрированию СО, монооксид углерода и водород непосредственно входят в контакт с катализатором.

В работах [3—6] показано, что активированный на гидридных катализаторах водород может мигрировать на инертную поверхность и на ней вступать в реакцию с соседними молекулами при сравнительно низких температурах. Этот метод, известный в литературе как спилловер водорода, нами применялся для изучения процессов гидрирования.  $\setminus C=O$  группы в молекулах ацетона и ацетальдегида [7, 6].

Показано, что при  $T < 400$  К основными продуктами реакции являются соответствующие спирты, а при высоких температурах гидрирование протекает до образования метана.

В настоящей работе изучено гидрирование СО с помощью спилловера водорода. Преимущество данного способа заключается в отсутствии контакта СО и продуктов его превращения с поверхностью активатора водорода (катализатора), что исключает возможность отравления последнего как каталитическими ядами, так и продуктами превращения СО. В частности, в процессах, где СО и  $H_2$  контактируют с гидридами, образующийся в небольших количествах продукт реакции—углерод—отравляет катализатор.

В качестве активатора водорода использован сложный гидрид  $ZrNiH_3$ , а в качестве второго инертного компонента—Со/цеолит (10%) или WC. Изучено влияние температуры и небольших количеств кислорода на процесс гидрирования. Методом ЭПР изучено также состояние гидрида до и после активации.

Методика эксперимента аналогична использованной в работе [4]. Реактор, изготовленный из пирексовой трубки, был вертикально установлен в электропечи. В середине реактора на пирексовой сетке помещался слой порошка активного компонента катализатора, над ним (зона реакции)—слой второго инертного компонента. Размеры частиц катализатора и носителя составляли 0,2—0,3 мм. Струя водорода со скоростью 15 мл/мин подавалась через катализатор в зону реакции. Смесь СО с водородом со скоростью 3 мл/мин через капилляр подавалась прямо на второй компонент в зону реакции. Парциальное давление СО составляло 30—50 торр.

Анализ продуктов проводился методом ГЖХ с использованием детектора по теплопроводности.

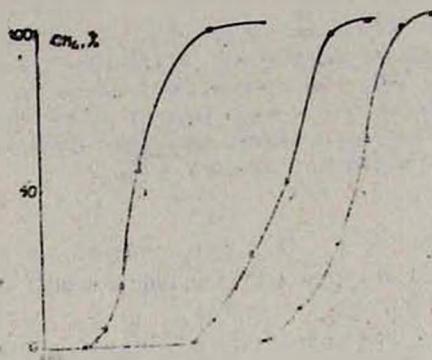


Рис. 1. Температурная зависимость выхода  $\text{CH}_4$  в процессе гидрирования СО: 1 — на Со/цеолит Y, 10%; 2 — на цеолит Y, 10% активированным водородом; 3 — на WC активированным водородом. активатор водорода  $\text{ZrNiH}_2$ .

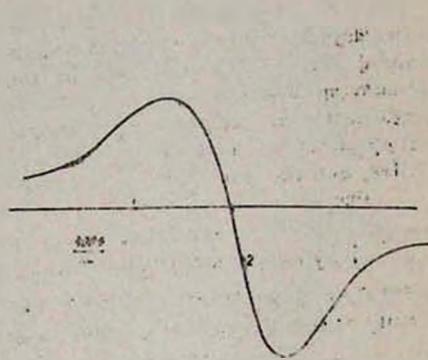


Рис. 2. Спектры ЭПР гидрида  $\text{ZrNiH}_2$ : 1 — до активации 2 — после активации.

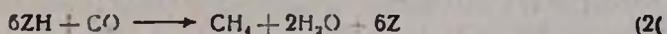
Данные по гидрированию СО в зависимости от температуры при постоянном парциальном давлении СО (30 торр) приведены на рис. 1. Экспериментальные точки на рисунке получены из кинетических кривых максимального превращения СО при постоянной температуре. Кривая 1 представляет температурную зависимость выхода  $\text{CH}_4$  при совместной подаче СО и  $\text{H}_2$  в зону реакции на Со/цеолит Y. Процесс гидрирования начинается при температуре 515 К и заканчивается (100% превращение) при 575 К. Кривая 2 получается в условиях, когда СО подавался на Со/цеолит Y, а  $\text{H}_2$ —через гидрид, т. е. в процессе гидрирования участвовал активный водород. Легко видеть, что в присутствии активного водорода снижается температура начала гидрирования, увеличивается скорость гидрирования, а температура, при которой начинается гидрирование, смещается в сторону более низких температур на  $40^\circ$ . В обоих случаях продуктами гидрирования являются  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В условиях, когда в качестве второго компонента использовался WC, прямого гидрирования СО в условиях нашего эксперимента не происходило. Другая картина наблюдалась, когда водород заранее

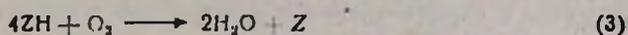
активировался и лишь затем поступал в зону реакции (рис. 1, кр. 3). В этом случае процесс гидрирования начинается при 420 К, а при 460 К СО практически полностью превращается в метан.

Данные, представленные на рис. 1, относятся к парциальному давлению СО в 30 торр. В условиях, когда  $P_{CO}$  составляет 50 торр, максимальное превращение СО в метан составляет 95%, при этом температура достижения максимального превращения сдвигается на 5—10° в сторону высоких температур.

Гидрирование СО можно представить схемой:



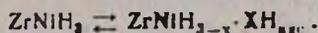
В литературе имеется множество работ по изучению влияния небольших количеств кислорода на процесс гидрирования этилена на различных металлических катализаторах [8, 9]. В них показано промотирующее действие кислорода. Наблюдаемое явление авторами было объяснено активацией металлической поверхности, протеканием реакции:



Нами также изучалось влияние кислорода на процесс гидрирования СО. Количество кислорода составляло 1/5 часть СО. В условиях, когда кислород подавался с водородом на гидрид, существенного влияния кислорода на процесс гидрирования СО не наблюдалось. Когда же кислород подавался вместе с СО на второй компонент, в зоне реакции наблюдалось повышение температуры на 3—5°, что можно объяснить протеканием реакции (3). Скорость гидрирования СО при этом увеличивается.

Методом ЭПР изучена характеристика гидрида в процессе активации водорода. На рис. 2 приведены спектры ЭПР гидрида до и после активации (кр. 1 и 2). Нужно отметить, что до настоящего времени отсутствуют прямые данные о состоянии водорода в молекуле гидрида. Полученные данные свидетельствуют о том, что гидрид до активации не имеет спектра ЭПР (неспаренных электронов).

Процесс активации гидрида, на наш взгляд, можно представить в виде:



Затем часть адсорбированного водорода вступает в реакции 2 и 3. Кинетические закономерности активации гидрида будут предметом наших дальнейших исследований.

## ԱՄԻԱՄԵՆԻ ՄՈՆԻՏՈՒՄԻ ԶԻՐՈՒՄԸ ԶՐԱՄԵՆԻ ՍՊԻՆՈՎԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ե. Ա. ՓՈՒԱԴՅԱՆ և Գ. Ս. ՂՈՒԿԱՅԱՆ

Տօ/ցեռլիտ և WC կոնտակտների վրա ուսումնասիրված է CO-ի հիդրումը ակտիվ և ոչ ակտիվ ջրածնով: Ցույց է տրված, որ Տօ/ցեռլիտ կոնտակտի դեպքում CO-ի հիդրումը ակտիվ ջրածնով ավելի մեծ արագությամբ է ընթա-

Նույն, քան ոչ ակտիվ շրածնի միջոցով: WC-ի դեպքում պրոցեսը ընթանում է միայն ոչ ակտիվ շրածնով:  
Ակտիվացված  $ZrNiH_2$ -հիդրիդի վրա էՊՌ մեթոդով հայտնաբերված է առիկալներին առկայություն:

## CARBON MONOXIDE HYDROGENATION BY HYDROGEN SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN and P. S. GHUKASSIAN

The process of carbon monoxide hydrogenation by activated and non-activated hydrogen on Co/zeolite Y and tungsten carbide (WC) has been studied.

It has been shown that CO hydrogenation on Co/zeolite Y with activated hydrogen proceeds with higher rate than the reaction with non-activated one. When WC is used the process proceeds only in the presence of activated hydrogen. The radicals were discovered by means of ESR spectroscopy on  $ZrNiH_2$  activated hydride.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. — Химия каталитического гидрирования СО. М., Мир, 1987, с. 245.
2. Липидус А. Л. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 1.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 18, с. 507.
6. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 18, с. 510.
7. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 246.
8. Pajoje P., Ameriglo H. — React. Kinet. Catal. Lett., 1976, v. 4, № 14, p. 459.
9. Ameriglo A., Ameriglo H. — Catal., 1981, v. 68, № 1, p. 86.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 400—405 (1991 г.)

УДК 54.148+541.15

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С АЗОБИСИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

Г. Э. САФАРЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, В. А. ОГАНЕСЯН,  
К. А. САРКИСЯН и А. Г. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1990

Изучен процесс взаимодействия лазерного излучения высокой интенсивности с азобисизобутиронитрилом. Показано, что в сильных световых полях происходят

поглощение второго фотона и переход молекулы в более высоколежащие уровни, что и приводит к уменьшению эффективности его разложения.

Рис. 3, библиографические ссылки 5.

Одним из наиболее распространенных инициаторов процесса полимеризации является азобисизобутиронитрил (АИБН) благодаря ряду преимуществ: сравнительно низкой энергии активации гомолиза, слабой зависимости скорости распада от среды, малому значению коэффициента передачи цепи и т. д. В работе [1] показано, что эффективность фоторазложения АИБН уменьшается с увеличением как концентрации фотохрома, так и интенсивности лазерного излучения. Причины этого могут быть связаны не только с рекомбинацией и гибелью первичных радикалов, но и с наличием нелинейных явлений взаимодействия света с молекулами АИБН [2].

Настоящее сообщение посвящено исследованию указанного вопроса.

Разложение четырехкратно перекристаллизованного из раствора абсолютного метанола АИБН исследовалось в хлорбензольном (ХБ) и винилацетатном (ВА) растворах.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась автоматизированной вычислительной системой типа «ДВК-2». В качестве источника излучения использовался наносекундный лазер со следующими характеристиками:  $\lambda_{\text{ли}} = 267 \text{ нм}$ ,  $E = 3,0 \text{ мДж}$ ,  $\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ нс}$ , частота следования импульсов —  $\nu = 5,0 \text{ Гц}$ .

Так как в литературе существуют противоречивые мнения о способности молекул АИБН к тушению энергии возбужденных частиц [3, 4], мы в первую очередь количественно исследовали этот вопрос. Концентрационное тушение исследовалось флуориметрически с использованием прибора «Perkin—Elmer—Hitachi—MPF 43 В».

Обработка экспериментальных данных показывает, что имеет место концентрационное тушение возбужденных молекул невозбужденными молекулами АИБН и удовлетворяется уравнение Штерна-Фольмера [5]:

$$\frac{\alpha_c}{\alpha_0} = 1 + K^T \cdot [C], \quad (1)$$

где  $K^T$  — коэффициент концентрационного тушения флуоресценции,  $\alpha$  и  $\alpha_0$  — квантовые выходы флуоресценции при концентрациях  $C = [C]$  и  $C = 0$ . При соответствующих расчетах коэффициенты тушения получают следующие значения:

$$K_{\text{ХБ}}^T = (0,26 \pm 0,02) \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}, \quad K_{\text{ВА}}^T = (0,22 \pm 0,03) \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \quad (2)$$

Таким образом происходит эффективное тушение синглетно-возбужденных молекул АИБН невозбужденными, что приводит к уменьшению эффективности разложения при увеличении его концентрации.

Исследовались также флуоресценция и нелинейное поглощение АИБН в поле интенсивного лазерного излучения. На рис. 1 приведена зависимость флуоресценции от плотности потока фотонов возбуждающего излучения при  $[АИБН] = 0,042 \text{ М}$ .

Уменьшение уровня флуоресценции при больших плотностях потока фотонов свидетельствует об эффективном обеднении флуоресцентного уровня вследствие  $S_1 \rightarrow S_N$  переходов с последующей дезактивацией возбужденных молекул через верхние синглетные состояния.

Уравнения, описывающие указанные процессы, можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_0 I \sigma_{12} - N_1 (I \sigma_{23} \varphi_1 + K_1) \\ \frac{dN_T}{dt} &= N_1 K_{ST} - N_T K_2 \\ \frac{dR}{dt} &= N_1 I \sigma_{23} \varphi_1 + N_T \varphi_2 + N_1 \varphi_1 \\ N &= N_0 + N_1 + N_T + R \end{aligned} \quad (3)$$

где  $N$ ,  $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_T$  — начальная плотность молекул АИБН и заселенности состояний  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ , соответственно.  $R$  — концентрация разложившихся молекул,  $K_1$  и  $K_2$  — скорости дезактивации соответственно  $S_1$  и  $T_1$  уровней,  $K_{ST}$  — скорость интеркомбинационной конверсии,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  — квантовые выходы фотореакции через состояния  $S_1$  и  $T_1$ , соответственно,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  — сечения поглощения с  $S_0$  и  $S_1$  уровней,  $I$  — интенсивность излучения.

Интегрирование (3) дает следующее выражение для заселенности состояния  $N_1$ :

$$N_1 = \frac{N_0}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}), \quad (4)$$

где  $\lambda_{1,2} = -A \pm \sqrt{A^2 - 4B}$ ,  $A = I \sigma_{12}$ ,  $B = I \varphi_1 \cdot \sigma_{23} + K_1$ . Для интенсивности флуоресценции получим:

$$P_{\text{Фл}} \sim \int_0^{\infty} N_1 dt = \frac{N_0}{\lambda_1 - \lambda_2} \left( \frac{e^{\lambda_1 t_n} - 1}{\lambda_1} - \frac{e^{\lambda_2 t_n} - 1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right). \quad (5)$$

где  $t_n$  — длительность наносекундного импульса.

Из сопоставления (5) с экспериментально полученной зависимостью (рис. 1) были определены сечение фоторазложения  $\sigma_{23} \cdot \varphi_1$  с промежуточного состояния  $S_1$  и время жизни состояния  $S_1$  при концентрации АИБН, равной  $4,2 \cdot 10^{-2}$  М:

$$\sigma_{23} \cdot \varphi_1 = 10^{-17} \text{ см}^2; \quad \tau_1 = 1/K_1 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ с} \quad (6)$$

Значение  $\sigma_{12}$  взято из [4]:

$$\sigma_{12} = 4,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \quad (7)$$

т. е. получается  $\sigma_{23} \cdot \varphi_1 / \sigma_{12} = 220$ , откуда следует, что поглощение должно существенно меняться по мере заселения состояния  $S_1$ .

Обеднение состояния  $S_1$  вследствие двухквантовой фотореакции наглядно видно из рис 2, на котором приведена зависимость обратной величины квантового выхода флуоресценции  $\alpha, \sim \frac{P_{\Phi_1}}{I \cdot t_{11}}$  от интенсивности падающего излучения ( $\alpha_0$ —квантовый выход флуоресценции при  $I \rightarrow 0$ ). Видно, что при интенсивностях  $I \sim 30 \text{ МВт/см}^2$  происходит трехкратное уменьшение квантового выхода флуоресценции. Такая дезактивация состояния  $S_1$  подобно концентрационному тушению, приводит к уменьшению эффективности одноквантовых фотопроцессов, протекающих в первом возбужденном синглетном состоянии. В экспериментальных условиях, когда  $\tau_1 < t_{11}$  и  $I \cdot \sigma_{12} \cdot t_{11} \ll 1$ , можно рассматривать стационарный процесс заселения уровней и из (4) получим следующие выражения:

$$N_1 = \frac{I \sigma_{12} N}{K_1 + I \sigma_{12} + I \sigma_{21} \cdot \varphi_1} \quad (8)$$

и

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 1 + I \frac{\sigma_{12} + \sigma_{21} \cdot \varphi_1}{K_1} \quad (9)$$

Уравнение (9) аналогично уравнению (1) и описывает тушение флуоресценции молекул в поле высокоинтенсивного лазерного излучения.

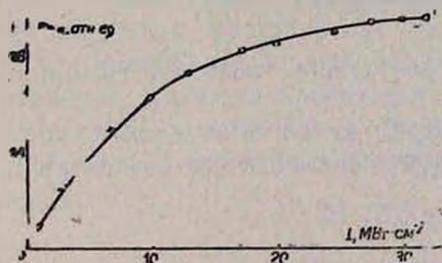


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции АИБН от интенсивности возбуждающего излучения.  $\lambda = 360 \text{ нм}$ .

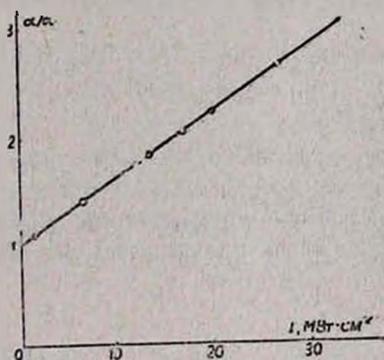


Рис 2. Зависимость обратной величины квантового выхода флуоресценции АИБН в хлорбензоле от интенсивности падающего излучения.  $\lambda = 360 \text{ нм}$ .

Нами были проведены также исследования пропускания раствора АИБН интенсивных импульсов света наносекундной длительности. На рис 3 приведены экспериментальные данные в виде зависимости коэффициента пропускания ( $T$ ) от интенсивности излучения ( $I$ ). Подставляя стационарное значение для заселенности состояния  $S_1$  в выражение для коэффициента поглощения, получим:

$$\beta = \beta_0 \left[ \frac{N_0}{N} + \frac{N_1}{N} \cdot \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \right], \quad (10)$$

где  $\beta_0 = N \cdot \sigma_{12}$  — коэффициент поглощения раствора, при  $I \rightarrow 0$  получим:

$$\beta(I) = \beta_0 [1 + I(\sigma_{23} - \sigma_{13})(K_1 + I\sigma_{23} \cdot \varphi_1)] \quad (11)$$

Задача нелинейного поглощения оптически плотного слоя решается интегрированием выражения для дифференциального закона поглощения:

$$dI/dx = -\beta(I) \cdot I \quad (12)$$



Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания раствора АИБН в ХБ от интенсивности лазерного излучения.  $\lambda = 360$  н.м.

Подставляя выражения (11) и (12) и выполняя интегрирование, получим:

$$\frac{T_0}{T} = \left| \frac{1 + I \cdot \delta \cdot (1 + \varphi_1)}{1 + I \cdot T \cdot \delta (1 + \varphi_1)} \right|^{\frac{1-\gamma}{1-\varphi_1}}, \quad (13)$$

где  $\gamma = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{23}}$ ,  $\delta = \frac{\sigma_{23}}{K_1}$ ,  $T_0 = e^{-\beta_0 L}$ ,  $L$  — толщина кюветы с раствором.

Численное решение уравнения (13) и сравнение с экспериментальными проводились на ЭВМ. Получены следующие значения:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 1/K_1 = (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ с}, \\ \sigma_{23} &= (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2, \\ \varphi_1 &= 0,7 \pm 0,15. \end{aligned} \quad (14)$$

откуда

$$\sigma_{23} \cdot \varphi_1 = 10^{-17} \text{ см}^2.$$

Видно, что в пределах ошибки эксперимента методы нелинейной флуориметрии и нелинейной абсорбционной спектроскопии дают близкие значения для молекулярных параметров, что свидетельствует об адекватном выборе экспериментального подхода и соответствии математической модели предложенного механизма реальной ситуации.

Из всего вышесказанного можно заключить, что при фоторазложении АИБН имеет место концентрационная дезактивация возбужденных электронных состояний. В интенсивных световых полях происходит двухступенчатое поглощение второго фотона с состояния  $S_1$ ,

сечение которого более чем в 300 раз превышает сечение поглощения с основного уровня, что также существенно влияет на эффективность фоторазложения АИБН. Данные обстоятельства следует учитывать при исследовании лазерноиндуцированных радикально-цепных реакций с участием азонициатров.

**ՈՉ ԳՕԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐ ԲԱՐՁՐ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՃԱՌԱԳԱՑԹՆԵՐԻ ԱՁՈՐԻՍԻՋՈՐՈՒՏԻՐՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Գ. Է. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,  
Կ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բարձր ինտենսիվությամբ լազերային ճառագայթման ազդեցությունը ազոբիսիզոբուտիրոնիտրիլի (ԱԻԲՆ) վրա: Յուլյց է տրված, որ ինտենսիվ լույսի դաշտում տեղի է ունենում երկրորդ ֆոտոնի կլանումը ԱԻԲՆ-ի կողմից և անցում ավելի բարձր էներգետիկ մակարդակների, որը և բերում է նրա քայքայման էֆեկտիվության փոքրացման:

**NONLINEAR PHENOMENA AT INTERACTION OF HIGH-INTENSITY IRRADIATION WITH AZOBISISOBUTIRONITRILE**

G. E. SAFARIAN, R. H. CHALTIKIAN, N. M. BEYLERIAN,  
V. A. HOVHANISSIAN, K. A. SARKISSIAN and A. G. HARUTYUNIAN

The primary photoprocess of high-intensity UV laser stimulated AIBN decomposition has been studied. It has been shown that the second photon absorption has the important influence on the population of the intermediate  $S_1$  state, which has been established comparing the analogous results of fluorescence and absorption behaviour of solution and quantum yields of one-photon reactions. Spectroscopic parameters characterizing the nonlinear photodecomposition of AIBN have been found.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2, с. 152.
2. Арутюнян А. Г., Оганесян В. А.—Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, № 3, с. 588.
3. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Зафаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф.—Хемолюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., Наука, 1966.
4. Пономарева В. А., Леплянин Г. В.—ЖПС, 1984, т. 40, № 6, с. 1023.
5. Экспериментальные методы химической кинетики/под ред. Эмануэля Н. М., Кузьмина М. Г., МГУ, 1985.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.913/914+691+311

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИПСОВОГО ПРОДУКТА—ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА АКТИВИРОВАННОГО БЕНТОНИТА КАК ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

В. Г. МАРТИРОСЯН, А. А. КАЗИНЯН и Б. И. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван  
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 X 1989

Химическим и физико-химическим методами исследования изучался гипсовый продукт, образующийся при нейтрализации кислых сточных вод производства активированного бентонита. Сделана попытка использовать его как добавку, регулирующую сроки схватывания цемента.

Выявлено оптимальное количество добавки данного продукта, обеспечивающее нормальные сроки схватывания цемента.

Рис. 3, табл. 6, библ. ссылок 7.

При серноокислотной активации бентонитов [1, 2] образуются кислые сточные воды с содержанием серной кислоты и серноокислых солей металлов (в основном алюминия и железа) [3]. Этот раствор нейтрализуется известковым молоком или известняком [4]. При этом растворенные компоненты превращаются в нерастворимые соединения и осаждаются.

Результаты химического анализа, приведенные в табл. 1, 2, показывают, что этот продукт состоит в основном (~85%) из двухводного гипса и небольшого количества (~15%) гидроксидов алюминия и железа, а также карбоната кальция. Он представляет собой тонкодисперсный желтоватый продукт.

Таблица 1  
Химический и фазовый составы продукта нейтрализации

Химический состав масс. %					
CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
31,28	39,88	4,16	1,5	2,65	20,54

Таблица 2  
Физико-химические свойства продукта нейтрализации

Плотность г/см <sup>3</sup>	Съемная масса, г/см <sup>3</sup>	pH водной вытяжки	Удельная поверхность л <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм
2,36	0,50	6,86	40	10—50

Такой продукт ежегодно накапливается в цехе химической активации Махарадзевского рудоуправления в количестве 5—6 тыс. тонн, а на комбинате «Иджеванский бентонит» будет образовываться около 10 тыс. тонн в год.

Результаты дифференциально-термического, рентгенофазового и кристаллооптического исследований (рис. 1—3) подтверждают данные химического анализа о том, что этот продукт состоит в основном из двухводного гипса с хорошо выраженными игольчатыми кристаллами [5] (рис. 1) и небольшого количества хлопьевидных рентгеноаморфных агрегатов (гидроксиды алюминия и железа). Хорошо выраженный двухступенчатый эндотермический эффект на дериватограмме при 100—160° и 170—200° (рис. 2) идентифицируется [5] как двухводный гипс, а небольшой эндозэффект при 700° характеризуется наличием карбоната кальция.



Рис. 1. Микроструктура гипсового продукта.  $\times 408$ .

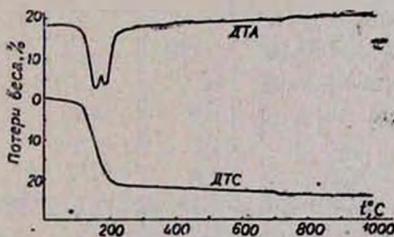


Рис. 2. Дериватограмма гипсового продукта.

Четко выраженные максимумы (7,86; 4,35; 3,87; 3,10; 3,08; 2,90; 2,72; 2,62; 2,24; 2,10; 1,895; 1,798; 1,38; Å) на дифрактограмме (рис. 3) соответствуют двухводному гипсу [6], а некоторые сравнительно слабые линии (2,52; 2,31; 2,11; 1,93; 1,92; 1,84; 1,64 Å) — карбонату кальция.

Исходя из состава данного вещества и учитывая практически большой опыт по применению природного гипса в производстве портландцемента в качестве добавки, регулирующей сроки схватывания цемента [7], нами сделана попытка выяснить возможность применения этого отхода для указанной цели.

Характеристика применяемого в опытах клинкера приведена в табл. 3.

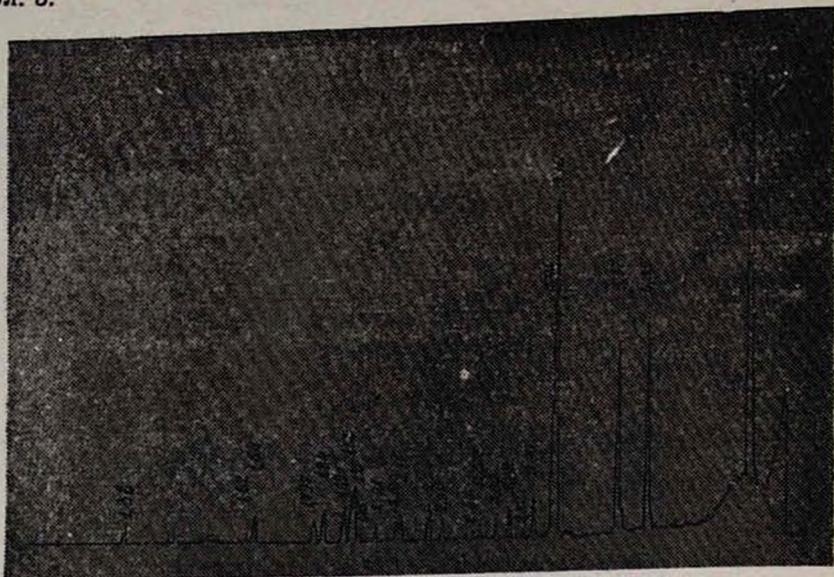


Рис. 3. Рентгенограмма гипсового продукта.

Таблица 3  
Характеристика клинкера

Химический состав, масс. %	КН	Р	п
SiO <sub>2</sub> — 21.45			
CaO — 65.94			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 6.10			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 4.30	0.92	1.47	2.28
MgO — 1.19			
R <sub>2</sub> O — 0.95			

На основе этого клинкера были приготовлены смеси с добавкой предлагаемого гипсового продукта (отхода) или природного гипса месторождения Шедок (Краснодарский край), применяемого в настоящее время на Разданском цементном заводе как добавка, регулирующая сроки схватывания цемента.

Образцы с предлагаемым гипсовым продуктом назывались опытными, а с природным гипсом—стандартными (табл. 4).

Эти смеси измельчались в лабораторной шаровой мельнице при одинаковых условиях и изучались их физико-химические и физико-механические характеристики.

Некоторые качественные показатели полученных образцов цемента приведены в табл. 5. Испытания проводились по ГОСТ 310.2-76 и 310-3-76.

**Таблица 4**  
Состав клинкерно-гипсовых смесей

Содержание клинкера в смеси, масс. %	Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси, масс. %	Наименование образца
97,0	2,58	опытные
95,7	3,055	
94,5	4,730	
93,2	5,800	
92,4	6,5	
95,7	4,185	стандартный

Природный гипс имел следующий состав (масс. %):

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 96,32
$\text{CaCO}_3$	— 0,90
$\text{MgCO}_3$	— 1,37
$\text{SiO}_2$	— 0,33
$\text{Al}_2\text{O}_3$	— 0,63
вл.	— 0,13

**Таблица 5**  
Гранулометрический состав и сроки схватывания образцов цемента

Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Сстаток на сите, %		Сроки схватывания, ч-мин	
	02	008	начало	конец
3900	2,2	10	1—25	2—40
4053	3,6	9,4	1—25	2—40
3927	2,8	6,8	1—40	3—25
4035	2,4	5,6	1—55	3—35
4010	3,1	6,5	1—55	3—05
3869	4,0	11,2	1—40	3—10

Приготовление балочек и их испытание на изгиб и сжатие проводились по стандарту (ГОСТ 310.4-81).

Результаты испытаний, приведенные в табл. 5, 6, свидетельствуют, что по качественным показателям опытные образцы практически находятся на уровне стандартного и полностью отвечают требованиям ГОСТ 10178-85.

Оптимальным количеством гипсового продукта для добавки к данному клинкеру можно считать содержание его в пересчете на  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в пределах 4,7—6,5% от массы клинкера. При этом сроки схватывания цемента нормальные, а качество по физико-механическим характеристикам высокое.

Таблица 6

Результаты физико механических и испытаний образцов балочек

Прочность при изгибе. МПа, через			Прочность при сжатии. МПа, через		
3 суток	7 суток	30 суток	3 суток	7 суток	28 суток
5,60	5,92	6,61	33,3	42,0	52,0
5,98	6,13	6,50	33,6	46,0	54,1
5,32	5,83	6,40	35,1	45,7	53,7
5,58	6,21	6,57	36,2	48,6	54,4
5,45	6,00	6,25	35,7	46,8	53,9
5,78	6,28	6,64	34,6	46,3	52,1

Таким образом, установлено, что гипсовый продукт—отход производства активированного бентонита—можно применять в производстве цемента взамен природного привозного гипса или вместе с ним, что повышает экономичность производства и позволит улучшить экологическое состояние в регионе.

ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ԲԵՆՏՈՆԻՏԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՔՈՆԻ ԳԻՊՍԱՑԻՆ ԱՐԳԱՍԻՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ՑԵՄԵՆՏԻ ԿԼԻՆԿԵՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՑԹ

Վ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱԶԻՆՅԱՆ և Բ. Ի. ՖԻՆԿԵԼՏՅԱՆ

Ուսումնասիրման քիմիական և ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով հետազոտվել է գիպսային արգասիքը, որը ստացվում է ակտիվացված բենտոնիտի արտադրության ընթացքում գոյացող թթու ջրերի շեղոքացումից: Փորձ է արվել օգտագործելու նրան, որպես ցեմենտի շաղկապման ժամկետները կարգավորող հավելույթ: Որոշվել է տվյալ նյութի օպտիմալ քանակությունը, որը ապահովում է ստացվող ցեմենտին նորմալ շաղկապման ժամկետները:

UTILIZATION OF GYPSUM BY PRODUCT IN ACTIVATED BENTONITE PRODUCTION AS AN ADDITIVE IN CEMENT CLINKER

V. G. MARTIROSSIAN, A. A. KAZINIAN and B. I. FINKELSHANE

By chemical and physico-chemical methods the gypsum product formed during neutralization of acidic water wastes in activated bentonite production has been studied.

The investigations have been carried out in order to utilize it as an additive regulating the setting time of cement.

The optimal quantity of the additive maintaining the normal setting time if cement has been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мерабишвили М. С. — Бентонитовые глины. Тбилиси, 1979.
2. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. — Адсорбция на глинистых минералах. Киев, Наукова Думка, 1975.

3. *Мартirosян Г. Г., Казинян А. А., Надоян Э. М., Аванесян Г. Ж., Манукян А. Г.*— Тезисы докладов I Закавказской научно-технической конференции в области охраны окружающей среды. Тбилиси, МВСО ГССР, 1986, с. 48.
4. Авт. свид. 1177275 (1985), СССР/*Мартirosян Г. Г., Казинян А. А., Аванесоян О. Д., Надоян Э. М., Аванесян Г. Ж.*— Бюлл. изобр., 1985, № 33.
5. *Логвиненко А. Т., Савинкина М. А.*— Физико-химические основы получения и твердения вяжущих материалов из рыхлых гипсовых пород. Новосибирск, Наука, 1974, с. 48, 25.
6. Американская рентгенометрическая картотека АТМ, 1959.
7. *Ли Ф. М.*— Химия цемента и бетона. М., Госстройиздат, 1961, с. 176.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 411—416 (1991 г.)*

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544+543.544.4

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

#### I. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕНИЯ И ОТДЕЛЕНИЕ ЕГО ОТ МОЛИБДЕНА НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Д. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1991

Изучены условия выделения и концентрирования рения из молибденсодержащих растворов с использованием порошка оксида алюминия для хроматографии. Разработана методика сорбционного концентрирования рения методом препаративной тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое сорбента.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Концентрирование следов элементов заняло в настоящее время существенное место в системе методов аналитической химии. Оно позволяет, в частности, снизить пределы обнаружения методов определения и раздвинуть границы их применения, дает возможность резко уменьшить потребность в стандартных образцах и упростить градуировку [1]. Концентрирование способствует препаративному получению полезных компонентов и удалению вредных веществ из растворов.

Существует много методов концентрирования микросодержаний элементов [2]. Для концентрирования рения и отделения его, в частности, от молибдена, при анализе медно-молибденовых руд и продуктов их переработки применены методы испарения, сублимация и сорбция [3, 4], особенно ионный обмен [5]. Концентрирование рения с применением препаративной тонкослойной хроматографии (ПТСХ) является наиболее простым и быстрым методом среди других хроматографических (сорбционных) методов концентрирования, ибо этот вариант ТСХ является легкорегулируемым, не требует дорогостоящей аппаратуры и удобен при применении в полевых условиях.



Между тем, применение такого метода для концентрирования рения в литературе не описано. Нами применен метод ПТСХ для концентрирования рения из разбавленных молибденсодержащих растворов после отделения его от молибдена.

### Экспериментальная часть

В работе использованы отшлифованные с одной стороны стеклянные пластинки с нанесенными незакрепленными утолщенными слоями (100—160 мкм) фракции оксида алюминия различной толщины (1,0—5,0 мм). В качестве подвижных фаз (ПФ) использованы растворы минеральных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), оснований (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) и солей [NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др]. Исходные растворы рения и молибдена с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением навесок перрената и молибдата аммония марки «х.ч». Разбавленные их растворы, содержащие 0,0001, 0,001, 0,01 и 0,1 мг/мл элементов, готовились разбавлением соответствующих растворов или добавлением растворов кислот, оснований или солей. Сорбент в соответствующей среде избирательно выделяет разделяемые элементы на незакрепленном слое пластинки, с которой легко удалять слой оксида алюминия, насыщенный рением или молибденом. Концентрирование и разделение элементов проводили методом восходящей ТСХ. Для контроля содержания элементов или полноты разделения их элюировали после механического удаления фаз или определяли непосредственно на твердой фазе оксида алюминия методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

### Методика эксперимента

С помощью шприца или микропипетки на пластинку с незакрепленным слоем оксида алюминия размерами 12,5 × 20 см на расстоянии 1,0 см от ее края по всей стартовой линии шириной 1,5, 3,0, 4,5, 6,0 или 7,5 см наносили стандартные растворы рения и молибдена или их смеси различной концентрации. Пластинки погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ, так, чтобы стартовая зона оставалась выше уровня жидкости на расстоянии 0,5 см. Контакт растворов с сорбентом обеспечивали с помощью фильтровальной бумаги. Камеру герметично закрывали. После перемещения ПФ на 5; 7,5 или 10 см от начала зоны нанесения пластинки извлекали из камеры, частично высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая с помощью пульверизатора 20% раствором хлорида олова (II) в 6 М HCl, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зоны рения окрашивались в оранжевый цвет, молибдена—в розовый. При выделении обогащенных зон, содержащих элементы, хроматограммы не проявлялись.

### Результаты и их обсуждение

Исследовано хроматографическое поведение рения и молибдена по отношению к оксиду алюминия в зависимости от природы и со-

става ПФ (табл. 1). Концентрация растворов в ПФ составляла 0,1 М, толщина незакрепленных слоев—1 мм. Во всех случаях зоны рения проходят наибольшее расстояние от старта. Расстояние, проходимое ионами молибдена, зависит от состава ПФ. Так, например, в растворах оснований и солей, подвергающихся основному гидролизу, молибден проходит большее расстояние, чем в растворах кислот или нейтральных солей. При выборе подходящей ПФ мы исходили из того, чтобы ионы рения перемещались на слое сорбента максимально и находились у фронта, образуя узкую зону, а ионы молибдена оставались ближе к старту. Этим условиям удовлетворяет раствор хлорида натрия из-за относительно большой разницы между расположением зон разделенных ионов, с одной стороны, и удобства солевой среды после нейтрализации кислоты или оснований в ПФ—с другой.

*Таблица 1*  
Зависимость пути, пройденного ионами  
Re (VII) и Mo (VI), от состава ПФ (0,1 М)  
на незакрепленном слое оксида алюминия  
методом ПТСХ. Толщина слоя — 1 мм

Подвижная фаза	Пройденное расстояние, см	
	Re (VII)	Mo (VI)
<b>1. Основания</b>		
NaOH	8,0—10,0	4,0—6,0
NH <sub>4</sub> OH	7,5—10,0	4,5—7,0
<b>2. Кислоты</b>		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,5—10,0	1,0—4,8
HCl	7,0— 9,0	0,5—2,0
<b>3. Соли</b>		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,0—10,0	5,0—7,0
NaCl	8,7—10,0	0,3—3,5
NaNO <sub>3</sub>	7,0—10,0	1,0—3,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,0—10,0	2,3—3,2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,5—10,0	6,5—7,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,5—10,0	3,5—7,0
NH <sub>4</sub> Cl	7,0—10,0	3,5—7,5

Для выяснения оптимальной концентрации ПФ изучено влияние концентрации ПФ на расположение зон ионов рения и молибдена на хроматограмме (табл. 2). Как общая закономерность, с увеличением концентрации ПФ увеличивается пройденное ионами молибдена расстояние, что сближает зоны разделяемых ионов на хроматограмме. Оптимальной концентрацией ПФ является 0,1 М раствор (табл. 2). В связи с необходимостью концентрирования более разбавленных растворов и нанесения большого объема исследуемых растворов изу-

чено влияние ширины зон нанесенных растворов (1,5; 3,0; 4,5; 6,0 и 7,5 см) на полноту разделения этих ионов. Из-за хорошей сорбции на оксиде алюминия в процессе хроматографирования ионы молибдена перемещаются мало, не перекрываясь с зоной рения (рис. 1). Такая закономерность наблюдается вне зависимости от толщины (1,0, 2,5 и 5,0 мм) слоя оксида алюминия. Объемы нанесенных растворов при этом для толщины слоя 1,0 мм и ширины нанесенной полосы 1,5, 3,0, 4,5, 6,0 и 7,5 см составят 0,8, 1,8, 3,0, 4,2 и 5,3 мл, соответственно, а для толщины 5,0 мм—2,5, 5,0, 8,0 и 10,5 мл, соответственно.

Таблица 2

Зависимость пути, пройденного ионами Fe (VII) и Mo (VI), от концентрации ПФ на незакрепленном слое оксида алюминия методом ПТСХ. Толщина слоя — 1 мм

Подвижная фаза	Концентрация ПФ, М	Пройденное расстояние, см	
		Fe (VII)	Mo (VI)
NaOH	0,1	8,0—10,0	4,0—6,0
	0,5	8,9—10,0	4,5—6,5
	1,0	8,7—10,0	7,5—8,5
NH <sub>4</sub> OH	0,1	7,5—10,0	4,5—7,0
	0,5	8,0—10,0	5,0—7,2
	1,0	8,5—10,0	6,5—8,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01	6,8—10,0	0,4—2,5
	0,1	6,5—10,0	1,0—4,8
	0,5	6,5—10,0	1,0—5,5
	1,0	6,7—10,0	2,5—6,3
	2,0	7,0—10,0	3,0—7,5
	3,0	7,0—10,0	4,0—6,0
HCl	0,1	7,0—9,0	0,5—2,0
	0,5	7,2—9,2	0,5—2,2
	1,0	8,0—10,0	0,5—2,5

Одним из путей увеличения степени концентрирования рения является использование пластинок больших размеров, а также увеличение толщины слоя сорбента до 10 мм. Варьируя этими параметрами, легко добиться 50—100-кратного и большего концентрирования.

Продолжительность процесса хроматографирования зависит от длины пути, пройденного ПФ, и от ее состава, а также от концентрации растворов. Однако она не зависит от толщины слоя сорбента. Зависимость длины пути, пройденного ПФ, от времени нелинейна, поэтому для ускорения процесса необходимо было выяснить, какое минимальное расстояние перемещения ПФ обеспечивает полноту разделения рения и насколько сокращается при этом продолжительность процесса (рис. 2).

Выяснилось, что при прохождении ПФ на 5 см от старта рений полностью разделяется от молибдена, при этом продолжительность опыта составляет 3—4 мин взамен 8—10 мин для 10 см перемещения.

На основании проведенных исследований нами разработана методика выделения и концентрирования рения из молибденсодержащих растворов для последующего атомно-эмиссионного определения.

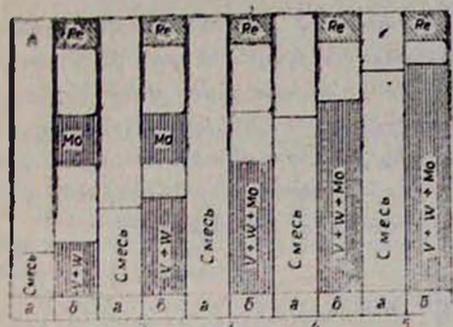


Рис. 1. Хроматограмма разделения ионов в зависимости от ширины нанесения смеси см: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 4.5; 4 — 6,0; 5 — 7.5. а — нанесенные смеси ионов б — проявленная хроматограмма

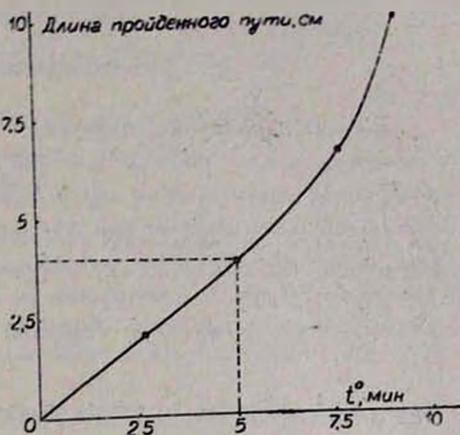


Рис. 2. Зависимость длины пройденного пути от продолжительности процесса.

**Выполнение концентрирования.** На десяти (или больше) пластинках со слоем оксида алюминия толщиной 0,5 см наносят разбавленный раствор рения. Ширина нанесенного слоя 7,5 см со старта. Размер пластинки зависит от концентрации испытуемого раствора. Пластинки погружают в ПФ (0,1 NaCl). Процесс хроматографирования заканчивают, когда ПФ проходит расстояние 5—6 см. После чего механически отделяют слой оксида алюминия (1,0—1,5 см) у фронта ПФ для всех десяти пластинок, обогащенных рением.

После сушки порошка в сушильном шкафу при 50° его вторично хроматографируют, погружая полученные слои в тот же раствор хлорида натрия. После достижения ПФ 10 см процесс заканчивают, собирают 1,0—1,5 см зону оксида алюминия у фронта хроматограммы и определяют рений непосредственно на твердом порошке сорбента атомно-эмиссионным методом; или же для препаративного получения и выделения рения собранный порошок обрабатывают дважды 2,5 мл дистиллированной воды и фильтруют. Весь рений элюируется и концентрируется в указанном объеме элюента.

Такой метод является недорогим, простым по выполнению и дешевым, т. к. оксид алюминия, находящийся на фильтре, после промывки не содержит рения и может быть использован вторично.

Правильность методики подтверждена анализом искусственных растворов, содержащих рений и молибден. Следует отметить, что при использовании оксида алюминия в качестве сорбента и 0,1 М раствора NaCl в качестве ПФ присутствие ванадия и вольфрама в исследуемом растворе не мешает выделению рения, т. к. они остаются на старте.

ՏԱՐՐԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑՈՒՄԸ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ԵՐԲԱՇԵՐԳ  
ՔՐԻՄԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

1. ՌԻՆԻՈՒՄԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ  
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ և Ռ. Դ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ռենիումի պրեպարատիվ քանակները մոլիբդենից բաժանելու և նրա լուծույթների կոնցենտրացման պայմանները քրոմատոգրաֆիայում օգտագործվող ալյումինիումի օքսիդի հաստ շերտերի կիրառմամբ: Ծշտվել են առաջարկված նոր մեթոդի օպտիմալ պայմանները՝ այսինքն շարժուն ֆազի բնույթը, նրա կոնցենտրացիան, բաղադրությունը և անցած ճանապարհը, շերտի հաստությունն ու պրոցեսի տևողությունը և ռենիումի կոնցենտրացման աստիճանը մոլիբդեն պարունակող լուծույթներից:

ELEMENTS' CONCENTRATION BY PREPARATIVE TLC METHOD

I. THE CONCENTRATION OF RHENIUM AND ITS SEPARATION FROM  
MOLYBDENUM ON ALUMINIUM OXIDE

D. S. GAYBAKIAN and R. D. GAYBAKIAN

The conditions for separation of preparative amounts of Re from Mo and its concentration from solutions have been studied using aluminium oxide thick layers. The optimal parameters of the proposed method, e. g. the nature of mobile phase, its composition, concentration and way passed, the thickness of the layer and the duration of the process and the degree of the saturation of Re from Mo-containing solutions have been specified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. — Концентрирование следов элементов. М., Наука, 1988, 268 с.
2. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. — Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982, 288 с.
3. Мицунке А. — Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М., Химия, 1986, 152 с.
4. Фраткин Э. Г., Волховы М. И., Поливанова Н. И. — Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 846.
5. Чащина О. В. — Ионнообменное концентрирование в анализе микропримесей. Томск, ТГУ, 1980, 95 с.

## ДИАТОМИТ—КАК СОРБЕНТ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Е. ГАСПАРЯН, В. А. САРКЕЗИЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1991

Исследовано влияние химической модификации диатомита Джрадзорского месторождения на его хроматографические свойства. Показано, что для стандартизации свойств необходима обработка диатомита 6М раствором HCl.

Выяснено влияние кислот, щелочей и различных солей в качестве подвижных фаз на возможности разделения смесей ионов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

Изучено также влияние продолжительности процесса, оптимальной толщины слоев и степени активации.

Предложено несколько вариантов разделения смесей этих ионов.

Табл. 5, библиограф. ссылок 12.

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) применяется широкий ассортимент порошкообразных веществ в качестве неподвижных фаз (НФ). В зависимости от их природы механизм разделения неорганических ионов носит различный характер [1].

Диатомит использован в качестве сорбента при ТСХ в основном для разделения органических веществ—смесей аминокислот [2, 3], карбоновых кислот [4], сахаров [5] и цитрусовых каротиноидных пигментов [6]. Для ТСХ анализа неорганических ионов диатомит мало исследован [7—11].

Одним из авторов настоящей работы исследована возможность применения диатомита месторождений Республики Армения в качестве сорбента при ТСХ рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) [12]. Настоящая работа посвящена изучению влияния химического модифицирования диатомита Джрадзорского месторождения на разделение ионов редких элементов методом ТСХ.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили с применением закрепленных слоев диатомита, для приготовления которых суспензию, полученную путем тщательного перемешивания 1,4 г диатомита с 10 мл дистиллированной воды, наносили на стеклянные пластинки размерами 10 × 14 см. Пластинки высушивали при комнатной температуре без закрепителя.

### Методика исследования

С помощью микрошприца на пластинку размерами 10 × 14 см на расстоянии 1,0 см от её края наносят стандартные растворы, содержащие 1—2 мкг элементов. Пластинку погружают в хроматографическую камеру, содержащую подвижную фазу (ПФ), так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии

0,5 см. Камеру герметично закрывают стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекают из камеры, высушивают при комнатной температуре и проявляют хроматограммы, опрыскивая слои с помощью пульверизатора насыщенным раствором хлорида олова (II) в конц. HCl, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония или калия. При этом зоны исследуемых элементов окрашиваются в следующие цвета: Re—в оранжевый; Mo—в розовый; V—в желтый и W—в зеленый.

### Полученные результаты и их обсуждения

Предварительные опыты показали, что на форму пятен ионов, продолжительность процесса и возможность их разделения сильное влияние оказывают природа, состав и концентрация ПФ. Для этого мы сочли целесообразным стандартизировать свойства ПФ путем химического модифицирования.

Известно, что адсорбционные, ионообменные, каталитические свойства твердых тел, в частности, хроматографических материалов, зависят от химического состояния их поверхности. Для изменения поверхностных свойств диатомита его обрабатывали растворами 6 М соляной кислоты, 1 М едкого натра, 2 М азотной кислоты и конц. раствором уксусной кислоты.

Порошок диатомита весом 100 г обрабатывали в химическом стакане соответствующим раствором модификатора, суспензию оставляли в течение суток, периодически перемешивая её. После этого диатомит фильтровали на воронке Бюхнера и промывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Обработанный таким образом диатомит высушивали в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 110°.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что по компактности зон ионов и продолжительности процесса хроматографирования более целесообразна обработка диатомита 6 М раствором соляной кислоты. Дальнейшие исследования проводили с обработанным таким путем диатомитом.

В качестве ПФ применялись растворы кислот и оснований, которыми часто разлагают руды или материалы, содержащие исследуемые элементы. Экспериментальные данные по выбору подходящих ПФ для разработки методов разделения исследуемых элементов приведены в табл. 2 и 3.

Природа и концентрация кислоты мало влияют на значения  $R_f$  ионов рения (табл. 2). Ионы молибдена и ванадия мигрируют по-разному. При использовании растворов HCl с концентрацией  $>0,5$  М и HNO<sub>3</sub> с концентрацией  $>1,0$  М ионы вольфрама остаются на стартовой линии. С увеличением концентрации кислот хроматографический процесс замедляется (60—90 мин), а в разбавленных растворах процесс завершается за 30—35 мин. Следовательно, смесь четырех ионов можно разделить при использовании в качестве ПФ 0,1—2,0 М HCl.

Зависимость  $R_f$ , Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от способа химической модификации диатомита

Способ модифицирования диатомита	ПФ	Значения $R_f$				Продолжительность процесса, мин
		Re	Mo	V	W	
Необработанный		0,94	0,65—0,90	0,07—0,28	0	45
HNO <sub>3</sub> (2 М)		0,64	0,51	0,05—0,37	0	45
CH <sub>3</sub> COOH (конц.)	NaCl	0,71	0,24—0,67	0,03—0,34	0	55
NaOH (1 М)	(0,1 М)	0,77	0,68	0,13—0,43	0	45
HCl (6 М)		0,59	0,87	0	0	43
Необработанный		0,90	0,80	0,58	0—0,40	50
HNO <sub>3</sub> (2 М)	LiCl : HCl	0,5—0,83	0,59	0,50	0—0,30	60
CH <sub>3</sub> COOH (конц.)	(0,1 М : 0,5 М)	0,85	0,69	0,43	0	60
NaOH (1 М)		0,67	0,66	0,33	0	120
HCl (6 М)		0,76	0,46	0,50	0	50
Необработанный		0,93	0,95	0,57	0,88	85
HNO <sub>3</sub> (2 М)	NH <sub>4</sub> OH	0,55	0,67	6,83	0	75
CH <sub>3</sub> COOH (конц.)	(10%)	0,87	0,98	0,82	0,90	75
NaOH (1 М)		0,75	0,61	0,52	0,79	105
HCl (6 М)		0,83	0,87	0,59	0	65

Таблица 2

Зависимость  $R_f$ , Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от концентрации ПФ (растворов соляной и азотной кислот) на диатомите с толщиной слоя 0,25 мм

ПФ, концентрация, моль/л	Значение $R_f$				Продолжительность процесса, мин	
	Re	Mo	V	W		
HCl	0,1	0,95	0,78	0,53	0—0,21	35
	0,5	0,93	0,80	0,68—0,85	0	70
	1,0	0,90	0,85	0,76	0	70
	2,0	0,93	0,87	0,80	0	80
	3,0	0,90	0,85	0,83	0	80
	4,0	0,84	0,84	0,90	0	90
HNO <sub>3</sub>	0,1	0,90	0,85	0,85	0,50	40
	0,5	0,92	0,87	0,87	0,30	50
	1,0	0,89	0,87	0,83	0,20	70
	2,0	0,94	0,84	0,98	0	75
	3,0	0,92	0,86	0,87	0	80
	4,0	0,95	0,92	0,84	0	85

Из данных табл. 3 следует, что в растворах NH<sub>4</sub>OH с ростом концентрации значения  $R_f$  ионов ванадия и вольфрама возрастают симбатно. В растворах же солей NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значения  $R_f$  ионов рения и молибдена вне зависимости

от их концентрации высокие, а ионы вольфрама и ванадия, в основном, остаются на стартовых линиях. Перемещение последних двух ионов наблюдается лишь в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  из-за гидролиза.

Таблица 3

Зависимость  $R_f$  Re(VII), Mo(VI), V(V) и W(VI) от природы и концентрации ПФ на диатомите с толщиной слоя 0,25 мм

ПФ концентрация, доля (%)	Значения $R_f$				Продолжительность процесса, мин	
	Re	Mo	V	W		
$\text{H}_2\text{O}$	0,83	0,77	0,32	0	65	
$\text{NH}_4\text{OH}$ (10%)	0,83	0,65	0,26—0,50	0	70	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,1	0,80	0,75	0,17—0,40	0,48—0,80	75
	0,5	0,80	0,75	0,59	0,70	80
	1,0	0,81	0,75	0,68	0,75	110
$\text{NaCl}$	0,1	0,82	0,80	0,50	0	75
	0,5	0,81	0,82	0,14	0	81
	1,0	0,80	0,81	0	0,17	90
$\text{LiCl}$	0,1	0,75	0,5—0,75	0,1	0	50
	0,5	0,80	0,75	0	0	50
	1,0	0,80	0,75	0	0	50
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,1	0,85	0,80	0,1—0,4	0,6—0,80	95
	0,5	0,81	0,88	0,51—0,65	0,75	95
	1,0	0,88	0,87	0,67—0,88	0,86	95
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,1	0,81	0,85	0—0,53	0	35
	0,5	0,81	0,85	0—0,34	0	50
	1,0	0,81	0,84	0,35—0,50	0	65
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,1	0,5—0,83	0,37—0,79	0	0	61
	0,5	0,60	0	0	0	60
	1,0	0,63	0	0	0	60

При применении дистиллированной воды в качестве ПФ зоны ионов компакты, их  $R_f$  составляют для Re—0,83, Mo—0,77 V—0,32, W—0. В этих условиях возможно разделение смесей исследуемых четырех ионов. Продолжительность процесса хроматографирования при использовании диатомита с толщиной слоя 0,25 мм составляет 65 мин. Дальнейшие исследования показали, что слои диатомита толщиной 0,75 мм не пригодны, т. к. при сушке они растрескиваются. Оптимальная толщина слоя, при которой получают воспроизводимые данные  $R_f$  (табл. 4), составляет 0,25—0,35 мм.

Исследовано влияние активации слоев диатомита путем их нагревания в различных температурных режимах на значения  $R_f$ . Слои нагревали в течение 30 мин при 50, 75, 100, 125 и 150°. Для сравнения приведены соответствующие значения  $R_f$  в условиях высушивания слоев при комнатной температуре.

Выяснилось, что активация слоев не влияет на значения  $R_f$  ионов и продолжительность хроматографического процесса. Наиболее воспроизводимые данные  $R_f$  получают на диатомитах, высушенных на воздухе при комнатной температуре.

Установлены следующие оптимальные условия для ТСХ анализа исследованных ионов—обработка диатомита 6 М раствором HCl, толщина слоя 0,25—0,35 мм, сушка слоев при комнатной температуре.

Таблица 4  
Зависимость  $R_f$ , Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от толщины слоя диатомита (ПФ—0,5 М HCl)

Толщина слоя, мм	Значения $R_f$				Продол- житель- ность процесса. мин
	Re	Mo	V	W	
0,25	0,55	0,84	0,80	0	60
0,35	0,84	0,72	0,77	0	55
0,50	0,81	0,75	0,76	0	55
0,75	0,80	0,78	0,07—0,78	0	55

Таблица 5  
Зависимость  $R_f$ , Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от степени активации диатомита [ПФ—LiCl (0,1 М)—  
HCl (0,5 М)] Д: не обработан

Степень активации слоев °С	Значения $R_f$				Продол- житель- ность процесса. мин
	Fe	Mo	V	W	
50	0,97	0,95	0,70	0	65
	0,91	0,85	0,12—0,68	0	55
75	0,91	0,86	0,85	0	55
	0,97	0,87	0,67	0	55
100	0,95	0,93	0,12	0	45
	0,95	0,90	0,86	0	50
125	0,94	0,88	0,90	0	46
	0,91	0,87	0,85	0	49
150	0,86	0,85	0,87	0	41
	0,91	0,86	0,83	0	45

### ԳԻԱՏՈՄԻՏԸ ՈՐՓԵՍ ՍՈՐԲԵՆՏ ՀԱԶՎԱԳՑՈՒՑ ՏԱՐՐԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՑ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻԱՑՈՒՄ

Ս. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍԱՐԿԵՂԻՑԱՆ և Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Ջրածորի դիատոմիտի քիմիական մոդիֆիկացման ազդեցությունը նրա քրոմատոգրաֆիկ հատկանիշների վրա: Ցույց է տրված, որ դիատոմիտի հատկությունների ստանդարտացման համար անհրաժեշտ է նրան մշակել 6M աղաթթվի լուծույթով: Պարզվել է թթուների, հիմքերի և տարբեր աղերի ազդեցությունը իբրև շարժուն ֆազի, ռեներում, մոլիբդեն, վանդիում և վոլֆրամ իոնների բաժանման հնարավորության, պրոցեսի տեվոզության, շերտերի օպտիմալ հաստության և այլ գործոնների վրա: Առաջարկվել են այդ իոնների խառնուրդների բաժանման նոր տարբերակներ:

# DIATOMITE AS SORBENT FOR RARE ELEMENTS THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

S. Z. GASPARIAN, V. A. SARKEZIAN and D. S. GAYBAKIAN

The influence of chemical modification of Djradzor diatomite on its chromatographic characteristics has been studied. It has been shown that for obtaining of diatomite with standard properties it is necessary to treat it with 6 M hydrochloric acid solution. It has been also established that acids, bases and different salts, used as mobile phases, act on the possibility of separation of Re, Mo, V and W ions. The influence of process duration, optimal thickness of layers and other factors have been studied.

Several variants for separation of the above mentioned ions from their mixtures have been proposed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — Compt. Rend. Acad. Sci., 1962, v. 255, № 6, p. 1116.
2. Berger J., Meyniel G., Pettit J., Blanquet P. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 11, p. 2662.
3. Sherma J. — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 752.
4. Sherma J. — Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 693.
5. Sherma J. — J. Chromatogr., 1965, v. 19, № 2, p. 458.
6. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — J. Chromatogr., 1967, v. 23, № 1, p. 190.
7. Dragulescu C., Fruchter S., Zaharia M. — Rev. Roumaine Chim., 1967, № 12, p. 139.
8. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzi D. — J. Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 442.
9. Гайбакян Д. С., Хамуи Д. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 371.
10. Гайбакян Д. С., Турунджян С. М., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. научн. тр., Воронеж, 1989, вып. 20, с. 113.
11. Волюнец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука, 1974, 152 с.
12. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам/ред. О. Мнкеш, том II, М., Мир, 1982, с. 405.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 422—431 (1991 г.)

УДК 543.545+546.719+546.77+546.78+546.881

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВОЛЬФРАМА (VI) И ВАНАДИЯ (V) С РОДАНИДОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Э. Г. БАБАЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1991

Установлены минимальные концентрации реагентов, при которых образуются роданидные комплексы, соответствующие различным степеням окисления рения, мо-

молибдена, вольфрама и ванадия. Определены концентрационные условия, при которых для каждого из элементов образуется одна или несколько зон. Выявлены возможности разделения смесей изученных элементов.

На примере роданидных комплексов рения, молибдена, вольфрама и ванадия показано, что метод электрохроматографии на бумаге дает возможность одновременного получения сравнимых и надежных данных для оценки концентрационных пределов эффективного комплексообразования ионов в растворах.

Табл. 3, библиограф. ссылки 12.

Широко используемые в аналитической химии для определения рения, молибдена, ванадия и вольфрама роданидные комплексы этих элементов образуются при добавлении к их солянокислым растворам роданида в качестве лиганда и хлорида олова (II) в качестве восстановителя [1].

Электрофорез на бумаге и порошкообразных носителях получил в последние годы широкое распространение для изучения состояния и заряда ионов, а также для разделения сложных смесей [2—4]. Искуются работы по применению этого метода для исследования процессов комплексообразования и определения прочности комплексных соединений [5, 6].

Необходимо отметить, что в отличие от других методов жидкостной хроматографии методу электрохроматографии не свойственно смещение изучаемых равновесий между отдельными ионными формами в растворе. Это делает электрохроматографию незаменимым методом при исследовании комплексообразования в растворах и послужило основанием для использования этого метода нами при изучении концентрационных условий комплексообразования рения, молибдена, ванадия и вольфрама с роданидом. Одновременно в данной работе поставлена задача детального рассмотрения поведения образующихся роданидных комплексов в условиях электромиграции на бумаге и определения оптимальных условий разделения и совместного определения вышеуказанных элементов.

Роданидные комплексы, а вернее, различия в устойчивости этих комплексов были использованы для разделения различных неорганических ионов методами жидкостной хроматографии. В частности, роданидсодержащие электролиты были использованы для этой цели и в электрохроматографии [7, 8]. Ионнообменному разделению рения, молибдена, ванадия и вольфрама с применением роданида была посвящена более ранняя работа [9]. Работы, в которых для исследования условий образования роданидных комплексов вышеуказанных элементов был бы применен метод электромиграции, нам не известны.

Использовалась хроматографическая бумага марки «Ленинградский ватман С». В качестве электролитов использовали растворы соляной кислоты различной концентрации, содержащие различные количества роданида натрия и хлорида олова (II). В качестве проявляющего раствора использовали насыщенный раствор хлорида олова (II) в концентрированной соляной кислоте, содержащий несколько капель продажного хлорида титана (III), и 50% раствор роданида аммония или натрия. Рабочие растворы исследуемых элементов приготавливали растворением навески перрената, молибдата и

ванадата аммония и вольфрамата натрия марки «ч.д.а.». В работе использовал и растворы, содержащие по 1,0—1,2 мг/мл изучаемых элементов.

Электромиграцию ионов изучали на самодельной установке, изготовленной из оргстекла. Использовали листы хроматографической бумаги размерами 25,0 × 8,0 см. Ионы исследуемых элементов в виде растворов соответствующих солей наносили на бумагу на расстоянии 15—18 мм друг от друга. Лист хроматографической бумаги замачивали в растворе электролита, после чего просушивали между двумя листами фильтровальной бумаги. На середину бумажной ленты наносили 1 мкл растворов, содержащих 1,0—2,0 мкг элементов, бумагу помещали в электрофоретическую ячейку, концы бумажной ленты погружали в католит и анолит. Бумажную ленту помещали на плоскость с острыми ребрами, расположенными на расстоянии 8 мм друг от друга для предотвращения образования жидкостных мостиков. После этого подключали источник постоянного тока. По истечении определенного промежутка времени бумагу извлекали из ячейки, высушивали при комнатной температуре и проявляли зоны исследуемых ионов. Напряжение между электродами составляло 350 В, сила тока и продолжительность процесса изменялись в зависимости от концентрации электролита. Для выбора подходящего варианта электрохроматографических исследований были выполнены предварительные эксперименты при постоянной концентрации соляной кислоты, хлорида олова (II) и роданида натрия с различным способом пропитки бумаги и различным составом анолита и католита. Были испробованы следующие варианты: 1) бумага пропитывалась раствором роданида натрия ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) в 0,1 М соляной кислоте, католит и анолит— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М растворе соляной кислоты; 2) раствор для пропитки—раствор роданида калия ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) в 0,1 М соляной кислоте; католит— $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте, анолит—0,1 М соляная кислота; 3) раствор для пропитки— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте; католит и анолит— $2,5 \cdot 10^{-3}$  М раствор роданида калия в 0,1 М соляной кислоте; 4) раствор для пропитки— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте; католит— $2,5 \cdot 10^{-2}$  М раствор роданида калия в 0,1 М соляной кислоте, анолит—0,1 М соляная кислота; 5) раствор для пропитки—0,1 М соляная кислота; католит— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте, анолит— $2,5 \cdot 10^{-2}$  М раствор роданида калия в 0,1 М соляной кислоте.

По компактности зон соответствующих элементов, воспроизводимости данных и образованию окрашенных пятен до проявления наиболее подходящим оказался вариант 1, который и был использован в дальнейших экспериментах.

При исследовании комплексообразования мы исходили из следующих соображений: наличие окрашенных зон ионов до проявления электрохроматограмм свидетельствует об образовании соответствующих комплексных роданидов, причем наличие одновременно несколь-

ких окрашенных зон указывает на образование нескольких комплексных ионов.

### Полученные результаты и их обсуждение

Было исследовано электрохроматографическое поведение ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама на хроматографической бумаге в присутствии роданида в зависимости от концентрации хлорида олова (II). Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что в интервале концентраций соляной кислоты 0,1—2,0 М рений находится в виде отрицательно заряженных ионов и перемещается к аноду. С увеличением концентрации хлорида олова (II) и соляной кислоты его миграция уменьшается. Зоны ионов рения компактны. В интервале концентраций хлорида олова (II)  $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-1}$  М в 0,1 и 0,5 М растворах соляной кислоты зоны рения, окрашенные в оранжевый цвет, видны на электрохроматограмме еще до проявления, что свидетельствует об образовании роданидного комплекса рения в условиях эксперимента.

Из данных табл. 1 видно также, что в 0,1—0,5 М и частично в 1,0 М растворах соляной кислоты молибден находится в виде положительно заряженных ионов и при увеличении концентрации соляной кислоты его подвижность уменьшается. Пятна молибдена четкие и компактные, причем до проявления молибден на электрохроматограмме не обнаруживается. Количественное разделение рения и молибдена может быть осуществлено в 0,1—2,0 М растворах соляной кислоты. Во всем интервале концентраций хлорида олова (II) молибден может быть отделен также от ванадия. В 1,0—2,0 М растворах соляной кислоты молибден остается на месте нанесения, по-видимому, вследствие образования нейтрального роданидного комплекса.

В 0,1—2,0 М растворах соляной кислоты ванадий находится в виде положительно заряженных ионов и перемещается к катоду. Зоны ионов ванадия также компактны. С увеличением концентрации хлорида олова (II) и соляной кислоты миграция ионов ванадия к катоду уменьшается. В определенных условиях ванадий может быть отделен от рения, молибдена и вольфрама.

Во всех случаях вольфрам остается на месте нанесения, т. е. находится либо в виде нейтральных комплексных ионов, либо в виде незаряженных незакомплексованных ионов, сильно поглощающихся на бумаге. При этом вольфрам до проявления не обнаруживается.

В изученной области концентраций соляной кислоты наблюдается следующий ряд уменьшения миграции ионов на бумаге:  $Re > V > Mo > W$ . Большая подвижность ионов рения объясняется относительно малым радиусом перренат-ионов, их малой гидратируемостью и малым сродством бумаги к перренат-ионам. Приведенный ряд миграции ионов находится в хорошей корреляции со значениями радиусов гидратированных ионов, а именно: чем меньше радиус гидратированного иона, тем больше путь, проходимый этим ионом при прочих равных условиях.

Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации роданида

Концентрация, моль/л		Заряд ионов				Путь пройденный ионами, м.м				Продолжительность опыта, мин	
HCl	KSCN	Re	Mo	V	W	до		после			
						Fe	Mo	V	W		
0.1	$1 \cdot 10^{-3}$	—	+	+	0	—	71	—	6	34	0
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	—	64	—	5	32	0
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	—	60	4	4	21	0
	0.1	—	0	+	0	—	54	0	0	13	0
	0.2	—	0	+	0	—	52	0	0	12	0
	0.5	—	0	+	0	—	46	0	0	8	0
	2.0	—	0	+	0	—	18	0	0	5	0
0.5	$1 \cdot 10^{-3}$	—	0	+	0	—	30	0	0	13	0
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	30	30	0	0	12	0
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	24	24	0	0	11	0
	0.1	—	0	+	0	25	25	0	0	11	0
	0.2	—	0	+	0	27	27	0	0	10	0
	0.5	—	0	+	0	25	25	0	0	10	0
	2.0	—	0	+	0	21	21	0	0	12	0
1.0	$1 \cdot 10^{-3}$	—	0	+	0	—	21	0	0	7	0
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	22	22	0	0	8	0
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	15	15	0	0	7	0
	0.1	—	0	+	0	12	12	0	0	6	0
	0.2	—	0	0	0	12	12	0	0	0	0
	0.5	—	—	0	0	13	13	16	16	0	0
	2.0	—	—	0	0	13	13	12	12	0	0
2.0	$1 \cdot 10^{-3}$	—	0	+	0	—	21	0	0	10	0
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	21	21	0	0	6	0
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	0	0	0	15	15	0	0	0	0
	0.1	—	0	0	0	15	15	0	0	0	0
	0.2	—	0	0	0	16	16	0	0	0	0
	0.5	—	—	0	0	15	15	5	5	0	0
	2.0	—	—	0	0	18	18	15	15	0	0

В табл. 2 приведены данные по электромиграции ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в отсутствие хлорида олова (II) и роданида. При сравнении этих данных с данными табл. 1 наблюдается практически полное соответствие заряда ионов элементов в присутствии хлорида олова (II) и роданида и в их отсутствие. Единственное несоответствие проявляется в том, что в 2,0М растворах соляной кислоты без хлорида олова (II) и роданида молибден находится в форме отрицательно заряженных частиц, тогда как в их присутствии он образует незаряженные частицы, состав которых, вероят-

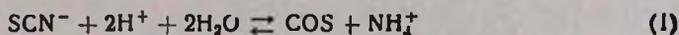
независимо от всего, можно представить формулами:  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})\text{Cl}]^\circ$  или  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})_2]^\circ$ . Следует отметить, что для образования роданидных комплексов до проявления необходимы концентрации роданид-ионов, превышающие  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М, т. к. сильное конкурирующее действие оказывают хлорид-ионы.

Таблица 2

Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации хлорида олова (II) и соляной кислоты ( $C_{\text{KSCN}} = 0,025$  М)

Концентрация, мо.м/л		Заряд ионов				Путь пройденный ионами, мм				Продолжительность опыта, мин	
HCl	SnCl <sub>2</sub>	Fe	Mo	V	W	Re	Mo	V	W		
0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	—	+	+	0	до 45	после 45	21	42	0	180
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	+	+	0	35	35	18	27	0	
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	31	31	13	21	0	
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	31	31	11	20	0	
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	23	23	8	20	0	
	$1 \cdot 10^{-1}$	—	+	+	0	22	22	4	20	0	
0,5	$1 \cdot 10^{-3}$	—	+	+	0	31	31	11	15	0	180
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	28	28	0	8	0	
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	27	27	0	9	0	
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	24	24	0	9	0	
	$1 \cdot 10^{-1}$	—	0	+	0	21	21	0	9	0	
	$2,5 \cdot 10^{-1}$	—	0	+	0	21	21	0	5	0	
1,0	$1 \cdot 10^{-3}$	—	+	+	0	21	21	9	13	0	180
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	20	20	9	12	0	
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	+	+	0	18	18	8	12	0	
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	18	18	0	9	0	
	$1 \cdot 10^{-1}$	—	0	+	0	17	17	0	10	0	
	$2,5 \cdot 10^{-1}$	—	0	+	0	16	16	0	10	0	
2,0	$1 \cdot 10^{-3}$	—	0	+	0	14	14	0	15	0	240
	$1 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	12	12	0	12	0	
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	12	12	0	12	0	
	$5 \cdot 10^{-2}$	—	0	+	0	10	10	0	12	0	
	$1 \cdot 10^{-1}$	—	0	+	0	9	9	0	10	0	
	$2,5 \cdot 10^{-1}$	—	0	+	0	8	8	0	6	0	

Была исследована миграция ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в зависимости от концентрации роданид-ионов в отсутствие хлорида олова (II). Известно, что при определенных концентрациях соляной кислоты в данной системе могут происходить взаимодействия, описываемые следующими уравнениями [10]:



Образующийся при этом сероводород может восстанавливать исследуемые элементы, способствуя тем самым образованию роданидных комплексов этих элементов в соответствующих более низких степенях окисления, характеризующихся большей устойчивостью. С другой стороны, ионы молибдена (VI) также способны в определенных условиях к образованию окрашенных роданидных комплексов [11]. Для выяснения характера происходящих при этом процессов была изучена электромиграционная подвижность ионов на бумаге в растворах соляной кислоты, содержащих переменные количества роданид-ионов без добавления хлорида олова (II). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации электролита (соляной кислоты). Напряжение — 321 В

Концентрация соляной кислоты, моль/л	Заряд ионов				Продолжительность, мин	Путь, пройденный ионами, мм			
	Re	Mo	V	W		Re	Mo	V	W
0,010	—	—	—	—	60	8,9—9,2	0,0—2,7	0,0—4,3	0,0—3,6
0,025	—	—	+	—	120	8,9—9,3	0,0—2,2	1,8—4,7	0,0—2,8
0,150	—	—	+	—	180	6,8—8,5	0,3—3,6	2,7—7,5	0,0—2,5
0,075	—	—	+	—	240	7,5—9,1	0,0—1,3	2,2—5,3	0,0—2,2
0,1	—	—	+	0	210	5,2—6,9	0,0—1,2	2,2—3,5	0
0,5	—	—	+	0	60	5,5—7,5	0,0—1,2	0,8—2,5	0
1,0	—	—	+	0	600	3,4—5,0	0,0—1,3	0,3—2,0	0
2,0	—	—	+	0	600	1,0—2,6	0,0—1,4	0,5—2,2	0

С увеличением концентрации роданид-ионов подвижность рения уменьшается. В растворах 0,1 и 0,5 М соляной кислоты до проявления электрохроматограмм зоны рения не наблюдаются. При повышении концентрации роданид-ионов до 1,0—2,0 М наблюдаются окрашенные в оранжевый цвет зоны рения до проявления, что свидетельствует об образовании анионных комплексов, по-видимому,  $[\text{ReO}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_3]^{2-}$  или  $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$  [9]. Во всем интервале концентраций роданид-ионов рений может быть отделен от молибдена, вольфрама и ванадия.

В изученном интервале концентраций соляной кислоты, если концентрация роданид-ионов выше 0,1 М, до проявления электрохроматограмм на бумаге наблюдаются бледно-розовые зоны молибдена, соответствующие комплексам различного состава и заряда. Так, в 0,1 М растворах соляной кислоты заряд комплексных частиц положителен в интервале концентраций роданид-ионов  $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $5,0 \cdot 10^{-2}$  М. В 0,1 М растворах соляной кислоты при концентрации роданид-ионов 0,1—2,0 М, а также в 1,0—2,0 М растворах соляной кислоты при концентрации роданид-ионов  $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $2,0 \cdot 10^{-1}$  М образуются незаряженные комплексные частицы. Наконец, в 1,0—2,0 М растворах соляной кислоты при более высоких концентрациях роданид-ионов ( $\geq 0,5$  М) наблюдается образование анионных комплексных роданид-

дов. Так как все зоны, соответствующие этим ионам, окрашены в бледно-розовый цвет, характерный для комплексов молибдена (VI), то им можно приписать соответственно следующие составы:  $[MoO_2(SCN)]^+$ ,  $[MoO_2(SCN)_2]^0$ ,  $[MoO_2(SCN)_3]^-$  и  $[MoO_2(SCN)_4]^{2-}$ .

Независимо от концентрации соляной кислоты ионы ванадия до проявления на электрохроматограмме не образуют окрашенных зон. Они мигрируют к катоду и лишь при значительно более высоких концентрациях роданид-ионов и соляной кислоты остаются на месте нанесения. Увеличение концентрации соляной кислоты приводит к уменьшению подвижности ионов ванадия.

Во всей области концентраций соляной кислоты и роданид-ионов вольфрам остается на месте нанесения вследствие исключительно большого сродства бумаги к ионам вольфрама, что было отмечено также и в работе [12].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что по способности к комплексообразованию с роданид-ионами, судя по минимальным концентрациям этих ионов, необходимых для образования роданидных комплексов, изученные элементы могут быть расположены в следующий ряд:  $Re > Mo > V \geq W$ .

Таким образом, в настоящей работе установлены минимальные концентрации реагентов, при которых образуются роданидные комплексы, соответствующие различным степеням окисления рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Определены концентрационные условия, при которых для каждого из элементов образуется одна или несколько зон, выявлены возможности разделения смесей изученных элементов.

На примере роданидных комплексов рения, молибдена, ванадия и вольфрама показано, что метод электрохроматографии на бумаге дает возможность одновременного получения сравнимых и надежных данных для оценки концентрационных пределов эффективного комплексообразования ионов в растворах.

**ՌԵՆԻՈՒՄ (VII) ՄՈԼԻԲԴԵՆ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄ (VI) ԻՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՌՈԴԱՆԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈԳՐՈՄՄԱՏՈԳՐԱՅԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

**Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Է. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՅԱՆ**

Էլեկտրոքրոմատոգրաֆիկ եղանակով հաստատվել են ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի իոնների օքսիդացման տարբեր աստիճանների ստորանիդային կոմպլեքսների առաջացման համար անհրաժեշտ ռեագենտների նվազագույն կոնցենտրացիաները: Ճշտված են յուրաքանչյուր տարրի համար մեկ կամ մի քանի բժերի առաջացման կոնցենտրացիոն պայմանները և դրանց խառնուրդների բաժանման հնարավորությունները:

Նշված տարրերի ռոդանիդային կոմպլեքսների ռուտմնասիրման օրինակով ապացուցվել է, որ էլեկտրոքրոմատոգրաֆիկ մեթոդը հնարավորություն է տալիս ստանալու թե համեմատական և թե հավաստի տվյալներ իոնների էֆեկտիվ կոմպլեքսագոյացման կոնցենտրացիոն սահմանների ճիշտ գնահատման համար:

STUDY OF COMPLEX FORMATION OF Re (VII), Mo (VI), V (V)  
AND W (VI) WITH RHODANIDE IONS  
BY ELECTROCHROMATOGRAPHIC METHOD

D. S. GAYBAKIAN, E. G. BABAYAN and H. G. KHACHATRIAN

Using electrochromatographic method it has been determined the minimum concentration range for the formation of complexes between Re, Mo, V and W ions in various oxidation degrees and rhodanide ions. The concentration conditions have been also determined for the formation of one or several spots for each element and the possibility of separation of their mixtures.

On the basis of study of rhodanide complexes of the above mentioned elements it has been shown, that the electrochromatographic method gives the possibility to obtain relative and accurate data to estimate the effective concentration range of the ions in the complex formation processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. — Аналитическая химия рения. М., Наука, 1974, с. 91.
2. Степанов А. В., Корчемная Е. К. — Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М., Химия, 1979, с. 326.
3. Волинец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М., Наука, 1974, с. 127.
4. Лугинин В. А., Фролова Л. В., Церковницкая И. А. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 2142.
5. Lederer M., Mazzei M. — J. Chromatog., 1968, v. 35, p. 21.
6. Корчемная Е. К., Наумова В. И., Ермаков А. Н. — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1150.
7. Mikerji H., Majumdar P., Nag S. — J. Indian Chem. Soc., 1975, v. 52, № 5, p. 402.
8. Mikerji H. — Z. Anal. Chemie, 1963, v. 116, p. 25.
9. Гайбакян Д. С., Саркисян Н. П., Григорян Р. А. — Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов (1978), Ереван, изд. ЕГУ, 1981, с. 321.
10. Morgan T., Phillips E., Siedman G. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 17, p. 2318.
11. Мубалджян М. А. — Изв. АН АрмССР, сер. хим. наук, 1963, т. 16, с. 229.
12. Гайбакян Д. С., Багдасарян С. Д. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 9.

МЕТОДЫ  $\alpha$ -ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ КЕТОНОВ

Г. К. НАЛБАНДЯН, А. П. МКРТЧЯН и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 22 X 1990

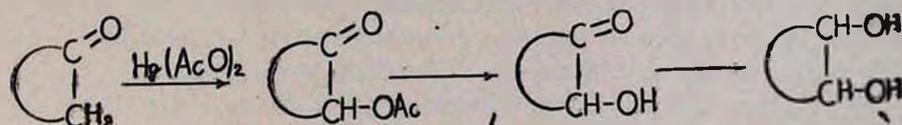
В литературе имеются разрозненные данные о методах, позволяющих синтезировать труднодоступные  $\alpha$ -гидроксикетоны (ацилоины), а также природные соединения, содержащие ацилоинную группировку.  $\alpha$ -Гидроксилирование (окисление) кетонов является необходимым звеном в процессе многих целенаправленных синтезов. Целью настоящего обзора является систематизация литературных данных по методам  $\alpha$ -гидроксилирования кетонов и их енольных производных.

Библ. ссылок 35.

В ходе развития и совершенствования методов окисления кетонов сформировались несколько направлений: непосредственное окисление кетонов и енолятов донорами кислорода (химическое окисление), электрохимическое окисление, окисление триметилсилиловых эфиров донорами кислорода и сенсibilизированное фотоокисление синглетным кислородом.

1. Окисление кетонов или их енолятов с помощью доноров кислорода

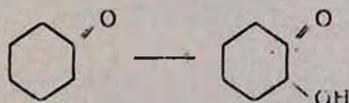
В 1949 г. немецкими учеными было описано  $\alpha$ -ацетоксилирование циклических кетонов с помощью диацетата ртути. Дальнейшее восстановление ацетоксикетона приводит к 1,2-диолам через стадию образования ацилоинов [1, 2].



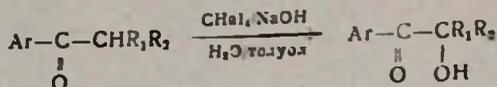
Для получения ацилоина были запатентованы два следующих метода получения.

1. Окисление циклогексанона рядом органических пероксидов в присутствии катализатора—муравьиной кислоты. Эффективными окислителями оказались *t*-Bu-, *t*-амил-, кумил- и циклогексилпероксиды [3].

2. Окисление циклогексанона хлоратом натрия [4].

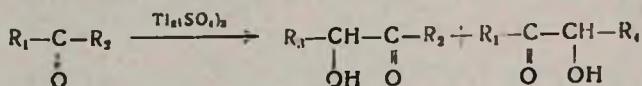


Для окисления некоторых арилалкилкетонов можно использовать тетрагалогидметаны в присутствии гидроксида щелочного металла и катализатора межфазного переноса [5].



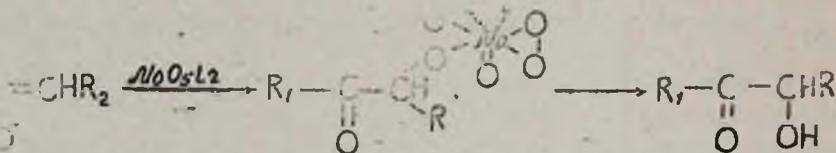
Надо отметить, что все три метода обеспечивают как легкость проведения эксперимента, так и высокие выходы ацилоинов.

Другим распространенным реагентом для окисления кетонов является сульфат таллия (III). Разработаны препаративные методы получения ацилоинов из симметричных кетонов с помощью  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$  [6]. Реакцию проводят при интенсивном перемешивании водного раствора кетона и  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$  в присутствии серной кислоты. Для окисления несимметричных кетонов  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$  имеет сравнительно небольшое применение, т. к. в ходе реакции образуется смесь региоизомеров [7].



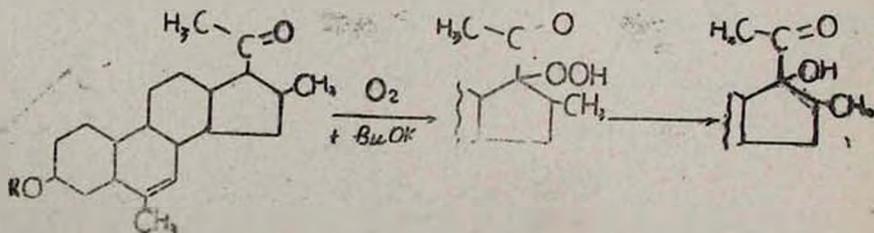
В некоторых случаях, однако, варьируя температуру реакции и концентрацию серной кислоты, можно получить преимущественно один из изомеров [8].

Окисление кетонов с помощью комплекса пероксида молибдена с гексаметаполом и пиридином дает хорошие выходы ацилоинов [9].

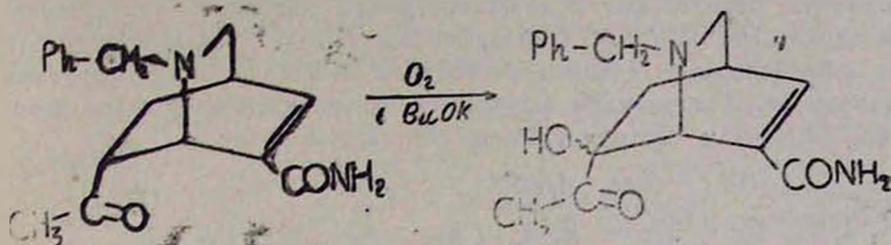


При использовании этого метода также возникают сложности в случае несимметричных кетонов, однако, контролируя стадию образования енолята, можно достичь региоселективности реакции. Неоднозначны и результаты в случае окисления метилкетонов.

В качестве окислителя для некоторых кетонов может быть использован и молекулярный кислород. Так, при окислении 3β-ацетокси-6,16β-диметил-5-прегнен-20-она в присутствии эквимольного количества *t*-BuOK в среде *t*-BuOH и диметилформамида образуется α-гидропероксикетон, восстановление которого трифенилфосфином приводит к ацилоину [10].



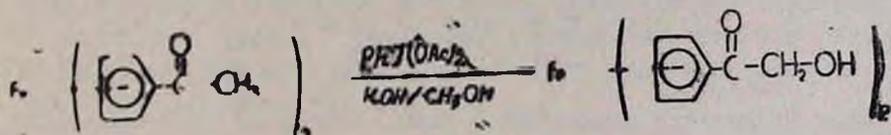
Тем же методом был получен вельбанамин, с той лишь разницей, что реакцию проводили в среде *t*-BuOH и моноглима [11].



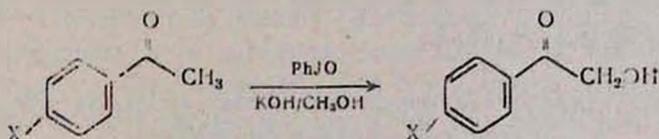
В ходе исследований по разработке новых эффективных методов окисления кетонов Р. Мориарти и сотр. был найден еще один мягкодействующий реагент, донор кислорода—«гипервалентный» йод. Представителями этого ряда являются йодозобензол, диацетат йодозобензола и *o*-йодозобензойная кислота. Надо отметить, что диацетат йодообензола в сильноосновной среде переходит в йодозобензол.

Первое упоминание об использовании этих реагентов с целью получения ацилоинов относится к 1981 г., когда было проведено окисление 2,6-диацетилпиридина при помощи диацетата йодозобензола в метанольном растворе гидроксида калия с образованием соответствующего  $\alpha$ -гидроксидиметилацетала [12]. Однако гидролиз последнего с целью получения искомого ацилоина не удался.

Более успешно проходит окисление диацетилферроцена, приводящее к соответствующему ацилоину [12].



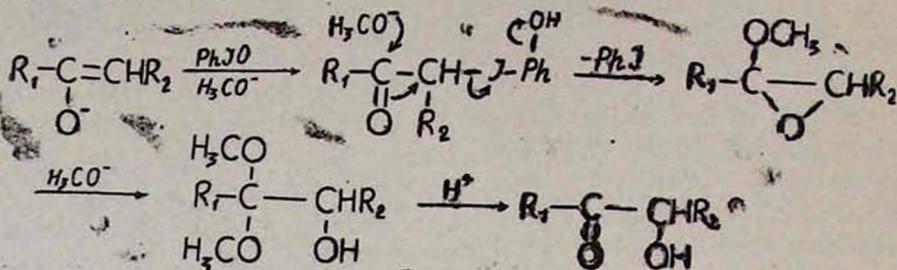
Многие пара-замещенные ацетофеноны также вступают в эту реакцию, образуя ацилоины с хорошими выходами (48—71%).



Следует отметить, что этот метод является строго селективным и, как видно из приведенных выше примеров, ни атом азота в пиридиновом кольце, ни атом железа в ферроцене в ходе реакции не затрагиваются. Достоинством метода является и то, что он дает хорошие результаты и в случае метилкетонов, что, как уже было показано, затруднено при использовании пероксида молибдена. Во всех случаях продуктами реакции являются  $\alpha$ -гидроксидиметилацетали. Их выделяют и только потом гидролизуют до соответствующих ацилоинов.

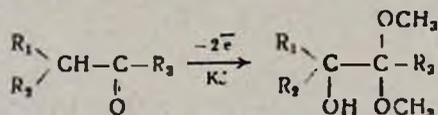
Основным недостатком этого метода является то, что продукт окисления может быть отделен от образующегося в ходе реакции

йодбензола лишь хроматографическим путем (препаративно на силикагеле). В своих последующих работах авторы устранили этот недостаток, используя в качестве донора кислорода *o*-йодозобензойную кислоту [13, 14]. Образующаяся в ходе реакции калиевая соль *o*-йодбензойной кислоты растворима в воде, и после удаления метанола продукт реакции выделяется экстракцией хлористым метаном. Механизм реакции во всех случаях одинаков.



С использованием данного метода проведено окисление разнообразных классов кетонов: циклических и ациклических  $\beta$ -аминокетонов [15], ацетилстероидов [16] стероидных кетонов [17], гетероциклических кетонов [18], гетероциклических 4-кетонов [19], енонов [20—23].

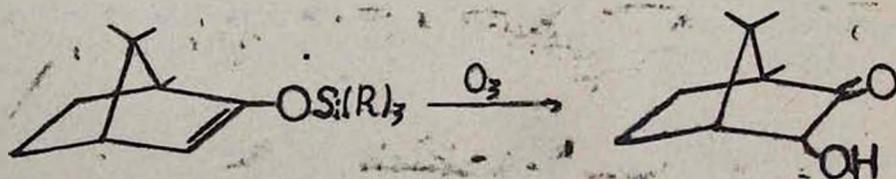
Следующим методом окисления кетонов является электрохимический [24], преимущество которого заключается в том, что при этом не требуются специальные окисляющие реагенты.



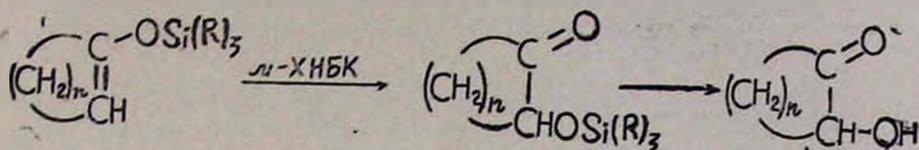
Роль окислителя выполняет  $\text{J}^+$  ион, образующийся в ходе электрохимической реакции на платиновом аноде. Механизм этой реакции похож на механизм образования  $\alpha$ -гидроксидиметилацеталей при помощи «гипervalентного» йода. Единственным недостатком метода является использование специальной аппаратуры для проведения электрохимических реакций.

## 2. Получение ацилоинов из силиловых енольных эфиров с помощью доноров кислорода

Силоксиалкены проявляют выраженную реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам, чем и обусловлена их роль в синтезе ацилоинов. Образование ацилоинов в ходе озонлиза силилоксиалкенов было впервые замечено Р. Кларком и К. Хячкюмом [25].

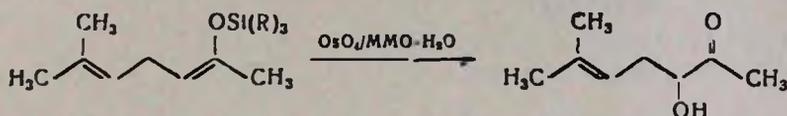


В продолжение исследований в этой области Г. Роботтом и соотр. в качестве окислителя силилоксиалкенов была использована *m*-хлорнадбензойная кислота (*m*-ХНБК) [26]. Ими из соответствующих силилоксиалкенов были получены  $\alpha$ -гидроксипроизводные циклогексанона, циклогептанона и ацетофенона.



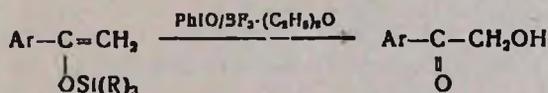
*m*-ХНБК оказалась эффективным окислителем при получении целого ряда алифатических [27], алициклических [28] и непредельных ацилоинов [29] из соответствующих силилоксиалкенов.

Хорошие результаты дает окисление силилоксиалкенов смесью тетраоксида осмия с моногидратом *N*-метилморфолин-*N*-оксида ( $\text{OsO}_4/\text{ММО} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Реакцию проводят в водном ацетоне при  $-10$ — $25^\circ$ , достигая высоких выходов ацилоинов [30].



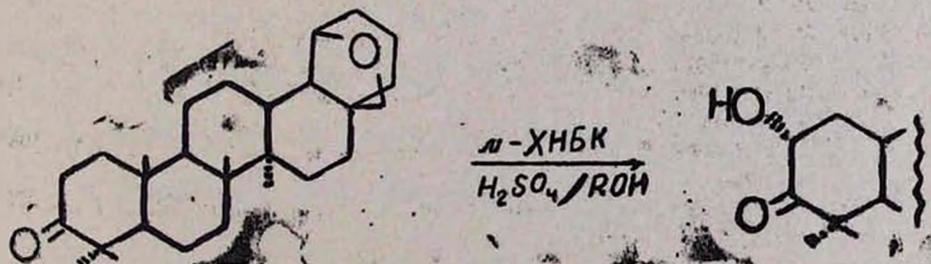
Имеющиеся в молекуле силилоксиалкена отдаленные (несопреженные) двойные связи в условиях реакции не затрагиваются.

Совершенствуя свой метод окисления кетонов, Р. Морнарти и соотр. применили в качестве окислителя смесь «гипервалентного» йода с кислотами Льюиса. Окисление силилоксиалкенов с помощью  $\text{PhIO}/\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в хлористом метиле или воде приводит к образованию ацилоинов [31, 32].



Преимущество этого метода заключается в том, что сразу получают ацилоины, а не  $\alpha$ -гидроксидиметилацетали, гидролиз которых в некоторых случаях затруднен или практически невозможен.

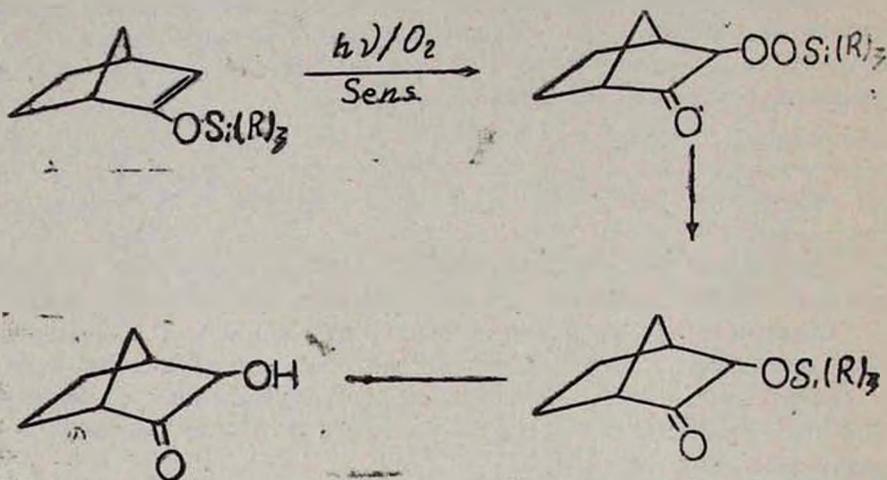
В 1987 г. чехословацкими химиками был предложен новый метод количественного окисления алкиленольных эфиров некоторых стероидных кетонов [33]. Окисление проводится при помощи *m*-ХНБК в присутствии каталитических количеств серной кислоты в среде метанола или этанола и хлористого метилена.



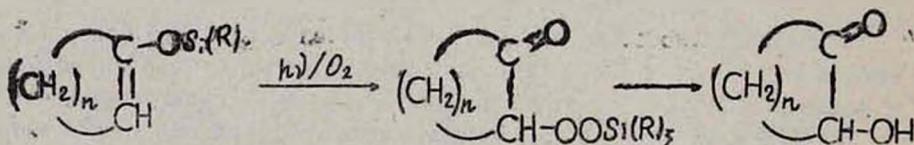
Авторами показано, что при концентрации серной кислоты, равной 0,05%, получается только ацилонн, а при уменьшении или увеличении концентрации кислоты получаются другие продукты реакции.

### 3. Получение ацилонов из силилоксиалкенов с помощью синглетного кислорода $^1O_2$ (фотохимическое окисление)

Фотоокисление нижеприведенного силилоксиалкена в апротонных растворителях (хлороформ, ацетонитрил, четыреххлористый углерод) в присутствии сенсбилизатора (*мезо*-тетрафенилпорфин или метиленовый голубой) после поглощения одного эквивалента кислорода приводит к образованию  $\alpha$ -силилпероксида, при последовательном восстановлении и гидролизе которого образуется ацилонн [34].



С помощью этого метода получены также многие циклические ацилоны из соответствующих силилоксиалкенов [35].



### ЛИТЕРАТУРА

1. Trelbs W., Bast H. — Ann., 1919, Bd. 561, S. 165.
2. Trelbs W., Welssenfels M. — Ber. 1960, B1, 92, № 6, S. 1374.
3. Пат. 375545 (1973), США/Rosenthal R., Bonetti G. — С. А., 1973, v. 79, 125957.
4. Пат. 3431415 (1986), ФРГ/Tronich W., Wykypiel W., Hoechst A G. — С. А., 1986, v. 105, 11 615
5. Пат. 3512541 (1986), ФРГ/Kochler M., Roemer M., Herz C. P. — С. А., 1987., v. 106, 32575.
6. Pechal M., Cvengrosová Z., Hrusovský M. — Chem. Prům., 1981, v. 31, p. 525 — С. А., 1982, v. 96, 161874.

7. Пат, 202345 (1982). СССР/Pechal M., Cvengrosova Z., Hrusovsky M., Vojtko J., Kaszonyi A. — C. A., 1953, v. 98, 71491.
8. Pechal M., Strasak M. — J. prakt. Chem., 1984, Bd. [3] 326, S. 374.
9. Vedejs E., Engler D. A., Telschow J. E. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 2, p. 183.
10. Gardner J. N., Carlton F. E., Gnoj O. — J. Org. Chem., 1968, v. 33, № 8, p. 3294.
11. Buchl G., Kulsa P., Rosatt R. L. — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 90, № 9, p. 2448.
12. Mortarty R. M., Hu H., Gupta S. C. — Tetrah. Lett., 1981, № 14, p. 1283.
13. Mortarty R. M., Hou K.-C. — Tetrah. Lett., 1984, № 7, p. 691.
14. Mortarty R. M., Hou K.-C., Prakash I., Arora S. K. — Org. Synth., 1986, v. 64, p. 138.
15. Mortarty R. M., Prakash O., Karalis P., Prakash I. — Tetrah. Lett., 1984, № 42, p. 4745.
16. Mortarty R. M., Jhon L. S., Du P. C. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, № 13, p. 641.
17. Daun S. J. — Tetrah. Lett., 1984, № 42, p. 4725.
18. Mortarty R. M., Prakash O., Thackett C. T., Musallam H. A. — Heterocycles, 1985, v. 23, № 3, p. 633.
19. Палбаўян Г. К., Мкртчян А. П., Норавян А. С., Вартамян С. А. — ХГС, 1990, № 10, с. 1403.
20. Mortarty R. M., Prakash O., Musallam H. A. — J. Heterocycl. Chem., 1985, v. 22, № 2, p. 583.
21. Mortarty R. M., Prakash O. — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 2, p. 151.
22. Mortarty R. M., Gupta S. C., Hu H., Berenzhot D. R., White K. B. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 3, p. 686.
23. Mortarty R. M., Prakash O., Freeman W. A. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984, № 14, p. 927.
24. Shono T., Matsumura S., Inoue K., Iwasaki F. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., Part 1, 1986, № 1, p. 73.
25. Clark R. D., Heathcock C. H. — Tetrah. Lett., 1974, № 23, p. 2027.
26. Rubottom G. M., Vazquez M. A., Pelegrina D. R. — Tetrah. Lett., 1974, № 49/50, p. 4319.
27. Hussner A., Reuss R. H., Plinick H. W. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, № 23, p. 3127.
28. Jung M. E., McCombs C. A. — Tetrah. Lett., 1976, № 34, p. 2935.
29. Rubottom G. M., Gruber J. M. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 8, p. 1999.
30. McCormick J. P., Tomastik W., Johnson M. W. — Tetrah. Lett., 1981, № 7, p. 607.
31. Mortarty R. M., Prakash O., Duncan M. P. — Synthesis, 1985, № 10, p. 913.
32. Mortarty R. M., Duncan M. P., Prakash O. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part 1, 1987, № 8, p. 1781.
33. Sejbal J., Klinot J., Wytrel A. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1987, v. 52, № 4, p. 1052.
34. Jeffort C. W., Rimbault C. G. — Tetrah. Lett., 1977, № 27, p. 2375.
35. Friedrich E., Lutz W. — Chem. Ber., 1980, Bd. 113, S. 1245.

## ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ С МАЛЕИНОВЫМ, ЦИТРАКОНОВЫМ И БРОММАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДАМИ

Г. В. ГРИГОРЯН, К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 IV 1991

Осуществлено взаимодействие первичных и вторичных енаминов с ангидридами непредельных дикарбоновых кислот. Найдены оптимальные условия получения 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных и 4-изопропионовых кислот. Установлено, что промежуточно образующиеся 5-оксо-2-пирролин-4-бромуксусные кислоты в условиях реакции претерпевают ряд превращений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Синтез 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных, 4-бромуксусных и 4-изопропионовых кислот, в принципе, кажется возможным осуществить по одной схеме: взаимодействием первичных и вторичных енаминов с ангидридами непредельных дикарбоновых кислот [1, 2].

Однако нами было установлено, что при взаимодействии первичных и вторичных енаминов с малеиновым ангидридом зачастую происходит декарбоксилирование образующихся замещенных 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных кислот. В условиях экзотермичной реакции и выделения продукта вакуум-перегонкой были получены 4-метилпроизводные 5-оксо-2-пирролина [1, 2].

Декарбоксилирования удалось избежать при осуществлении реакции при 0—20° и выделении 5-оксо-2-пирролин-4-уксусных кислот (I), исключив вакуум-перегонку [2]. В отличие от малеинового ангидрида из цитраконового ангидрида и енаминов ацетоуксусного эфира ранее были получены 5-оксо-2-пирролин-4-изопропионовые кислоты, не декарбоксилирующиеся в условиях проведения опыта [1].

Нам удалось осуществить реакцию цитраконового ангидрида также и с енаминами ацетилацетона. Необходимо отметить, что при нагревании реакционной смеси при 120—140° образуются 5-оксо-2-пирролин-4-изопропионовые кислоты (II), а при проведении реакции при комнатной температуре и длительной экспозиции образуются моноаминовые соли цитраконовой кислоты III. Полученные результаты совпадают с данными по взаимодействию фумаровой и малеиновой кислот с енаминами (образование моноаминовых солей малеиновой и фумаровой кислот).

Совершенно необычна реакция броммалеинового ангидрида с енаминами. Ранее нами было установлено, что взаимодействие броммалеинового ангидрида с енаминами тетрагидроизохинолинового ряда приводит к образованию ожидаемых 1-замещенных 5,6-дигидро-

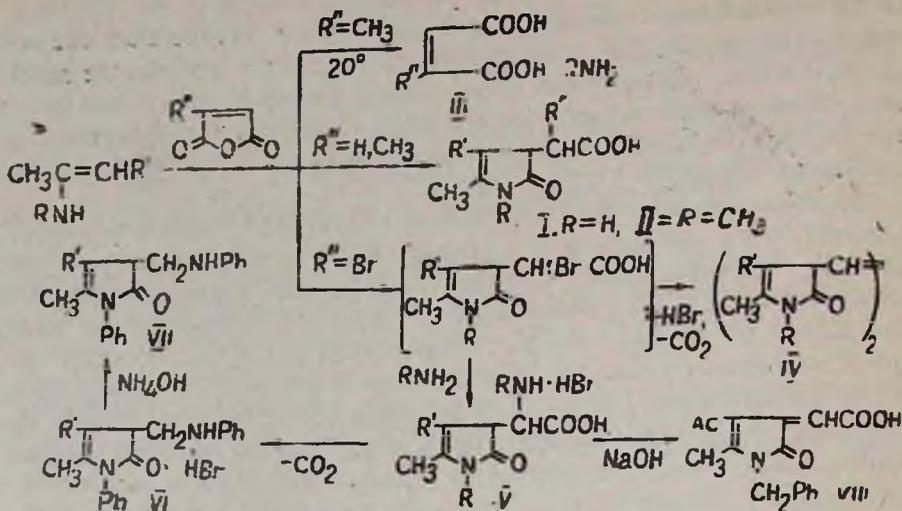
бенз (d) пирроколин-3(2H)-он-2-бромуксусных кислот [4]. Однако реакция броммалеинового ангидрида с первичными и вторичными енаминами ацетуксусного эфира и ацетилацетона идет с осмолением даже при комнатной температуре. Проведение реакции при охлаждении водой также сопровождается выделением газообразных продуктов. В ряде случаев выделены вещества, не растворяющиеся в щелочи и не содержащие брома.

Согласно литературным данным, декарбоксилирование может сопровождаться побочными реакциями, например дегидробромированием [5], а иногда и димеризацией [6]. В случае реакции первичных и вторичных енаминов с броммалеиновым ангидридом мы наблюдали образование соединений, которые получены в результате реакций декарбоксилирования и дегидробромирования промежуточно образующихся 5-оксо-2-пирролин-4-бромуксусных кислот. Элементный анализ соответствует 4-метилен-5-оксо-2-пирролинам. Однако, согласно данным ПМР и ИК спектров, в которых не удалось обнаружить экзометиленовую группу, полученным соединениям на основании данных масс-спектрального анализа можно приписать димерную структуру IV.

Итак, установлено, что 5-оксо-2-пирролин-4-уксусные кислоты легко декарбоксилируются при перегонке в вакууме, 4-изопропионовые кислоты, в тех же условиях не декарбоксилируются, а 4-бромуксусные декарбоксилируются даже при 20° [2, 3]. Эти различия согласуются с представлениями о легкости декарбоксилирования в зависимости от электроноакцепторности  $\alpha$ -заместителей карбоновых кислот.

Интересные результаты были получены при взаимодействии тех же енаминов с броммалеиновым ангидридом в эфире. Было установлено, что при -10° реакция не идет, исходные реагенты были получены в неизменном виде. При смешении тех же реагентов в эфире при 0—20° были выделены гидробромиды 5-оксо-2-пирролин-4-аминоуксусных кислот (V). Образование последних можно объяснить лишь предположив, что в условиях опыта происходит частичное разложение енаминов с образованием амина, взаимодействующего с промежуточно образующейся 4-бромуксусной кислотой.

Вероятно, в зависимости от заместителей R и R' иногда происходят и последующие превращения соединения V, приводящие к образованию гидробромиды амина VI, из которого получен амин VII.



### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», масс спектры — на приборе «MX-1320» с прямым вводом образца в область ионизации.

*1-R-2-Метил-3-R'-5-оксо-2-пирролин-4-уксусные кислоты (I).* К 4,9 г (0,05 моля) маленинового ангидрида, помещенного в колбу, охлаждаемую ледяной водой, прикапывают 0,05 моля соответствующего енамина за 10—15 мин. Образовавшийся маслообразный продукт через некоторое время кристаллизуется. При добавлении сухого эфира выделяются кристаллы, их отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из этилацетата или эфира (табл.). ИК спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1635 (C=C), 1660 (CO амид.), 1700 (C=O, сопряж. сл. эф.), 1710 (C=O кет. сопряж.), 1730 (C=O карбокс.), 3260 (NH).

*1-R-2-Метил-3-R'-5-оксо-2-пирролин-4-изопропиновые кислоты (II).* В колбу Кляйзена помещают 0,02 моля енамина ацетилацетона и 2,24 г (0,02 моля) цитраконового ангидрида. Реакционную смесь нагревают при 120—140° 4 ч, затем перегоняют в вакууме. После второй перегонки выделяют кислоты II в аналитически чистом виде (табл.). ИК спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1630—1635 (C=C), 1660, 1710—1730 (C=O амид., карбокс., кет.), 3260 (NH).

*Моноаминовые соли цитраконовой кислоты III.* К раствору 0,02 моля енамина ацетилацетона в 20 мл сухого эфира добавляют 2,24 г (0,02 моля) цитраконового ангидрида и оставляют при комнатной температуре 7—10 дней. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают эфиром и высушивают. Получают 1,25 г (43%) моноаммониевой соли цитраконовой кислоты, т. пл. 151—153° (хлороф.). Найдено, %: С 41,0; Н 5,9; N 9,8.  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 40,8; Н 6,2; N 9,5. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1700—1710 (C=O), 1620—1640 (COO<sup>-</sup>), 3020, 1665 (C=CH), 3300—3000 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Выход моноанилиновой соли цитраконовой кислоты 1,70 г (79%), т. пл. 156—168°

(бензол). Найдено, %: С 59,3; Н 5,9; N 6,5.  $C_{11}H_{13}NO_4$ . Вычислено, %: С 59,2; Н 5,9; N 6,3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1710 (C=O), 1630 (COO), 3020, 1665 (C=CH), 3000 (RN-H<sub>3</sub>).

Таблица

Кислоты I и II

R'	R	R'	Т. кип., °С/мм. т. пл., °С раств. д. крист.	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
H	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	139 эфир	72	53,1	5,5	5,8	52,9	5,8	6,2
H	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	104—107 эфир	81	51,2	6,3	5,6	54,8	6,3	5,8
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	130—131 эфир	66	63,1	5,9	4,0	63,3	5,6	4,2
H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	123 эфир	77	64,5	6,0	4,3	64,3	6,0	4,4
H	H	COCH <sub>3</sub>	140—141 этилац.	61	55,2	5,7	7,3	54,8	5,6	7,1
H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	120—121 этилац.	53	66,3	5,5	5,1	66,9	5,9	4,9
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	112—113 этилац.	60	65,3	5,5	5,7	65,9	5,5	5,2
CH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	140/2*	43	56,5	6,1	6,8	56,9	6,2	6,6
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	200/2**	42	67,9	7,0	4,6	67,8	6,4	4,6

\*  $n_D^{20}$  1,5115. \*\*  $n_D^{20}$  1,5510.

**Гидробромиды 1-R-2-метил-3-R'-5-оксо-2-пирролин-4-аминоуксусных кислот (V).** К 0,02 моля енамина, растворенного в 50 мл сухого эфира, прикапывают при комнатной температуре 3,5 г (0,02 моля) броммаленнового ангидрида. Реакционную смесь оставляют на 3—4 дня, образовавшийся осадок отфильтровывают и переосаждают. Получают 3,18 г (49%) гидробромида 2-метил-3-карбэтокси-5-оксо-2-пирролин-4-аминоуксусной кислоты, т. пл. 178—179° (ацетон-эфир). Найдено, %: С 36,5; Н 5,0; N 9,0; Br 24,2.  $C_{10}H_{15}N_2O_5Br$ . Вычислено, %: С 36,7; Н 4,6; N 8,7; Br 24,7. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1720, 1690, 1660 (C=O), 3300 (NH), 3000—2500 (N+H<sub>3</sub>R).

Выход гидробромида 1-бензил-2-метил-3-ацетил-5-оксо-2-пирролин-4-(N-бензиламино)уксусной кислоты, 0,65 г (7%), т. пл. 120—121° (ацетон-эфир). Найдено, %: С 58,0; Н 4,3; N 5,6; Br 16,5.  $C_{23}H_{25}N_2O_4Br$ . Вычислено, %: С 58,3; Н 4,2; N 5,9; Br 16,9. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1715, 1660 (C=O), 1630 (C=C), 3000—2500 (N+H<sub>3</sub>R).

**1-Бензил-2-метил-3-ацетил-4-карбоксиметилен-5-оксо-2-пирролин (VIII).** После выделения гидробромида реакционную массу растворили в разбавленном растворе едкого натра, отфильтровали и осадили разбавленным раствором соляной кислоты. Выход 3,3 г (40%), т. пл. 130—131°. Найдено, %: С 67,7; Н 5,2; N 4,6.  $C_{16}H_{15}NO_4$ . Вычислено, %: С 67,4; Н 5,3; N 4,9. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1715, 1660 (C=O), 1630 (C=C).

Гидрибomid 1-фенил-2-метил-3-карбэтокси-4 (фениламинометил)-5-оксо-2-пирролина (VI) получен по вышеприведенной методике с выходом 37%, т. пл. 214° (бензол). Найдено, %: С 57,9; Н 5,6; N 6,6; Вг 18,7. С<sub>21</sub>Н<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Вг. Вычислено, %: С 58,5; Н 5,4; N 6,5; Вг 18,5. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720, 1680 (C=O), 1625 (C=C), 2700—2250 (R<sub>2</sub>N+H<sub>2</sub>).

2-Метил-3-карбэтокси-4(N-фениламинометил)-5-оксо-2-пирролин (VII) получен взаимодействием VI с водным раствором аммиака, т. пл. 216—217° (вода). Найдено, %: С 72,3; Н 6,8; N 8,2. С<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 72,0; Н 6,3; N 8,0. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720, 1680 (C=O), 1625 (C=C), 3400 (NH).

$\alpha, \beta$ -Бис(1-бензил-2-метил-3-карбэтокси-5-оксо-2-пирролинил-4)этилен (IV). При охлаждении водой к 4,38 г (0,02 моля) N-бензиламинокротонового эфира прибавили по каплям 3,5 г (0,02 моля) броммаленинового ангидрида. Реакция экзотермичная, сопровождается выделением газообразных продуктов. Образовавшуюся полукристаллическую массу растворили в бензоле, бензольный раствор прилили к гептану. Выделившийся кремовый порошок промыли гептаном и высушили. Выход 2 г (37%), т. пл. 160°. После перекристаллизации из ацетона т. пл. 177°. Найдено, %: С 70,2 Н 6,4; N 5,0. С<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 70,8; Н 6,3; N 5,2. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1705 (C=O), 1680 (C=O), 1650—1660 (C=C), 1620 (C=C сопряж.). Масс-спектр, m/e: 516 (M—CH=CH), 470 (M—COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 424 (M—CO—COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 397 (M—2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 334 (M/2—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 271 (M/2), 258 (M/2—CH).

$\alpha, \beta$ -бис(1-Фенил-2-метил-3-ацетил-5-оксо-2-пирролинил-4)этилен (IV). К 3,5 г (0,02 моля) фениламина ацетилацетона при охлаждении водой медленно прикапали 3,5 г (0,02 моля) броммаленинового ангидрида. После завершения экзотермичной реакции реакционная смесь потемнела. Образовавшуюся тягучую массу на следующий день обработали метанолом, образовавшиеся белые кристаллы отфильтровали. Выход 1,6 г (35%), т. пл. 229—230° (метанол). Найдено, %: С 74,3; Н 5,8; N 6,2. С<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено, %: С 74,0; Н 5,7 N 6,2. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1710, 1680 (C=O), 1650—1660 (C=C), 1630 (C=C). Масс-спектр, m/e: 428 (M—CH=CH), 227(M/2), 214 (M/2—CH).

ԱՌԱՋՆԱՑԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄԱԼԻՆԱԹՔՎԻ, ՑԻՏՐԱԿՈՆԱԹՔՎԻ ԵՎ  
ԲՐՈՄՄԱԼԵՆԻՆԱԹՔՎԻ ԱՆՀԻԳՐԻԳՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՏԱՆ և Ս. Գ. ԱՂՐԱՅԱՆ

Իրականացվել է առաջնային և երկրորդային ենամինների փոխազդեցությունը շահագնացած դիկարբոնաթթուների անհիդրիդների հետ: Գտնված են 5-օքսո-2-պիրրոլին-4-քացախաթթուների և 4-իզոպրոպիոնաթթուների ստացման օպտիմալ պայմանները: Հաստատված է, որ միջանկյալ առաջացող 5-օքսո-2-պիրրոլին-4-բրոմքացախաթթուները ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են մի շարք փոխարկումների:

# PECULIARITIES OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES REACTIONS WITH MALEIC, CITRACONIC AND BROMOMALEIC ANHYDRIDES

G. V. GRIGORIAN, K. K. LULUKIAN and S. G. AGHBALIAN

The interaction of primary and secondary enamines with anhydrides of maleic and citraconic acids has been studied. The optimum conditions for 5-oxo-2-pyrroline-4-acetic and 4-isopropionic acids have been found.

It has been shown that the intermediates of the reaction between the enamines and bromomaleic anhydride—5-oxo-2-pyrroline-4-bromoacetic acids—transform into aminoacids, amines and alkenes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лебалин С. Г., Нерсесян Л. А. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 1, с. 40.
2. Нерсесян Л. А., Агбалин С. Г. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 741.
3. Авт. свид. 455939 (1975), СССР/Агбалин С. Г., Лулукян К. К.—Бюлл. изобр., 1975, № 1.
4. Лебалин С. Г., Нерсесян Л. А., Ншанян А. О. — Арм. хим. ж., 1967, т. 20, № 6, с. 447.
5. Сайкс П. — Механизмы реакций в органической химии. М., Химия, 1977, с. 247.
6. Weber G., Magglio F. — Апп. Chem. (Коп.е), 1960, v. 50, № 9, p. 1438.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 443—448 (1991 г.)*

УДК 547.84+546.175.323+547.471

## ОКИСЛЕНИЕ 1,3- И 1,4-ДИОКСАНОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. ГЕВОРКЯН, М. С. САРГСЯН, А. Т. МАНУКЯН,  
Н. М. ХИЗАНЦЯН и С. А. МКРТУМЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 18 VII 1990

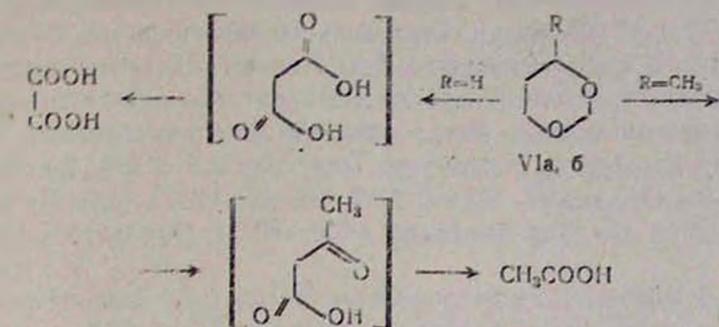
Исследовано окисление 1,3- и 1,4-диоксанов азотной кислотой. Показано, что в отличие от инертного к окислению 1,4-диоксана алкилзамещенные 1,4-диоксаны, а также 1,3-диоксан и его 4-замещенные производные легко окисляются азотной кислотой с образованием карбоновых кислот. Обсуждается влияние электронных эффектов на реакционную способность связи С—Н при эфирной и ацетальной группах.

Библ. ссылок 12.

Окислительное расщепление эфиров, приводящее к образованию карбоновых кислот, идет в гораздо более мягких условиях и с большей селективностью [1], чем аналогичная реакция углеводородов [2]. Поэтому метод широко практикуется в получении карбоновых кислот из эфиров. Однако этот механизм действия эффекта кислорода не имеет объяснения. В частности, остается неясным, значит ли это, что появление любого второго эфирного кислорода в молекуле приведет к еще большей ее уязвимости к окислителю?



В отличие от 4,4-дизамещенных-1,3-диоксанов окисление самого 1,3-диоксана и 4-метил-1,3-диоксана на стадии образования 3-гидрокси-карбоновых кислот не останавливается; молекулы фрагментируются до образования щавелевой и уксусной кислот, соответственно.



Исключительную легкость окисления 1,3-диоксана и его производных по сравнению с 1,4-диоксаном можно было объяснить тем, что в условиях реакции происходит гидролиз ацетальной группы с образованием соответствующего гликоля, который далее окисляется до соответствующей кислоты. Однако против этой версии говорит тот факт, что окисление чистого образца 3-метил-1,3-бутандиола азотной кислотой, в отличие от 1,3-ДМД, происходит при 45–50° и дает всего лишь 65% 3-гидроксиизовалериановой кислоты (Va). Кроме того, известно, что 4,4-дизамещенные-1,3-диоксаны даже в специально подобранных условиях гидролиза образуют гликоли с выходами не более 50% [6]. Следовательно, маловероятно, что реакции окисления предшествует гидролиз.

Полученные 3-гидроксикарбоновые кислоты являются ключевыми промежуточными продуктами для различных синтезов. Так, 3-гидрокси-3-метилглутаровая кислота (Vб) является биохимическим препаратом [7], а при кислотной дегидратации 3-гидроксиизовалериановой кислоты (Va) образуется 3-метилкротоновая кислота (выход 76%), являющаяся сырьем для синтеза различных препаратов [8].

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Хроматографирование проводили на приборе «Chrom-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% «Apiezon L» на «Chromaton N-AW-DMCS». Скорость газопотока (гелий) 50 мл/мин, температура 140°.

**Взаимодействие 2-метил-1,4-диоксана (Ia) с азотной кислотой.** К 50 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляли 0,1 г (0,001 моля) нитрита натрия, а затем при 60° по каплям прибавляли 5,1 г (0,05 моля) соединения Ia. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре до прекращения выделения оксидов азота (8 ч). Наличие в ПМР спектре реакционной смеси единственного синглетного сигнала при 1,95 м. д. (δ) свидетельствует об образовании уксусной кислоты. После удаления азотной кислоты по-

лучили 5,1 г (82%) дигидрата щавелевой кислоты, т. пл. 100—101° [9].

*Взаимодействие 2-амил-1,4-диоксана (16) с азотной кислотой.* К 40 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляли 0,1 г (0,001 моля) нитрита натрия, а затем при 60° по каплям прибавляли 5,7 г (0,036 моля) соединения 16. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 8 ч. После охлаждения экстрагировали четыреххлористым углеродом, экстракт промывали водой и сушили сульфатом магния. После удаления четыреххлористого углерода остаток перегоняли в вакууме. Получили 2,6 г (56,5%) капроновой кислоты IIб, т. кип. 102—104°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4177 [10]. После удаления азотной кислоты получили 2,7 г (60%) дигидрата щавелевой кислоты.

*Взаимодействие 2,2-диметил-1,4-диоксана (18) с азотной кислотой.* К 50 мл азотной кислоты (50%) добавляли 0,1 г (0,001 моля) нитрита натрия при комнатной температуре, а затем при 35° по каплям прибавляли 7,2 г (0,062 моля) соединения 18. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 4 ч. Затем удаляли азотную кислоту, а остающуюся массу обрабатывали этанолом. После обычной обработки получили 3,9 г смеси этилового эфира 2-гидроксизомасляной кислоты и диэтилового эфира щавелевой кислоты, которые идентифицировали с известными образцами по ГЖХ.

*2-Карбокси-1,4-диоксан.* К 80 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляли 0,1 г (0,001 моля) нитрита натрия, затем при 40° прибавляли по каплям 10 г (0,084 моля) 2-гидроксиметил-1,4-диоксана. Реакционную смесь перемешивали при 60°. Удаляли азотную кислоту, к остатку добавляли воду (2 × 30 мл) и полностью отгоняли. Перегонкой остатка получили 6,8 г (61%) 2-карбокси-1,4-диоксана, т. кип. 186—188°/23 мм, т. пл. 84—85° [11].

*Взаимодействие 4,4-диметил-1,3-диоксана (IV а) с азотной кислотой.* К 80 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляли 0,1 г нитрита натрия, затем при 25° по каплям прибавляли 11,6 г (0,1 моля) соединения IVа. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 4 ч. Затем отгоняли основную часть азотной кислоты, к остатку добавляли воду (2 × 30 мл) и полностью отгоняли. Остаток растворяли в четыреххлористом углероде, сушили сульфатом магния и после отгонки четыреххлористого углерода получили 10,3 г (85%) 3-гидроксизовалериановой кислоты Va в виде сиропа,  $n_D^{20}$  1,4520 [12], ПМР спектр (D<sub>2</sub>O), δ, м. д.: 2,40 с (2H, CH<sub>2</sub>), 1,12 с (6H, CH<sub>3</sub>CCN<sub>3</sub>).

*4-Метил-4-(β-эпоксиэтил)-1,3-диоксан (IV б).* Смесь 29,2 г (0,2 моля) 4-(β-гидроксиэтил)-4-метил-1,3-диоксана, 33,6 г гидроксида калия и 0,1 г ТЭБА перемешивали при 50° 4 ч, затем при комнатной температуре прибавляли 32,7 г (0,3 моля) бромистого этила и реакционную смесь перемешивали при 50° в течение 3 ч. Добавляли воду, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получили 23 г (66%) соединения IVб, т. кип. 94—96°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4432,  $d_4^{20}$  1,0075. Найдено, %:

C 61,73; H 10,01.  $C_8H_{16}O_3$ . Вычислено, %: C 62,06 ;H 10,34. ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,2 с (3H,  $CH_3$ ), 1,05—1,9 м (7H,  $C(CH_2)_3CH_2$ ,  $CH_2C(CH_2)_2$ ); 3,16—3,6 м (4H,  $CH_2OCH_2$ ); 3,8 т (2H,  $CH_2O$ ); 4,75 с (2H,  $OCH_2O$ ).

**3-Гидрокси-3-метилглутаровая кислота (Vб).** К 50 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре прибавляли 0,1 г нитрита натрия, затем при 30° по каплям прибавляли 8,7 г (0,05 моля) соединения IVб. Реакционную смесь перемешивали при этой же температуре 4 ч, затем отгоняли основную часть азотной кислоты, к остатку добавляли воду (2 × 30 мл), полностью отгоняли и остаток высушивали на воздухе. Получили 5,8 г (80%) соединения Vб, т. пл. 110° (из ацетона) [10]. ПМР спектр ( $D_2O$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,11 с (3H,  $CH_3$ ); 2,48 с (4H,  $CH_2$ ,  $CCH_2$ ).

**Взаимодействие 4-метил-1,3-диоксана (VIa) с азотной кислотой.** Аналогичным образом окислением 9,8 г (0,096 моля) соединения VIa 50 мл азотной кислоты (50%) при 30° по данным ПМР спектра получена уксусная кислота.

**Взаимодействие 1,3-диоксана (VIб) с азотной кислотой.** Аналогичным образом при окислении 8,8 г (0,1 моля) соединения VIб 50 мл азотной кислоты (50%) при 30° получили 8,3 г (66%) дигидрата щавелевой кислоты.

**Взаимодействие 3-метил-1,3-бутандиола с азотной кислотой.** Аналогичным образом при окислении 10,4 г (0,1 моля) 3-метил-1,3-бутандиола 50 мл азотной кислоты (50%) при 45—50° получили 7,6 г (65%) 3-гидроксиизовалериановой кислоты (Va).

**3-Метилкротоновая кислота.** Смесь 5,9 г (0,05 моля) 3-гидроксиизовалериановой кислоты (Va) и 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали при 80° 1 ч, затем отгоняли воду и перегонкой выделяли 3,8 г (76%) 3-метилкротоновой кислоты, т. кип. 52—54°/3 мм, т. пл. 68—69° [8]

### 1, 3- եւ 1, 4-ՊԻՐՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԱՃՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Թ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ,  
Ն. Մ. ԽԻԶԱՆՑՅԱՆ և Ս. Ա. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-և 1,4-դիօքսանների օքսիդացումը ազոտական թթվով: Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն 1,4-դիօքսանի արկիլտեղակալված 1,4-դիօքսանները, ինչպես նաև 1,3-դիօքսանը և նրա 4-տեղակալված ածանցիկները օքսիդանում են ազոտական թթվով, առաջացնելով համապատասխան կարբոնաթթուներ: Քննարկված է էլեկտրոնային էֆեկտների ազդեցությունը եթերային և ալկոհոլային խմբավորումների մոտ գտնվող C—H լայսի ռեակցիոնունակության վրա:

### OXIDATION OF 1,3- AND 1,3-DIOXANES BY NITRIC ACID

A. A. GEVORKIAN, M. S. SARGSSIAN, A. T. MANOUKIAN,  
N. M. KHIZANTSIAN and S. A. MKRTUMIAN

The oxidation of 1,3- and 1,4-dioxanes in nitric acid has been investigated. It has been shown, that unlike passing toward oxidation

1,4-dioxane substituted 1,4-dioxanes as well as 1,3-dioxane and its 4-substituted derivatives readily reacts in nitric acid resulting in the formation of carboxylic acids.

The influence of electronic effects on reactivity of C—H bond at ether and acetal groups is discussed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 867688 (1953). ФРГ/Гайц Г.—С. А. 1954, в. 48, 11487 с.
2. Титов А. И.—Усп. хим., 1952, т. 21, вып. 8, с. 881.
3. Лебедев Н. Н., Козлов В. М.—ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 2, с. 261.
4. Sumerbell R. K., Stephens J. R.—J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 24, p. 6401.
5. Огородников С. К., Идлис Г. С.—Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 12.
6. Огородников С. К., Идлис Г. С.—Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 74.
7. Tschesche R., Mochleidt H.—Ann., 1961, v. 631, p. 61.
8. Hauser Ch. R., Ruterbaugh W. H.—J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 5, p. 1068.
9. Словарь орг. соед./под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери. М., ИЛ, 1949, т. 3, с. 322.
10. Словарь орг. соед./под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 391.
11. Nelson B. A., Minsek R. C., Simola I. I.—J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 6 p. 1695.
12. Waharaba Sh., Kyoichi S., Teutomu F., Kazuhiko F.—Chem. and Ind., 1959, v. 50, p. 1811.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 448—454 (1991 г.)

УДК 547.853.859.4:547.467

### СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ 2-БЕНЗИЛ-4-ГИДРАЗИНОПИРИМИДИНА

Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Л. Г. СААКЯН, П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский институт народного хозяйства  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 22 IV 1991

Осуществлен синтез 2-бензил-4-гидразино-6-метилпиримидина и некоторых его производных N1-алкил, гидразидов, гидразонов, а также конденсированных систем на его основе—триазоло-4,3-о/пиримидина и тетразоло-1,5-с/пиримидина. Показано, что при взаимодействии 2-бензил-4-метил-6-хлорпиримидина с этилгидразином получается лишь N1-этилгидразинопроизводное.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

В ряду производных 2-бензилпиримидина найдены вещества, проявляющие высокую биологическую активность. Так, известно, что 2-бензил-4-ди(β-оксиэтил)амино-6-метилпиримидин обладает гипотензивной, диуретической, спазмолитической и сосудорасширяющей активностью [1], а 2-бензил-4-(β-диметиламиноэтилтио)-6-метилпиримидин усиливает действие антибиотика флеомицина-G [2]. Отмеченное и определяет интерес к синтезу новых соединений—производных этого ряда.

1,4-dioxane substituted 1,4-dioxanes as well as 1,3-dioxane and its 4-substituted derivatives readily reacts in nitric acid resulting in the formation of carboxylic acids.

The influence of electronic effects on reactivity of C—H bond at ether and acetal groups is discussed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 867688 (1953). ФРГ/Гайц Г.—С. А. 1954, в. 48, 11487 с.
2. Титов А. И.—Усп. хим., 1952, т. 21, вып. 8, с. 881.
3. Лебедев Н. Н., Козлов В. М.—ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 2, с. 261.
4. Sumerbell R. K., Stephens J. R.—J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 24, p. 6401.
5. Огородников С. К., Идлис Г. С.—Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 12.
6. Огородников С. К., Идлис Г. С.—Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 74.
7. Tschesche R., Mochleidt H.—Ann., 1961, v. 631, p. 61.
8. Hauser Ch. R., Ruterbaugh W. H.—J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 5, p. 1068.
9. Словарь орг. соед./под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери. М., ИЛ, 1949, т. 3, с. 322.
10. Словарь орг. соед./под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 391.
11. Nelson B. A., Minsek R. C., Simola I. I.—J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 6 p. 1695.
12. Waharaba Sh., Kyoichi S., Teutomu F., Kazuhiko F.—Chem. and Ind., 1959, v. 50, p. 1811.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 448—454 (1991 г.)

УДК 547.853.859.4:547.467

### СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ 2-БЕНЗИЛ-4-ГИДРАЗИНОПИРИМИДИНА

Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Л. Г. СААКЯН, П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский институт народного хозяйства  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

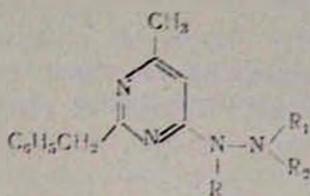
Поступило 22 IV 1991

Осуществлен синтез 2-бензил-4-гидразино-6-метилпиримидина и некоторых его производных N1-алкил, гидразидов, гидразонов, а также конденсированных систем на его основе—триазоло-4,3-о/пиримидина и тетразоло-1,5-с/пиримидина. Показано, что при взаимодействии 2-бензил-4-метил-6-хлорпиримидина с этилгидразином получается лишь N1-этилгидразинопроизводное.

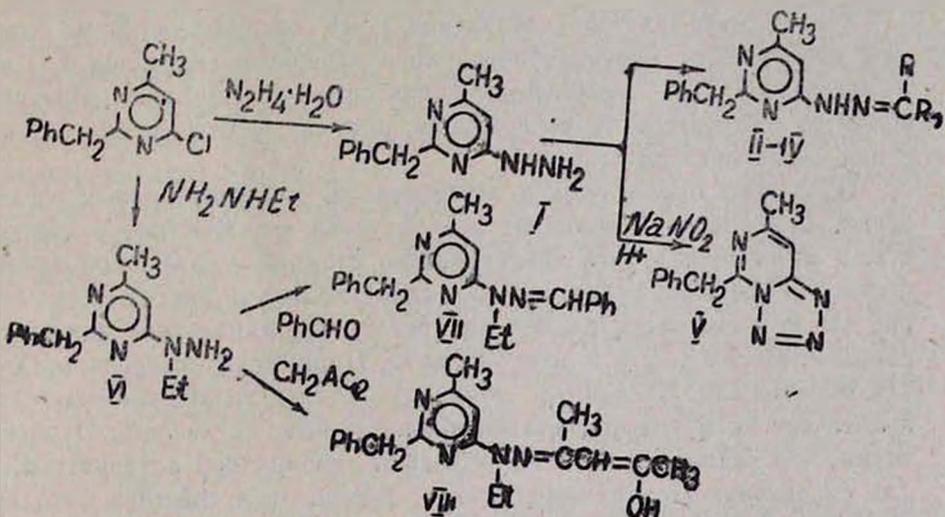
Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В ряду производных 2-бензилпиримидина найдены вещества, проявляющие высокую биологическую активность. Так, известно, что 2-бензил-4-ди(β-оксиэтил)амино-6-метилпиримидин обладает гипотензивной, диуретической, спазмолитической и сосудорасширяющей активностью [1], а 2-бензил-4-(β-диметиламиноэтилтио)-6-метилпиримидин усиливает действие антибиотика флеомицина-G [2]. Отмеченное и определяет интерес к синтезу новых соединений—производных этого ряда.

В настоящем сообщении описан синтез ряда производных 2-бензил-4-гидразино-6-метилпиримидина нижеприведенной формулы:



Взаимодействием 2-бензил-4-метил-6-хлорпиримидина и гидрата гидразина с высоким выходом получено соответствующее гидразинопроизводное, реакцией которого с некоторыми кетонами синтезированы (2-бензил-4-метилпиримидинил-6)гидразоны кетонов (II—IV). Реакцией того же гидразинопиримидина I с нитритом натрия в кислой среде получен 7-бензил-5-метил-1,2,3,4-тетразоло[1,5-с]пиримидин (V), строение которого подтверждено спектрами ПМР и элементарным анализом. Отметим, что в масс-спектре не зафиксирован пик молекулярного иона, что связано, по-видимому, с известной лабильностью тетразолопроизводных [3].

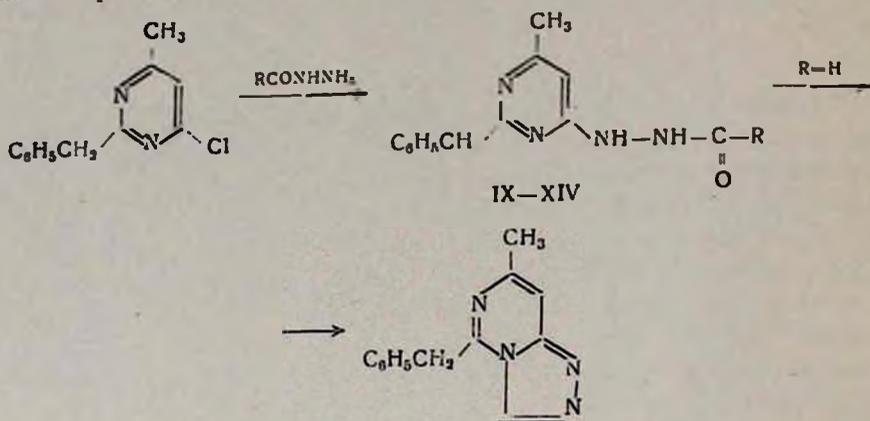


Взаимодействием исходного хлорпиримидина с этилгидразином был синтезирован 2-бензил-4-метил-6-(1'-этилгидразино) пиримидин (VI), строение которого однозначно доказано, в частности, реакцией с бензальдегидом и ацетилацетоном, приведшей к образованию соответствующих гидразонов VII, VIII, что подтверждает наличие у них аминогруппы в гидразиновой части молекулы.

В спектре ПМР гидразонов VII, VIII отмечены сигналы, подтверждающие их строение.

Необходимо отметить, что в спектре ПМР соединения VIII, т. е. производного ацетилаcetона присутствует сигнал метинового протона при 5,2 м.  $\delta$ , указывающий на наличие в растворе исследуемого образца в основном енольной формы.

Реакцией того же хлорпиримидина с гидразидами некоторых алифатических и ароматических кислот получены замещенные пиримидинилгидразиды кислот IX—XIV. При кипячении гидразида IX (R=H) в уксусной кислоте образуется 7-бензил-5-метил-1, 2, 4-триазоло[4,3-с]пиримидин, полученный альтернативным путем реакцией гидразинопиримидина I с ортомуравьиным эфиром.



Анализ масс-спектров соединений I—IV свидетельствует о большей устойчивости молекулярного иона исходного гидразина I. Для масс-спектров всех соединений характерны общие ионы, образующиеся за счет потери атома водорода, разрыва N-N-связи или отщепления бензольного остатка.

Проведено биологическое исследование синтезированных соединений. Соединение I обладает антивирусной активностью, в частности, в отношении вируса везикулярного стоматита и высокой активностью в отношении респираторно-синциального вируса. Соединение III незначительно влияет на уровень артериального давления, повышая его на 5—7% в дозе 125 мг/кг. Пиримидинилгидразиды IX—XIV обнаружили умеренную мембраноальтертирующую, слабую холинолитическую, а также гистаминоблокирующую активность. Отметим также, что гидразоны II и III обладают гербицидной активностью, а для соединения II характерно также фунгицидное действие в подавлении роста *Botrytis cinerea* на 89%.

#### Экспериментальная часть

Спектры ПМР полученных соединений сняты на приборе «Variat T-60», внутренний стандарт ТМС, съемка масс-спектров осуществлена на приборе «КВ-2091» (Швеция) при энергии ионизации 70 эВ, с прямым вводом вещества в источник, с автоматической обработкой данных на ЭВМ. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254», элюент—а) метанол, б) ацетон: бензол, 1:1, проявитель—пары йода.

**2-Бензил-4-гидразино-6-метилпиримидин (I).** Раствор, полученный смешиванием 22,0 г (0,1 моля) 2-бензил-4-метил-6-хлорпиримидина, 70 мл этанола, 10 г (0,17 моля) 85% гидрата гидразина и 4 мл воды, кипятят 6—8 ч. Реакционную смесь досуха отгоняют в вакууме

водоструйного насоса, добавляют бензол, выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе (табл. 1, 2).

Масс-спектр соединения I,  $m/z$ , %: 214 (100), 213 (33), 198 (21), 183 (12), 117 (5), 91 (27), 68 (7), 67 (9), 66 (7), 65 (9).

*2-Бензил-4-алкилиденгидразино-6-метилпиримидины (II—IV)*. К раствору 2,14 г (0,01 моля) 2-бензил-4-гидразино-6-метилпиримидина в 15 мл абс. этанола добавляют 0,01 моля соответствующего кетона и кипятят 5—6 ч. Ход реакции контролируют хроматографически. По окончании отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из водного этанола (табл. 1 и 2).

Масс-спектр соединения II: 254 (24), 253 (5), 239 (100), 212 (4), 198 (15), 122 (5), 117 (4), 116 (4), 91 (25), 65 (6), 56 (6).

Масс-спектр соединения III: 268 (12), 253 (14), 239 (100), 214 (4), 198 (15), 122 (3), 91 (22), 67 (3), 66 (3), 65 (5), 56 (5).

Масс-спектр соединения IV: 316 (100), 315 (93), 301 (56), 239 (31), 225 (26), 198 (32), 118 (17), 103 (14), 91 (63), 77 (48), 65 (14).

*7-Бензил-5-метил-1,2,3,4-тетразолол/1,5-с/пиримидин (V)*. В колбу, снабженную мешалкой, помещают 2,14 г (0,01 моля) соединения I и 20 мл уксусной кислоты. К полученному раствору прикапывают водный раствор нитрита натрия [3 мл воды и 1 г (0,015 моля) нитрита натрия]. Наблюдается разогревание смеси. Охлаждают до комнатной температуры и перемешивают еще 48 ч. Отгоняют в вакууме водоструйного насоса на водяной бане уксусную кислоту, остаток промывают гексаном, сливают, приливают воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход 0,8 г (40%) соединения V, т. пл. 157—159°. Спектр ПМР (ДМСО- $d_6$ ; СД<sub>3</sub>ОД)  $\delta$ , м. д.: 2,44 с (5—CH<sub>3</sub>), 4,1 с (CH<sub>2</sub>), 6,62 с (4—H), 7,3 с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: С 63,56; Н 5,61; N 30,83. С<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 63,98; Н 4,92; N 31,09.

*2-Бензил-4-метил-6-(N<sup>1</sup>-этилгидразино)пиримидин (VI)*. В колбу помещают 5,4 г (0,025 моля) 2-бензил-4-метил-6-хлорпиримидина, 20 мл этанола, 3 г (0,05 моля) перегнанного этилгидразина и кипятят 16—17 ч. Реакционную смесь отгоняют досуха, приливают воду, нейтрализуют раствором едкого натра, фильтруют. Получают 4,3 г (71%) соединения VI (табл. 1, 2).

*2-Бензил-4-метил-6-(N<sup>1</sup>-этил-2'-бензилибенгидразино)пиримидин (VII)* В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают спиртовый раствор 1,21 г (0,005 моля) соединения VI в 5 мл этанола, приливают 0,53 г (0,005 моля) бензальдегида и кипятят 2 ч. Отгоняют часть спирта, выпавшие после охлаждения кристаллы фильтруют. Получают 0,85 г (51,5%) соединения VII, т. пл. 215—217°.

*1-(2-Бензил-4-метилпиримидинил-6)-1-этилгидразина ацетилацетона (VIII)*. Раствор 0,6 г (0,0025 моля) соединения VI, 0,25 г (0,0025 моля) ацетилацетона в 5,5 мл абс. этанола кипятят 3 ч. Отгоняют спирт до конца, к остатку приливают гексан, выпавшие кристаллы фильтруют и сушат. Получают 0,6 г (75%) соединения VIII (табл. 1 и 2).

*2-Бензил-5-метилпиримидинил-4-гидразиды карбоновых кислот (IX—XIV)*. К раствору 5,46 г (0,025 моля) 2-бензил-4-метил-6-хлорпиримидина в 20 мл абс. этанола приливают спиртовый раствор

Замещенные 2-бензил-4-(N<sup>1</sup>-R-N<sup>2</sup>-R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>-гидразино)-6-метилпиримидины (I-IV и VI-XIV)

Таблица 1

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
						C	H	N		C	H	N
I	H	H	H	93,3	161-163	67,66	6,65	25,30	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	67,29	6,54	26,17
II	H	=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		95	107-109	70,50	7,40	21,87	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	70,87	7,09	22,05
III	H	=C(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		93	80-83	71,28	7,94	21,38	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	71,64	7,46	20,90
IV	H	=C(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		85	84-86	75,47	6,64	18,03	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	75,95	6,33	17,72
VI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	71	85-88	69,84	7,83	22,33	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	69,42	7,41	23,14
VII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		51,5	215-217	76,01	6,34	17,65	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub>	76,36	6,37	16,97
VIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>		75	143-147	70,82	7,01	16,98	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O	70,37	7,41	17,28
IX	H	II	CHO	50	171-173	64,80	5,85	23,21	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	64,46	5,76	23,14
X	H	H	CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	120-122	67,11	7,02	20,41	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	66,67	6,67	20,74
XI	H	II	CO-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	165-167	68,12	7,48	20,34	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	67,61	7,04	19,72
XII	H	H	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57	66-68	67,98	7,69	18,56	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	68,46	7,38	18,79
XIII	H	H	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	161-165	71,24	5,18	18,11	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	71,7	5,66	17,61
XIV	H	H	CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n-NO <sub>2</sub>	72	110-112	63,64	5,11	19,58	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	62,81	4,68	19,28

0,025 моля гидразиды соответствующей кислоты и кипятят до полного исчезновения хлорпиримидина [от 6 до 10 ч (хроматографический контроль)]. По окончании досуха отгоняют растворитель, образовавшийся гидрохлорид растворяют в воде и нейтрализуют раствором едкого кали (рН 7—8), выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из водного спирта (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Спектры ПМ<sup>1</sup> замещенных 2-бензилпиримидинов (I—IV и VI—XIV)

Соединение	Растворитель	Шкала $\delta$ , м. д.
I	$CDCl_3$	2,23 с (3H), 3,5 у. с. (3H), 3,97 с (2H), 6,24 с (1H), 7,23 с (5H)
II	$CDCl_3$	2,0 с (6H), 2,6 с (3H), 4,2 с (2H), 7,1—7,55 у. м (7H)
III	$CCl_4$	1,04 т (3H), 1,69 с (3H), 2,04 к (2H), 2,27 с (3H), 3,8 с (2H), 6,62 с (1H), 7,13 у. м (5H), 7,83 у. м (1H)
IV	$CCl_4$	2,11 с (3H), 2,36 с (3H), 3,93 с (2H), 6,87 с (1H), 7,7—7,8 у. м. (10H)
VI	$CDCl_3$	1,2 т (3H), 2,24 с (3H), 3,8 к (2H), 4,12 с (2H), 6,73 с (1H), 7,2—7,55 м (5H)
VII	$CDCl_3$	1,3 т (3H), 2,75 с (3H), 3,78 с (2H), 4,3 к (2H), 7,4—7,95 м (11H), 8,22 с (1H)
VIII	$CCl_4$	1,1 т (3H), 1,8 с (3H), 2,1 с (3H), 2,35 с (3H), 3,75 к (2H), 4,1 с (2H), 5,2 с (1H), 6,27 с (1H), 7,3 м (5H)
IX	$CDCl_3 + CD_3OD$	2,23 с (3H), 3,9 с (2H), 6,2 с (1H), 7,17 с (5H)
X	$CDCl_3 + CD_3OD$	1,1 т (3H), 2,2 к (2H), 2,26 с (3H), 3,93 с (2H), 6,17 с (1H), 7,2 с (5H)
XI	$CDCl_3 - CD_3OD$	1,2 д (6H), 2,27 с (3H), 2,4 с (1H), 3,07 с (2H), 6,2 с (1H), 7,23 с (5H)
XII	$CDCl_3 + CD_3OD$	0,6—1,15 у. м (7H), 1,85—2,1 у. с. ( $CH_2$ ), 2,33 с (3H), 3,98 с (2H), 6,07 с (1H), 7,2 с (5H)
XIII	$CDCl_3 + CD_3OD$	2,22 с (3H), 4,04 с (2H), 6,4 с (1H), 7,3 с (5H), 7,25—8,0 м (5H)
XIV	$CDCl_3 - CD_3OD$	2,28 с (3H), 3,92 с (2H), 6,3 с (1H), 7,18 с (5H), 7,5—8,4 м (4H)

7-Бензил-5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-с]пиримидин (XV). В 30 мл ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 3 ч 2,4 г (0,01 моля) 2-бензил-6-метилпиримидинил-4-гидразида муравьиной кислоты (IX). Реакционную смесь отгоняют при пониженном давлении, к остатку приливают 50 мл гексана и фильтруют образовавшиеся кристаллы. Перекристаллизовывают из смеси этанол-гексан, 5:1. Получают 1,3 г (64%) соединения XV, т. пл. 186—187°. Масс-спектр: 224 (100), 223 (52), 197 (7), 196 (20), 195 (46), 183 (4), 181 (7,3), 171 (5,2), 117 (16), 108 (62,5), 9 (27,1). Спектр ПМР ( $CCl_4$ )  $\delta$ , м. д.: 2,48 с ( $CH_3$ , 3H), 4,4 с ( $CH_2$ , 2H), 7,23 с ( $C_6H_5$ , 1-H и 4-H, 7H). Найдено, %: С 69,45; Н 5,61; N 24,71.  $C_{13}H_{12}N_4$ . Вычислено, %: С 69,62; Н 5,39; N 24,99.

Իրագործվել է 2-բենզիլ-4-հիդրազինո-6-մեթիլպիրիմիդինի և նրա միջադրյալ ածանցիալների՝ տեղակալված N'-էթիլ, հիդրազոնների թթուների հիդրազոնների, ինչպես նաև նրա հիման վրա կոնդենսացված համակարգերի 7-բենզիլ-5-մեթիլ-1, 2,4 տրիազոլոն (4,3—C) պիրիմիդինի և 7-բենզիլ-5-մեթիլտեոթրազոլոն (1,5—C) պիրիմիդինի սինթեզը: Ապացուցվել է, որ 2-բենզիլ-4-մեթիլ-6-քլորպիրիմիդինի և էթիլհիդրազինի փոխազդեցությունից առաջանում է միմիայն համապատասխան N'-էթիլհիդրազինոպիրիմիդինը:

SYNTHESSES ON THE BASIS OF  
2-BENZYL-4-HYDRAZINOPYRIMIDINE

G. P. DANAGULIAN, L. G. SAHAKIAN, P. B. TERENT'EV and M. G. ZALINIAN

Synthesis of 2-benzyl-4-hydrazino-6-methylpyrimidine and some its derivatives-N'-alkyl hydrazides hydrazones as well as the condensed system on its basis—triazolo 4,3-c pyrimidine and tetrazolo 1,5-c pyrimidine has been carried out. It has been shown that interaction of 2-benzyl-4-methyl-6-chloropyrimidine with ethylhydrazine leads only to N'-ethylhydrazine's derivatives formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 1143167 (1969), Великобритания/Mateu J.—С. А., 1969, v. 70, 106552 s.
2. Brown D. J., Cronin B. J., Lan S. P., Nardo G.—Austral. J. Chem., 1985, v. 38, № 5, p. 825.
3. Bower J. D., Dojbef. P.—J. Chem. Soc., 1957, № 2, p. 825.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 454—459 (1991 г.)

УДК 547.541.547.11.07

ХОЛИНОВЫЕ ЭФИРЫ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ  
IV. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ O-АЦИЛИРОВАНИЯ 2-(ДИМЕТИЛАМИНО)-1-ЭТАНОЛА 2-ФЕНИЛ-4-БЕНЗАЛЬ-5-ОКСАЗОЛОНОМ

Н. С. НЕСУНЦ и В. О. ТОПУЗЯН

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

Поступило 26 XII 1993

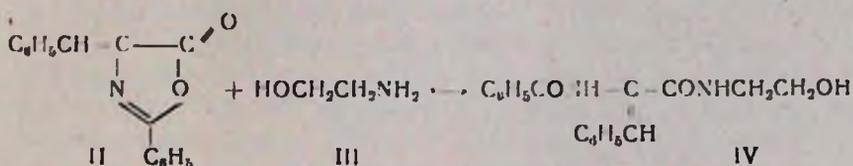
На основе изучения данных некоторых модельных систем установлено, что реакция O-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном протекает по схеме общего основного катализа. Исследовано влияние диэлектрической проницаемости растворителя на скорость процесса.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

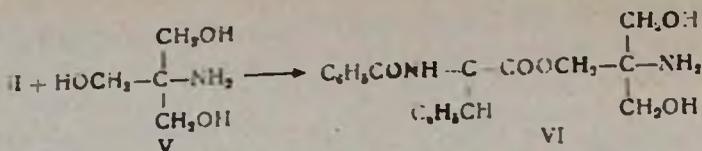
Ранее было установлено, что диалкиламиноалкиловые спирты ацилируются ненасыщенными азлактонами с образованием диалкиламиноалкиловых эфиров N-замещенных- $\alpha, \beta$ -дегидроаминокислот. Последние в виде солей (гидрохлоридов, йодметилатов) проявляют различные биологические свойства [1, 2]. С целью упрощения условий синтеза аминоалкиловых эфиров указанного ряда азлактоном методом нами исследована реакция O-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола (I) 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном (II).

Из литературы [3] известна инертность ненасыщенных азлактонов по отношению к алкиловым спиртам. Очевидно, что факт протекания реакции азлактона II с 2-(диметиламино)-1-этанолом можно объяснить наличием третичной аминогруппы в молекуле аминоспирта. В связи с этим анализ возможного механизма исследуемой реакции приведен с учетом бифункциональности аминоспирта I. Для реакций карбоновых кислот с участием третичных аминов известны общий основной и нуклеофильный катализы [4]. В данном случае сделать выбор между двумя указанными механизмами путем прямых экспериментов практически невозможно. Использование модельных реакций дало возможность отдать предпочтение первому механизму.

ИК спектроскопическим методом нами исследована смесь азлактона II с 2-амино-1-этанолом (III) в хлороформе. Наблюдения проводились в области  $1600-1900 \text{ см}^{-1}$ . При этом начиная с  $30 \text{ мин}$  наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения в области  $1780 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к карбонильной группе азлактона II, и одновременное увеличение интенсивности поглощения в области  $1640 \text{ см}^{-1}$ . После обработки реакционной смеси выделен 2-оксиэтил-амид N-бензоил- $\alpha, \beta$ -дегидрофенилаланина (IV), что свидетельствует о повышенной реакционной способности атома азота по сравнению с гидроксильной группой в аминоспиртах по отношению к азлактонам.

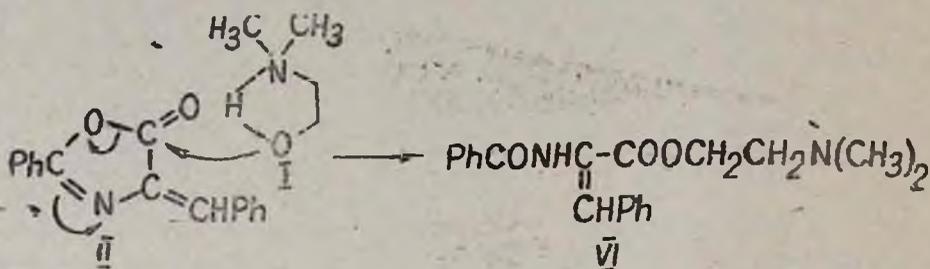


Однако по данным работы [5] трис-(оксиметил)аминометан (V), в котором сохранена реакционная способность аминогруппы (наличие  $\text{NH}_2$ -группы), реагирует с азлактоном II с образованием эфира соответствующей кислоты VI. Такой результат подтверждается также ИК спектроскопическим исследованием. При этом, наряду с уменьшением интенсивности поглощения при  $1780 \text{ см}^{-1}$ , обнаруживается и увеличивается интенсивность поглощения при  $1710 \text{ см}^{-1}$ , характерная для карбонильной группы эфиров дегидроаминокислот. Этот результат указывает на то, что стерические затруднения в окружении атома азота аминоспирта V переносят реакционный центр на гидроксильную группу.



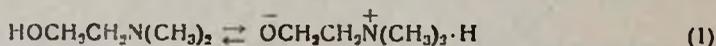
В работе [5] механизм О-ацилирования аминок спирта V представляется с учетом внутримолекулярного взаимодействия amino- и гидроксильной групп. Учитывая то обстоятельство, что в аминок спиртах типа I существует внутримолекулярная водородная связь [6], которая, очевидно, и повышает нуклеофильность кислородного атома, правомерно предполагать, что первичная атака в реакции аминок спирта I с азлактоном II происходит при участии кислородного атома гидроксильной группы аминок спирта I.

Такие образом, можно прийти к заключению, что при О-ацилировании аминок спирта I азлактоном реализуется общий основной катализ по схеме:



Безусловно, существованием общего основного катализа можно объяснить более высокую скорость реакции между аминок спиртами и азлактоном II по сравнению с реакцией того же азлактона с алкиловыми спиртами. Исходя из этого вполне реально полагать, что увеличение нуклеофильности гидроксильной группы аминок спирта должно способствовать протеканию исследуемой реакции.

Рассмотрим аминок спирт I как соединение, находящееся между молекулярной и цвиттер-ионной формами.



По данным работы [7], такое равновесие для аминок спиртов в значительной мере зависит от растворителя. С другой стороны, установлено [8], что с увеличением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворителя в результате увеличения возможности диссоциации ионных пар возрастает также возможность стабилизации ионной формы молекул. В связи с этим можно ожидать, что в случае равновесия (1) с увеличением значения  $\epsilon$  растворителя должна возрастать доля цвиттер-ионной формы соединения I. Это в свою очередь должно привести к увеличению реакционной способности аминок спирта I по отношению к азлактону II.

Исходя из вышесказанного исследована реакция аминок спирта I и азлактона II в различных растворителях при  $60 \pm 2^\circ$ . За ходом

реакции следили методом ТСХ до полного исчезновения пятна, соответствующего азлактону II (табл.). Как видно из таблицы, действительно, с возрастанием значений  $\epsilon$  растворителя реакционной смеси наблюдается уменьшение времени расхода азлактона.

Таблица  
Зависимость времени завершения реакции О-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном и выходов конечных продуктов от диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворителя

Растворитель	$\epsilon^*$	Время мин	Выход %
Бензол	2,3	430	—
Хлороформ	4,7	390	88,4
Тетрагидрофуран	7,6	360	90,5
этилацетон	18,0	140	—
Ацетонитрил	38,0	45	93,0

\* Данные взяты из работы [9]

При сопоставлении данных выходов 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланина (VII)—конечного продукта исследуемой реакции—времени завершения реакции, а также соотношений исходных соединений можно заключить, что наилучшим растворителем для реакции О-ацилирования аминоспирта I азлактонами является ацетонитрил.

#### Экспериментальная часть

ИК спектроскопические исследования проводили на приборе «Sperord 75-1R» в хлороформе при концентрации азлактона II  $5 \times 10^{-3}$  моль/л и концентрации аминоспиртов III и IV  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. 2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолол получен аналогично работе [10]. Исползованные растворители очищены методами, описанными в работе [11], аминоспирты I и III очищены перегонкой (т. кип. 129—130° и 167—168°, соответственно), ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian T-60». ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254».

2-Оксиэтиламид N-бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланина (IV). К раствору 1,5 г (0,006 моля) азлактона II в 30 мл хлороформа добавляют 0,39 г (0,006 моля) аминоспирта III и смесь оставляют при комнатной температуре 12 ч. Через час наблюдается образование белого осадка, количество которого возрастает с течением времени. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Переосаждение проводят из смеси этилацетат-гексан. Выход 1,6 г (94,1%), т. пл. 106°.  $R_f$  0,79 (пропанол—вода, 7:3). ПМР спектр (ацетон— $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,23 т (2H,  $CH_2O$ ); 3,33 к (2H,  $NCH_2$ ); 7,00—7,82 м (12H, CH, NH, аром. протоны); 10 с (1H, NH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3420 (OH); 3245 (NH); 1640, 1620 (CO—амидн.);

1590 (C=CH). Найдено, %: С 69,70; Н 5,95; N 8,82.  $C_{12}H_{13}N_2O_2$ .  
Вычислено, %: С 69,66; Н 5,84; N 9,02.

2-(Диметиламино)этиловый эфир *N*-бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланина (VII). Синтез осуществляли аналогично [1] при соотношении аминоспирта I и азлактона II в хлороформе, тетрагидрофуране (1:4) и ацетонитриле (1:3), соответственно. Реакционную смесь кипятили на водяной бане. Кипячение проводили в хлороформе или тетрагидрофуране и ацетонитриле 7,6 и 3 ч, соответственно. Полученное в различных растворителях соединение VII по физико-химическим данным идентично. Выходы приведены в таблице. Т. пл. 111—112° (гексан—хлороформ, 3:1), по лит. данным [1], т. пл. 110—111°.  $R_f$  0,20 (пропанол—вода, 7:3). ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2,20 с (6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,60 т (2H, CH<sub>2</sub>N); 4,30 т (2H, OCH<sub>2</sub>); 7,10—8,00 м (12H, NH, CH и аром. протоны). ИК спектр  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3220 (NH); 1715 (CO—эфирн.); 1640 (CO—амидн.). Найдено, %: С 70,63; Н 6,24; N 8,39.  $C_{20}H_{22}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 70,98; Н 6,55; N 8,27.

Определение времени завершения реакции *O*-ацилирования аминоспирта I азлактоном II в различных растворителях. Эксперименты проведены при концентрации азлактона II 0,13 и аминоспирта I 1,06 моль/л (1:8, соответственно) при перемешивании и нагревании реакционной смеси на бане с контактным термометром при 60±2°. Пробы для ТСХ (бензол—эфир, 1:1, проявление УФ лучами) брали каждые 15 мин. Завершение реакции установлено отсутствием пятна, соответствующего азлактону II ( $R_f$  0,85), при нанесении на пластинку 0,01 мл реакционной смеси. Пятна, соответствующие аминоспирту I и эфиру VII, в данной системе находятся на старте.

#### ՆՏԵՂԱԿԱՎՎԱԾ ԱՄԻՆԱԹՓՈՒՆԵՐԻ ԽՈՒԼՆԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ.

#### IV. 2-(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ)-1-ԷԹԱՆՈՒԻ 2-ՖԵՆԻԼ-4-ԲԵՆԶԱԼ-5-ՕՔՍԱԶՈՂՈՆՈՎ Օ-ԱՑԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՄՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ե. Ս. ՆԵՍՈՒՆՏ Ե Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ

Մի քանի մոդելային ռեակցիաների ուսումնասիրման միջոցով գտնված է, որ 2-(դիմեթիլամինա)-1-էթանոլի *O*-ացիլացումը 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլոնով ընթանում է ընդհանուր հիմնային կատալիզով: Պարզարանված է լուծիչի դիէլեկտրիկ թափանցիչության ազդեցությունը նշված ռեակցիայի արագության վրա:

#### CHOLINE ESTERS OF N-SUBSTITUTED AMINO ACIDS

#### IV. INVESTIGATION OF *O*-ACYLATION REACTION OF 2-(DIMETHYL-AMINO)-1-ETHANOL WITH 2-PHENYL-4-BENZAL-5-OXAZOLONE

N. S. NESSUNTS and V. O. TOPUZIAN

The study of several model reactions has shown that *O*-acylation of 2-(dimethylamino)-1-ethanol by 2-phenyl-4-benzal-5-oxazolone proceeds as general basic catalytic process.

The influence of the dielectric permeability of the solvent on the reaction rate has been elucidated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Топузян В. О., Герасимян Д. А., Эдилян А. С., Миджоян О. Л. — Хим-фарм. ж., 1986, т. 20, № 6, с. 675.
2. Пароникян Р. Г., Несунц Н. С., Топузян В. О., Миджоян О. Л. — Тезисы докладов VIII Молодежной конференции по синтетическим и природным физиологически активным соединениям. Ереван, 1986, с. 42.
3. Гринштейн Дж., Виниц М. — Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1963, с. 331.
4. Бендер М. — Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М., Мир, 1964, с. 73, 119, 127.
5. Tersey T., Zerner I. — Biochemistry, 1969, v. 8, № 5, p. 1975.
6. Зайцева М. Г., Богатов С. В., Черкасова Е. М. — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 2066.
7. Schreiber V. M., Koll A., Sobczyk L. — Bull. Acad. pol. sci. ser., sci. chim., 1978, v. 26, № 8, p. 651.
8. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М. — Водородная связь. М., Наука, 1981, с. 212.
9. Рабшюпич В. А., Хавин З. Я. — Краткий химический справочник. М., Химия, 1977.
10. Crawford M., Little W. T. — J. Chem. Soc., 1959, p. 729.
11. Гордон Л., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 459—466 (1991 г.)

УДК 547.556

### О НОВЫХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМАХ 4-ФЕНИЛАЗО-1,2-ДИОКСИБЕНЗОЛА

А. А. МАТНИШЯН и А. М. АРЗУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 28 II 1990

Обнаружено, что 4-фенилазо-1,2-диоксибензол, известный как продукт азосочетания пирокатехина с фенилдиазоний хлоридом, в твердой фазе существует в виде изомеров 4-фенилазо-1-оксидициклогекса-1,3-диен-6-она и 3-фенилазо-1-оксидициклогекса-1,3-диен-6-она (в основном в виде первого). В растворах же, в зависимости от типа растворителя, изомеры могут переходить частично или полностью в известную ранее форму 4-фенилазо-1,2-диоксибензол. Методами ИК, УФ, ПМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и на основе теоретических расчетов подтверждена структура этих изомеров.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Азопроизводные пирокатехина являются хорошими комплексообразователями для различных редкоземельных металлов и селективными адсорбентами для их извлечения. В частности, 4-фенилазо-1,2-диоксибензол нашел применение в качестве реагента для фотометри-

ческого определения циркония [1] и является исходным мономером при получении пирокатехиновой смолы, применяемой в различных композитах [2].

Оксиазосоединения отличаются большим разнообразием таутомерных форм. В работе [3] на основе квантовохимических расчетов определены  $\lambda_{\max}$  различных таутомерных форм, а экспериментально подтверждено их существование в водно-диоксидных растворах при различных рН. На основе данных ЯМР  $C^{13}$  показано, что в органических растворителях таутомерное равновесие в оксибензоле смещено в сторону азопродукта [4]. Однако структура продукта исследована недостаточно, известный из литературы [5, 3] факт перехода исходного кристаллического желтого продукта в красный в твердой фазе не объясняется существованием прототропных изомеров.

Цель нашей работы—исследование структурных переходов как в твердой фазе, так и в растворах.

Свежекристаллизованный из водного раствора продукт I, представляющий собой золотисто-желтые игольчатые кристаллы 4-фенилазо-1,2-диоксидбензола, при сушке на свету переходит в темно-красную форму. Нами обнаружено, что этот переход значительно ускоряется под действием света. По данным рентгеноструктурного анализа, при переходе от желтого продукта к красному (II) наблюдается изменение параметров кристаллической решетки. Однако резкое увеличение числа рефлексов может говорить о существовании продукта II в нескольких изомерных формах. В новой кристаллической фазе полностью отсутствуют рефлексы исходного кристалла, следовательно, в твердой фазе имеет место полный переход продукта I в II (табл. 1). Следует отметить, что при этом элементный состав их остается постоянным, а при нагревании продукт I переходит в II и фактически приведенные в литературе значения т. пл. относятся не к продукту I, а к его изомеру II.

В УФ спектрах как продукта I, так и изомера II, снятых в этаноле, ацетоне, диоксане наблюдается поглощение в области 360 нм (рис. 1), которое, согласно [6], соответствует структуре соединения I. Однако исследование УФ спектров в различных хлорсодержащих растворителях (тетрахлорэтилен, хлористый метилен,  $CCl_4$ ) выявило новую полосу поглощения в области 450 нм, вероятно, связанную с присутствием изомера II. На основе спектральных исследований нами предложены альтернативные структуры для изомерных форм (схема, II а, б). Из данных квантовохимических расчетов, проведенных по методу ППП в л-электронном приближении как с учетом водородной связи, так и без, видно, что  $\lambda_{\max}$  для обеих структур практически одинаковы и соответствуют структурам II а и II б—447, 449 нм с учетом водородной связи и 440, 439 нм без её учета (табл. 2).

Таблица 1

Данные рентгенографического анализа  
4-Фенилазо-1,2-диоксибензола и его изомеров

4-Фенилазо-1,2-диоксибензол (I)		Изомеры II, B	
межплоскостные расстояния, $d$ , Å	интенсивность, $I$ , %	межплоскостные расстояния, $d$ , Å	интенсивность, $I$ , %
6.0	19	8.58	28
5.35	61	8.66	24
4.95	27	8.29	21
4.77	21	8.04	12
4.53	13	7.27	37
4.49	13	6.44	190
4.29	15	6.52	90
3.48	100	5.55	77
3.30	38	5.00	16
2.84	22	4.92	12
		4.86	21
		4.56	10
		3.86	100
		3.61	41
		3.56	28
		3.23	47
		3.96	19
		2.71	64
		2.60	34
		2.67	23
		2.39	47
		2.28	16

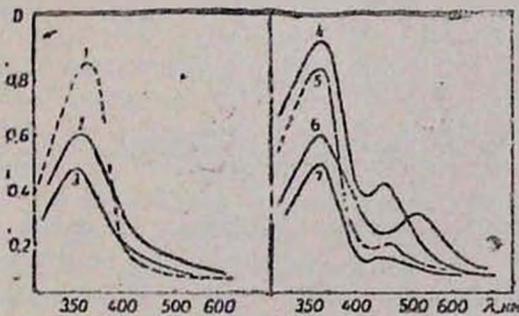


Рис. 1а. УФ спектры 4-фенилазо-1,2-диоксибензола: 1 — в дioxане, 2 — в этаноле, 3 — изомерная форма II в этаноле.

Рис. 1б. УФ спектры 4-фенилазо-1,2-диоксибензола: 4 — в тетрахлоэтилене; 5 — в  $CCl_4$ , 6 — в  $CHCl_3$ , 7 —  $CH_2Cl_2$ .

Параметры расчетов взяты из работы [7], а образование водородной связи учитывалось по модели Шигорина [8]. В случае кло-

роформа в УФ спектрах наблюдается батохромный сдвиг этой полосы поглощения на 50 мμ (рис. 16). К сожалению, попытка подобрать растворитель, в котором продукт находился бы только в форме II, не увенчалась успехом. Таким образом, в зависимости от растворителя продукт существует преимущественно или в желтой форме, или же в виде смеси изомерных форм. Подтверждением вышесказанного являются данные ПМР спектра соединения, снятого в дейтероацетоне, которые соответствуют форме I, в то время как спектр того же образца, снятый в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, представляет собой смесь резонансных линий изомерных форм (рис. 2).

Таблица 2

Параметры, использованные в квантово-химических расчетах по методу ППП

Атом	Число π-электронов	Потенциал ионизации $W$ , эВ	Одноцентровый кулоновский интеграл, эВ	Связь	Резонансный интеграл $\rho$ , эВ	Расстояние между атомами, Å
C	1	-11,16	11,13	C=C	-2,39	1,39
N	1	-14,12	12,31	N=N	-2,60	1,23
O	1	-17,71	15,23	C-N	-2,1	1,41
Ö	2	-34,00	24,00	C-OH	-2,5	1,38
				C-O	-2,6	1,23

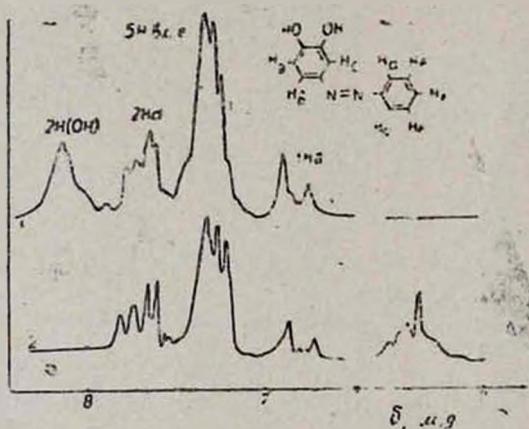
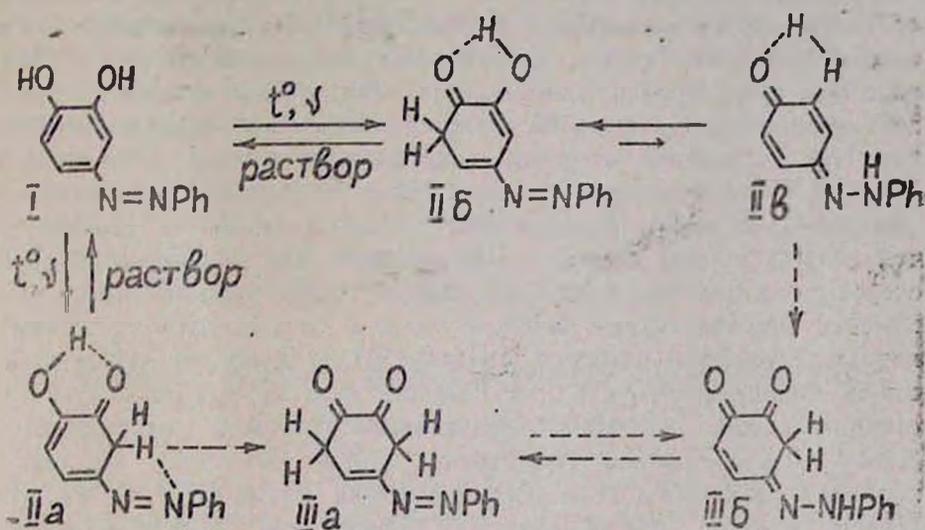


Рис. 2 ПМР спектры азобензила 1,2-д оксифенола: 1 — в дейтероацетоне, 2 — в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

В ИК спектре соединения II, снятого в твердой фазе, присутствуют полосы поглощения, характерные для замещенных ароматических колец: валентные колебания =C-H в области 3030 см<sup>-1</sup>, плоскостные колебания скелета C=C—1520, 1620 см<sup>-1</sup>, внеплоскостные деформационные колебания C-H—780, 810, 930, 970, 1175, 1225 см<sup>-1</sup>. О наличии ароматических колец свидетельствуют также данные ПМР спектров (6,9—7,7 м. д.). В ИК спектрах наблюдается поглощение в области 1370 см<sup>-1</sup>, характерное для C—O связи, что подтверждается наличием максимума в этой же области для *o*-диоксибензола, а поглощение при 1290 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям C—N связи.

Характерной особенностью спектров продукта II является наличие полос поглощений для  $\text{C}=\text{N}_2$ -группы; валентные колебания в области 2850, 2930 и деформационные при  $1430 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие  $\text{C}=\text{N}_2$ -группы подтверждается также наличием в ПМР спектре сигнала в области 2,4 ж. д. ( $\Delta\nu_{\text{N}_2} = 15 \text{ Гц}$ ) (рис. 2). В ИК спектре в области  $1590\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса поглощения аномально смещенной карбонильной группы, которая, согласно работе [9], является результатом внутримолекулярного комплексообразования 1-кето-2-оксисоединений, содержащих двойную связь в цикле. Вместо поглощения межмолекулярной водородной связи в области  $3460 \text{ см}^{-1}$ , характерной для пирокатехина, в ИК спектре проявляется широкая, очень размытая полоса поглощения в области  $2500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ , связанная с наличием внутримолекулярной водородной связи.

На основе вышеприведенных данных мы считаем, что имеет место изомеризация продукта I, приводящая к нарушению ароматичности *o*-диоксибензольного кольца с образованием фенилазосоксикиклогексадиенонов.



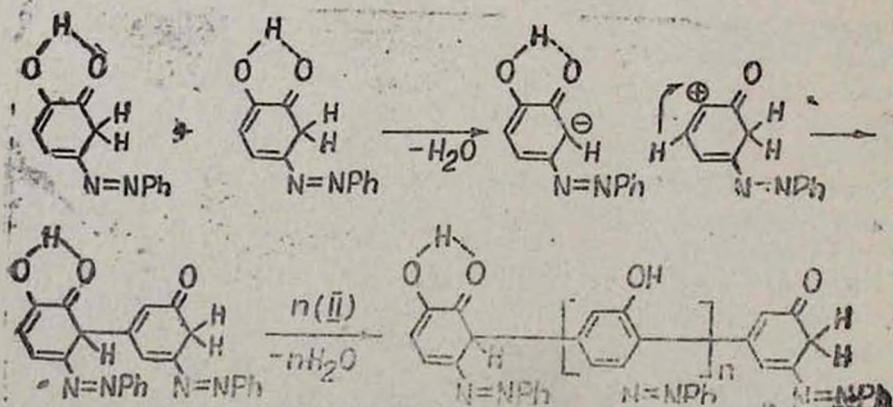
Нарушение ароматичности известно и для других оксиароматических соединений, в частности, в случае 1-нафтола имеет место кето-спольное таутомерное равновесие [10]. В *o*-диоксибензольных производных кето-форма стабилизируется внутримолекулярной водородной связью. Однако в пирокатехине кето-енольная таутомерия неизвестна. Вероятно, в продукте II кето-форма стабилизирована не только образованием внутримолекулярной водородной связи, но и эффектом сопряжения азобензольного заместителя. В среде полярного растворителя равновесие нарушается и наблюдается обратный переход продукта из формы II в I.

Красный продукт II представляет собой смесь изомерных форм IIa и IIb, отличающихся местом азобензольного заместителя, разделение которых не представляется возможным, что создает определенные трудности для структурных исследований. Более того, как было отмечено выше, не удалось подобрать растворитель, в котором

существовала бы только форма II. Поэтому ПМР спектр соединения II малоинформативен, но тем не менее можно сказать, что из двух типов  $\text{CH}_2$ -групп преобладает та, которая имеет изолированные протоны, проявляющиеся в виде синглета, что отвечает структуре IIa. Следует также отметить, что структура IIa энергетически более выгодна, чем структура IIб, т. к. длина сопряженной цепи в первом случае больше, более того, структура II стабилизирована образованием внутримолекулярной водородной связи с азо-группой. Отсутствие полос поглощения свободной хинонной группы в ИК спектрах указывает на невозможность образования продуктов дальнейшей изомеризации III а, б.

Таким образом, нами обнаружены новые таутомерные формы 4-фенилазо-1,2-диоксibenзола, соответствующие структурам: 4-фенилазо-1-оксициклогекса-1,3-диен-6-он (IIa) и 3-фенилазо-1-оксициклогекса-1,3-диен-6-он (IIб), которые стабильны в твердой фазе, а в зависимости от растворителя могут переходить частично или полностью в исходную форму—4-фенилазо-1,2-диоксибензол.

Реакция азосочетания пирокатехина с солью диазония, в отличие от многих других подобных реакций, сопровождается образованием смолообразных продуктов. Образование низкомолекулярных смолообразных продуктов до 75—80% в условиях синтеза связано с высокой активностью продукта II к дегидрополиконденсационным процессам. Нами осуществлена термическая поликонденсация соединения II при  $100^\circ$ , а также в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Структура полученных полимеров идентична структуре смолообразных продуктов реакции, о чем свидетельствует схожесть ИК спектров этих полимеров. В свою очередь, олигомерные продукты реакции также полимеризуются термически с образованием твердых черных блоков. Судя по данным характеристической вязкости ( $[\eta]=0,1 \text{ длг}$ ), полимеры имеют невысокую молекулярную массу, а вязкость олигомерных продуктов составляет всего  $0,035 \text{ длг}$ . Полученные полимеры растворимы в ДМФА, парамагнитны, концентрация ПМЦ— $10^{18} \text{ спин/г}$ . Наличие в полимере соединения II подвижного атома водорода, а также OH-группы, и факт полимеризации в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  позволяют предположить, что здесь имеет место дегидрополиконденсация по следующей схеме:



Ввиду низкой молекулярной массы доля концевых групп достаточно велика, поэтому ИК спектры малоинформативны. Исследование структур таких полимеров представляется достаточно сложной задачей.

### Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрометре «Specord» в растворителях этанол, ацетон, диоксан, тетрахлорэтилен, хлористый метилен, четыреххлористый углерод, хлороформ; концентрация  $10^{-3}$  моль/л. ИК спектры образцов получены на спектрометре «UR-20» в тонких пленках и в таблетках с КВг, ПМР спектры—на «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц с внутренним эталоном ТМС в  $D_6$ -ацетоне и  $CD_2Cl_2$ . Дифрактограммы получены на дифрактометре «ДРОН—2,0 (л. СуКА)».

ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системе гексан—этилацетат, 9:1.

4-Фенилазо-1,2-диоксибензол (I) получали по методикам, описанным в работах [2, 5, 11]. Перекристаллизацией из воды или же осаждением из ацетонового раствора водой получен не устойчивый в твердой фазе продукт I, представляющий собой золотисто-желтые игольчатые кристаллы, которые при сушке на свету постепенно (1—2 дня) переходят в темно-красный продукт, представляющий собой смесь изомеров 1- и 3-фенилазо-1-оксииндолокса-1,3-диен-6-онов (II б) с т. пл. 164°. Найдено, %: С 67,30; Н 4,85; N 13,14. Вычислено, %: С 67,28; Н 4,70; N 13,03. Изомеры II а, б можно получить также при облучении продукта I лампой (300 в) в течение 2—3 мин.

### 4-ՖԵՆԻԼԱԶՈ-1,2-ԴԻՕՔՍԻԲԵՆՉՈՒԻ ՆՈՐ ԻՉՈՄԵՐԱՅԻՆ ՉԵՎԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇԻԱՆ Ե Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆԻԱՆ

Հայտնաբերված է, որ 4-ֆենիլազո-1,2-դիօքսիբենզոլը, որը հայտնի է որպես պիրոկատեխինի ազոմիացության միացութուն ֆենիլդիազոնիում քլորիդի հեռ, պինդ ֆազում դոյութուն ունի 4-ֆենիլազո-1-օքսիցիկլոհեքսա-1,2-դիեն-6-օնի և 3-ֆենիլազո-1-օքսիցիկլոհեքսա-1,3-դիեն-6-օնի իզոմերների տեսքով (հիմնականում առաջինի): Կուծույթներում, կախված լուծիչի բնույթից, մասնակիորին կամ ամբողջովին կարող են ընդունել նախկինում հայտնի 4-ֆենիլազո-1,2-դիօքսիբենզոլի տեսքը: Իկ, ՈՒՄ կամ ՊՄՌ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով, ինչպես նաև ռենտգենատրոկտուր անալիզի և տեսական հաշվարկների հիման վրա հաստատված է այս իզոմերների կառուցվածքը:

### ABOUT NEW ISOMERIC FORMS OF 4-PHENYLAZO-1,2-DIOXYBENZENE

II. A. MATNISHIAN and A. M. ARZUMANIAN

It has been found that 4-phenylazo-1,2-dioxybenzene the product of azo combination of pyrocatechol and phenyldiazonium chloride in solid

state forms two isomers: 4-phenylazo-1-oxycyclohexa-1,3-dien-6-one and 3-phenylazo-1-oxycyclohexa-1,3-diene-6-one (mainly as the former). In solutions depending on the nature of solvent they can transform partially or completely in well known form 4-phenylazo-1,2-dioxybenzene. By IR, UV and  $^1\text{H}$  NMR X-ray analysis and on the basis of theoretical calculations the structure of the isomers has been proved.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гень Л. И., Иванов В. М., Вилкова О. М., Голубицкий Г. Б. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 6, с. 987.
2. Маткшиян А. А. — Исследование в области механизма реакций дивалентных и синтез ароматических полимеров на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1978.
3. Вилкова О. В., Гень Л. И., Иванов В. М. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 11, с. 2192.
4. Федоров Л. А., Жугов М. С., Ермилов А. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 5, с. 1185.
5. *Vel.*, 1933, v 16, p. 176.
6. Савин С. Б., Кузин Э. Л. — Электронные спектры и структура органических реагентов. М., Наука, 1974, с. 254.
7. Heinze J., Jaff H. H. — Electronegativity. J. Orbital Electronegativity of neutral atoms, 1971.
8. Шигорин Д. Н. — Водородная связь, М., Наука, 1964, с. 195.
9. Cordg J. — J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 516.
10. Химия синтетических кристаллов/под ред. Венкатарамана К.—Л., Химия, 1974, т. 3, с. 1786.
11. Кузнецов В. И. — Сборник статей по общей химии. М.—Л., Изд. АН СССР, 1953, т. 2, с. 1378.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 466—472 (1991 г.)*

УДК 678.13+547.538.141+547.724

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-НИТРОФУРФУРОЛА С $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1989

Исследована реакция 5-нитрофурфурола с  $\alpha$ -метилстиролом при  $-25, 0$  и  $25^\circ$  в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора.

Установлено, что нет сильного влияния температуры на состав продукта реакции. Доказано, что при избытке 5-нитрофурфурола, в основном, получают продукты реакции Принса: 2,4-ди(5'-нитро-2'-фурил)-6-метил-6-фенил-1,3-диоксан и 2,4-диметил-2,4-дифенил-6-(5'-нитро-2'-фурил)тетрагидропирив.

Табл. 1, библиограф. ссылки 12.

При катионной сополимеризации со стирилом при  $20-70^\circ$  фурфурол реагирует как альдегидной группой, так и фурановым кольцом, с образованием черного и, в основном, нерастворимого полимера [1].

При катионной сополимеризации с виниловыми мономерами (*п*-толилвиниловый эфир, 2,3-дигидропиран, дивиниловый эфир) фурфурол при комнатной температуре реагирует как альдегидной группой, так и фурановым кольцом, с образованием сополимера со сложной структурой, а при  $-78^{\circ}$  — только альдегидной группой, образуя кристаллические и хорошо растворимые сополимеры [2].

Нами была исследована возможность увеличения стабильности фуранового кольца при катионной сополимеризации со стиролом при комнатной и умеренно низких температурах замещением водорода фуранового кольца электроноакцепторной нитрогруппой [3].

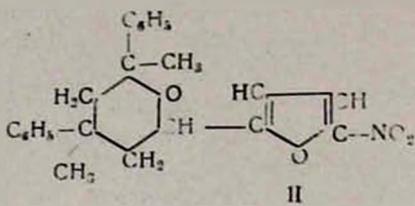
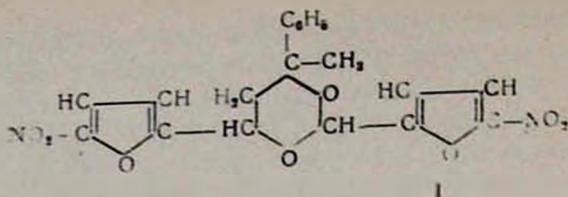
Исследованием сополимеризации 5-нитрофурфурола со стиролом при 25, 0,  $-25^{\circ}$  и хлорбензоле в присутствии эфирата трехфтористого бора установлено, что: а) 5-нитрофурфурол реагирует альдегидной группой; б) содержание 5-нитрофурфурола в сополимере уменьшается с повышением температуры и при изменении состава исходной смеси в широких пределах оно остается ниже эквимолярного количества. Полученные данные количественно объяснены протеканием в стадии роста цепи нуклеофильного замещения концевых единиц 5-нитрофурфуроловых активных центров нитрогруппой 5-нитрофурфурола [3].

С целью проверки правильности этого механизма нами исследована катионная сополимеризация 5-нитрофурфурола (5-нф,  $M_2$ ) с  $\alpha$ -метилстиролом, в случае которого вероятность протекания реакции нуклеофильного бимолекулярного замещения весьма мала. Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси и температуры при сополимеризации в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) в хлорбензоле при  $-25, 0$  и  $25^{\circ}$  (табл. 1). Полученные данные показывают, что, как и при сополимеризации *m*-нитробензальдегида с  $\alpha$ -метилстиролом [4], не наблюдается сильного влияния температуры на состав сополимера.

Однако определение молекулярных масс полученных соединений показало, что они очень низкие. Если в случае сополимеризации 5-нф со стиролом среднечисловая молекулярная масса ( $\bar{M}_n$ ) составила  $7 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$ , то в данном случае — при содержании в исходной смеси 90 мол.%, а в полученном продукте 63 мол.% 5-нф величина  $\bar{M}_n$ , определенная методом эбулиоскопии, составляет 485.

Два образца продукта реакции, полученные при  $0^{\circ}$  из исходной смеси, с содержанием 80 и 67 мол.% 5-нф подвергнуты фракционированию. Каждый образец разделен на пять фракций. Все фракции в пределах ошибки анализа азота по составу одинаковы.

Фракции 2 и 3 продукта реакции, полученного из исходной смеси с содержанием 80 мол.% 5-нф, подвергнуты масс-спектрометрическому анализу. Согласно этим данным, эти фракции состоят из двух компонентов с молекулярной массой 400 и 377. Молекулярная масса 400 соответствует 2,4-ди(5'-нитро-2'-фурил)-6-метил-6-фенил-1,3-диоксану (I), а 377 соответствует 2,4-диметил-2,4-дифенил-6-(5'-нитро-2'-фурил)-тетрагидропирану (II).



Согласно этим данным, в случае взаимодействия 5-нф с  $\alpha$ -метилстиролом в основном протекает реакция Припса [5], а не сополимеризация, но в данном случае, кроме производного диоксана, образуется замещенный тетрагидропиран. Образование смеси этих соединений подтверждается данными ИК, ПМР [6] и масс-спектрологии.

Таблица

Реакция 5-нф с  $\alpha$ -метилстиролом в хлорбензоле (1 м.л.)  
под действием ЭФВ (0,5 мол. %)

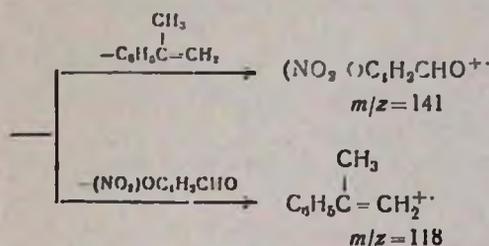
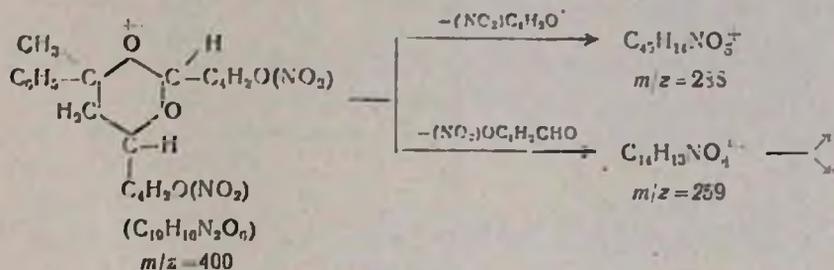
Кол-во молей 5-нф в исх. смеси · 10 <sup>2</sup>	Мол. доля 5-нф в исх. смеси (M <sub>2</sub> )	Температура реакции, °С	Выход продукта реакции		% N в продукте реакции		Мол. доля 5-нф в продукте реакции (m <sub>2</sub> )	[ $\eta$ ] 0,1% в бензоле при 25°
			г	%	г	%		
0,18	0,133	0	0,62	31	1,11	1,12	0,10	—
0,35	0,28	0	0,52	33	1,32	1,30	0,12	0,031
0,47	0,33	0	0,10	6,5	2,6	3,38	0,27	—
0,74	0,63	0	1,33	21	4,78	4,88	0,44	—
0,87	0,741	0	0,41	27	5,91	5,81	0,55	0,130
0,18	0,14	-25	1,01	65	0,95	0,87	0,08	—
0,31	0,25	-25	0,93	60	2,34	1,90	0,15	0,040
0,47	0,39	-25	1,74	48	3,11	2,6	0,27	—
0,73	0,63	-25	0,45	29	4,8	4,16	0,40	—
0,87	0,78	-25	0,07	4,6	5,40	—	0,50	—
0,80	0,70	+25	1,80	53,3	6,05	6,15	0,57	—
1,007	0,90	+25	0,33	21,3	6,6	6,8	0,63	—

В ПМР спектрах соединений, содержащих 63 и 41 мол. % 5 нф, в CDCl<sub>3</sub> имеется сдвиг ( $\delta$ , м. д.) протонов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 6,8–7,6 (м); C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>(<sup>Н</sup>) (NO<sub>2</sub>) 6,5 (д); 6,75 (д); J=3,8 Гц, 6,2 (с); ОСО 5,7 (с); ОС-CH<sub>2</sub> 4,7–5,5 (м); CH<sub>2</sub> 2,0–3,7 неразрешенный мультиплет; CH<sub>3</sub> 0,6 (с); 1,0 (с), 1,2 (с); 1,6 (с); 1,8 (с).

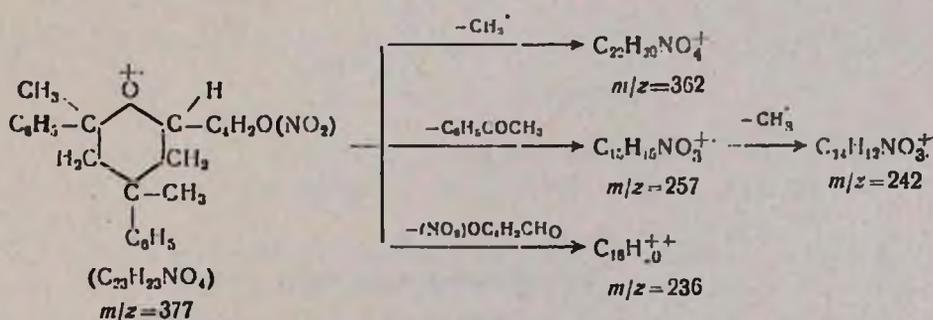
В веществе, содержащем 5-нф по анализу азота 63 мол.%, а по данным интенсивности поглощений протонов 57 мол.%, согласно интенсивности сдвигов протонов 5,7 м. д. и 4,70—5 м. д., содержание соединения I составляет 70 мол.%. В веществе, содержащем 5-нф по анализу азота 41 мол.%, а по ПМР 44 мол.%, содержится соединение 1,28 мол.%

В ИК спектрах имеются поглощения C—H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> при 3020, CH C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>—при 3200, ароматического кольца—при 1580—1600, 1450—1500, 820, 975, NO<sub>2</sub>—при 1355 и 1530, C—O—C—при 1020 и 1120, алифатической C—H—при 2850—2950, 1455, 1380 см<sup>-1</sup> [6].

В случае соединения I фрагментация, вероятно, протекает первоначально следующим образом [7].

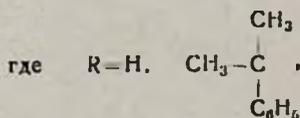
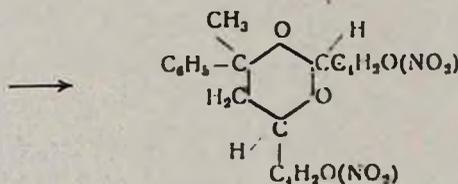
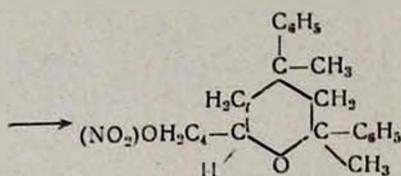
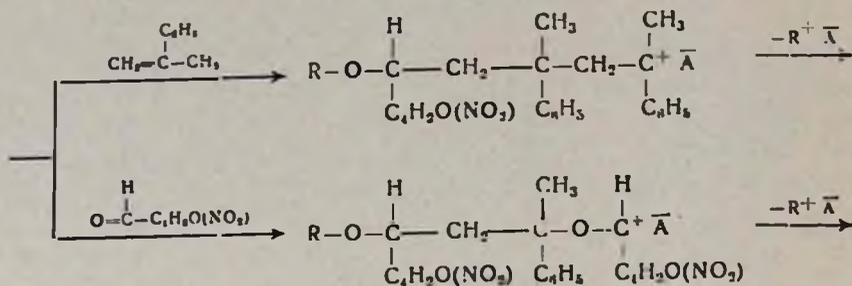
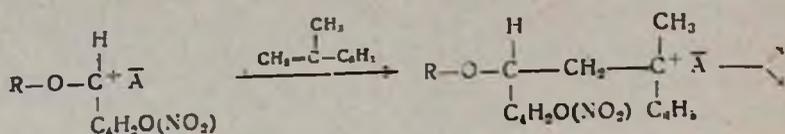
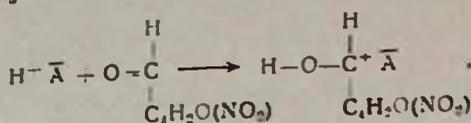
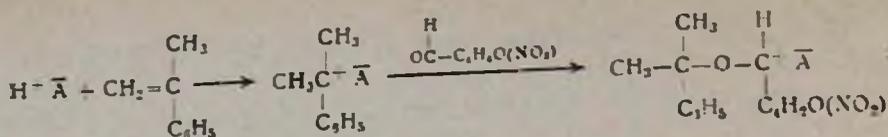


Распад соединения II, вероятно, протекает так:



Образование соединений I и II, вероятно, протекает по нижеприведенной схеме.

Конформация полученных соединений способствует протеканию реакции Принса, поскольку в случае сополимеризации 5-нф со стиролом в основном протекает реакция сополимеризации.



### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Метилстирол синтезирован из диметилфенилкарбинола [8] перегонкой под вакуумом в присутствии малых количеств иода [9]. Сырой  $\alpha$ -метилстирол, кипящий при 62—64°/15 мм, несколько раз промыт дистиллированной водой, высушен сначала безводным хлористым кальцием, затем обезвоженным при 160°/15 мм сульфатом кальция и несколько раз подвергнут в атмосфере азота фракционной перегонке (т. кип. 64°/15 мм).

5-Нитрофуфол получен по [10] и очищен двукратной перегонкой под вакуумом в атмосфере азота (т. кип. 127—128°/5 мм).

Очистка хлорбензола проведена по методу Мак-Алпина и Смайса [2].

Реакция 5-нф с  $\alpha$ -метилстиролом проведена в ампулах в атмосфере азота. При температуре реакции к исходной смеси добавлен хлорбензольный раствор ЭФБ (0,5 мол. % на сумму количества молей мономеров). Реакция остановлена добавлением этанольного раствора аммиака (5 моля аммиака на 1 моль ЭФБ). Продукты реакции переосаждаются дважды из ацетона водным этанолом (66,7 об. %) и высушены в вакуум сушильном шкафу при 50°/5 мм.

Фракционирование продукта реакции проведено при комнатной температуре методом дробного осаждения из раствора ацетона водным этанолом (66,7 об. %). Составы полученных продуктов рассчитаны по содержанию азота, определенному по методу Дюма.

ИМР спектр снят на приборе «Hitachi Perkin», Elmer 60 МГц в дейтерированном хлороформе, эталон—ТМС. Молекулярные массы определены методом эбулиоскопии в ацетоне. Масс-спектры сняты на спектрометре «МХ-1320».

## 5-ՆԻՏՐՈՅՈՒՐՅՈՒՐՈՒԼԻ ԵՎ $\alpha$ -ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒԼԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Է. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ Ե Ռ. Մ. ԲԵԿԻՆՅԱՆ

Հետազոտվել է 5-նիտրոֆուրֆուրոլի և  $\alpha$ -մեթիլստիրոլի փոխազդեցությունը —25, 0 և 25°С-ում, քլորբենզոլում, բորի ֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ:

Կտնված է, որ ռեակցիայի վերջնանյութի բաղադրությունը վրա չկա շերտաստիճանի ուժեղ ազդեցություն և 5-նիտրոֆուրֆուրոլի գերակշռության դեպքում հիմնականում ստացվում են Պրինսի ռեակցիայի արգասիքներ՝ 2,4-դի (5'-նիտրո-2'-ֆուրիլ)-6-մեթիլ-6-ֆենիլ-1,3-դիօքսան և 2,4-դիմեթիլ-2,4-դիֆենիլ-6-(5'-նիտրո-2'-ֆուրիլ) տետրահիդրոպիրան:

## THE REACTION OF 5-NITROFUROFUROL WITH $\alpha$ -METHYLSTYRENE

A. H. DURGANYAN and R. M. BEGINIAN

The reaction of 5-nitrofurufurol with  $\alpha$ -methylstyrene under the action of  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in chlorobenzene solutions at —25, 0 and 25°C has been studied.

An absence of strong influence of temperature changes on the composition of the products has been found. It has been shown that in the case of 5-nitrofurufurol's excess the products of Prins' reaction: 2,4-di (5'-nitro 2'-furyl)-6-methyl-6-phenyl-1,3-dioxane and 2,4-dimethyl-2,4-diphenyl 6-(5'-nitro-2'-furyl)-tetrahydropyran are mainly formed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н., Киракосян Э. А., Саркисян Г. С. — ВМС, 1968, т. А10, № 2, с. 303.

2. *Kapitake T., Yamaguchi K., Aso Ch.* — *Makromolek. Chem.*, 1973, v. 172, p. 65.
3. *Дургарян А. А., Бегикян Р. М.* — *Арм. хим. ж.*, 1984, т. 37, № 9, с. 572.
4. *Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н., Григорян А. С.* — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 8, с. 509.
5. *В. И. Исмаилянц Т. Г., Хаимова, В. Р., Меликян, С. В., Покровская* — *Усп. хим.*, 1968, т. 37, вып. 1, с. 61.
6. *Arundale E., Mideski L. A.* — *Ameg. Chem. Soc.*, 1952, v. 5, № 3, p. 505.
7. *Бранд Дж., Эддингтон Г.* — *Применение спектроскопии в органической химии*. М., Мир, 1967, с. 127.
8. *Вольфсон Н. С., Заикин В. Г., Микан А. И.* — *Масс-спектрометрия органических соединений*. М., Химия, 1986, с. 88.
9. *Практишников Н. Д.* — *Практикум по органической химии*. М., Гос. хим. издат., 1956, с. 170.
10. *Юрьев Ю. К.* — *Практические работы по органической химии*. Изд. МГУ, вып. I и II, 1961, с. 251.
11. *Гинзбург О. Ф., Петров А. А.* — *Лабораторные работы по органической химии*. М., Высшая школа, 3-е изд. 1974, с. 94.
12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э.* — *Органические растворители*. М., ИЛ, 1958, с. 387.

*Армянский химический журнал*, т. 44, № 7—8, стр. 472—476 (1991 г.)

УДК 541.64+615.33

## САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНОЙ САМОКЛЕЮЩЕЙСЯ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЛИНКОМИЦИН

А. В. ГАЗАРЯН, О. П. СОЦКИЙ, К. М. КОЧАРЯН, Г. А. ОВЕЯН,  
Л. В. СУКИАСЯН, Ф. А. САРКИСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Ш. А. КАЗАРЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

Поступило 28 II 1991

Разработана технология получения двухслойной самоклеющейся пленки, содержащей линкомицин в количестве 51,2—56,2  $\text{мкг/см}^2$ . Изучение динамики выхода линкомицина в дистиллированную воду показало, что основная часть линкомицина мигрирует в воду в течение первых трех суток инкубации. Выделившееся количество линкомицина не превышает терапевтическую дозу. Установлено, что водные вытяжки из пленок не обладают гемолитическим действием.

Пленки обладают удовлетворительными санитарно-химическими свойствами и могут найти применение в практической медицине.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее нами была разработана технология получения двухслойной самоклеющейся пленки, включающей гидрофобный и гидрофильный слои, которые при контакте с влажной поверхностью живой ткани приклеиваются к поврежденным участкам органов [1]. Состав гидрофильного слоя пленки позволяет в зависимости от цели включать ряд лекарственных веществ. Последние, ковалентно или адсорбционно связываясь с полимерной матрицей гидрофильного слоя, медленно мигрируют в окружающую среду, создают высокий местный терапевтический уровень лекарственного вещества [2].

Начиная с 1978 г. эта пленка под названием «Диплен» без наличия в ней лекарственных веществ успешно применялась в клиниче-

ской практике: в хирургии, проктологии, офтальмологии, гинекологии, стоматологии, нейрохирургии. При употреблении на покровах тела и видимых слизистых «Диплен» играет роль повязочного материала. Клинический опыт свидетельствует о перспективности применения данной пленки, в частности, в экстремальных условиях, при массовом поражении населения, что имело место при землетрясении в Армении [3]. Естественно, введение в состав пленки лекарственных веществ расширяет границы ее применения для нужд практической медицины.

Настоящая работа посвящена санитарно-химическому исследованию пленки «Диплен», содержащей линкомицин, с целью изучения возможности ее применения в медицине.

### Методика и результаты эксперимента

Эксперименты проводились на пленках типа «Диплен», содержащих в качестве лекарственного средства линкомицин. Пленки готовились следующим образом.

*Исходные материалы.* 1. *Пластификаторы для гидрофильного слоя.* Применялись полиэтиленгликоли различных молекулярных весов по МРТУ 42 № 3179—63 и № 3175—63, а также образцы фирмы «Schuchardt München» (ФРГ). Перед употреблением образцы освобождались от легколетучих компонентов выдерживанием в вакууме при 2 мм ост рт ст при 45° в течение 2 ч. 2. *Пластификаторы для гидрофильного слоя.* Твины 20, 40, 60 и 80 применялись по МРТУ 42 № 3307-63, а также импортные образцы фирмы «Fegak Berlin» (ФРГ). Во всех образцах рН колебался от 6 до 8, содержание кислот было не более 1%, тяжелые металлы отсутствовали или их содержание составляло не более 0,001%. 3. *Полимеры:* а) для гидрофобного слоя применяли гомополимер 2-оксизтилметакрилата с N-винилпирролидоном и винилацетатом. Препараты очищались двукратным осаждением водой из спиртовых растворов и высушивались в вакууме; б) для гидрофильного слоя применяли частично омыленный поливинилацетат (ПВА), содержащий от 15 до 20% неомыленных ацетатных групп, после двукратного переосаждения водой из растворов этилового спирта. 4. *Методика приготовления пленок.* Гидрофобную основу (подложка пленки) отливали из спиртового раствора смеси полимера и пластификатора, взятых в соотношении 10:1 (вес. час.) на силиконизированной поверхности стекла или металла. После высыхания в течение 3—4 ч при комнатной температуре (20—22°) образовывался тонкий прозрачный равномерно распределенный гидрофобный слой пленки; затем на высохшую поверхность гидрофобного слоя наносился водный раствор частично омыленного ПВА и пластификатора (10:1), содержащий в своем составе необходимое количество антибиотика (линкомицин). После 24-часового высушивания при комнатной температуре двухслойная пленка легко отделялась от поверхности. Полученные пленки упаковывались в мешочки из полиэтилена низкой плотности, широко употребляемого в пищевой

промышленности для упаковки продуктов питания, герметично сваривались и стерилизовались облучением из источника  $Co^{60}$  на воздухе дозой 2,5 *Мрад* и хранились в таком виде до употребления.

Пригодность полученных двухслойных, содержащих линкомицин, пленок для применения в медицине определялась путем оценки их соответствия нормам и требованиям, предъявляемым к полимерам, предназначенным для применения в медицине [4]. Согласно этим нормам, образцы подвергали обработке водой и 4% раствором уксусной кислоты, погружая их в жидкость с температурой 60° на 30 мин, и определяли содержание фенола, формальдегида, тяжелых металлов, расход перманганата калия, остаток после испарения раствора (для водонерастворимых полимеров). Данные этих исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Санитарно-гигиеническая характеристика пленок, содержащих линкомицин

С бъект. температура время	Среда	С определяемое вещество или показатель	Требование стандарта (частей на миллион)
Пленка 8×8 см 60°С 30 мин	вода	фенол	отсутствие (допустимый предел — 40)
	вода	формальдегид	отсутствие (допустимый предел — 4)
	4% $CH_3COOH$	тяжелые металлы (Pb и др.)	отсутствие (допустимый предел — 1)
		расход $KMnO_4$	2—26 (допустимый предел — 10)
вода	остаток после испарения	50—150 (допустимый предел — 30)	

Как видно из данных табл. 1, полученные пленки удовлетворяют требованиям стандарта. Показатели остатка после растворения и расхода  $KMnO_4$  завышены, т. к. пленки частично растворимы за счет гидросфильного слоя в воде, а нормы установлены для водонерастворимых материалов.

На следующем этапе наших исследований мы поставили перед собой задачу определить содержание линкомицина в пленках, динамику миграции данного антибиотика из пленок в окружающую среду. В качестве модельной среды использовали дистиллированную воду [5]. Изучаемый образец пленки заливали водой при соотношении поверхности материала к объему жидкости, равном 1  $см^2$ : 1  $см^3$ , и выдерживали при 25° в течение 3 сут при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. По истечении этого времени водную вытяжку сливали и анализировали на содержание в ней линкомицина, затем тот же образец пленки заливали новой порцией воды и через 7 сут от начала эксперимента в водной вытяжке определяли количество линкомицина колориметрическим методом. Аналогичным образом анализировали вытяжки, взятые на 21 и 30 сутки. В те же сроки исследовались вытяжки из пленок, полученные без смены контактирующей жидкости. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Динамика выделения линкомицина  
из двухслойной пленки „Диплен“  
в дистиллированную воду

Время, сут	Изменение концентрации линкомицина в инкубационной среде, мг	
	со сменой жидкости	без смены жидкости
8	20,5 ± 3,2 (10)	22,47 ± 2,5 (10)*
7	1,55 ± 0,35 (10)	10,63 ± 3,3 (10)
21	следы	10,57 ± 2,8 (10)
30	0	1,98 ± 0,8 (10)

Примечание: взятые для анализа образцы пленки имели площадь 400 см<sup>2</sup>,  
объем дистиллированной воды—40) см<sup>3</sup>. х — число исследованных образцов пленки.

Анализ выделения линкомицина в воду в условиях эксперимента, близких к условиям эксплуатации, т. е. со сменой контактирующей жидкости, показал, что основная масса линкомицина мигрирует в воду в течение первых 3 сут (92,9%); на 7 сут определялось лишь 7,03% линкомицина в водной вытяжке; на 21 и 30 сут антибиотик практически не выявлялся. Концентрация водных растворов линкомицина, как видно из той же таблицы, выдержанных в тех же условиях, но без смены контактирующей жидкости, изменяется значительно, что указывает на их малую стабильность в данных условиях.

Количественное определение линкомицина в водных вытяжках (табл. 2) позволило установить количество линкомицина, приходящееся на 1 см<sup>2</sup> площади пленок: оно колебалось в пределах 51,2—56,2 мкг/см<sup>2</sup>.

С точки зрения санитарно-гигиенической оценки полученных пленок определенный интерес представляло изучение токсикологических свойств водных вытяжек. С этой целью нами исследовалась гемолитическая активность водных вытяжек, полученных из двухслойных пленок, содержащих линкомицин. Как показали исследования, вытяжки, полученные путем настаивания в дистиллированной воде при 70° в термостате в течение 3 сут, гемолитическим действием не обладают. Процент гемолиза не превышал 0,5—0,8% (допустимый предел—2%), что свидетельствует о малой токсичности веществ, мигрирующих из пленки в модельную среду.

Таким образом, двухслойные самоклеющиеся пленки, полученные по разработанной нами технологии и содержащие в качестве лекарственного средства линкомицин, имеют удовлетворительные санитарно-химические свойства и могут найти применение в практической медицине.

ԼԻՆԿՈՄԻՑԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՐԿՇԵՐՏ ԻՆՔՆԱՍՈՍՆՁՎՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑԻՆ  
ՔՈՂԱՆՔԻ ՍԱՆԻՏԱՐԱՒԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Օ. Պ. ՍՈՏՅԻ, Կ. Մ. ԿՈՇԱՐԻԱՆ, Գ. Ա. ՀՈՎԵՅԱՆ, Լ. Վ. ՍԱՐԻՍԻԱՆ,  
Յ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Դ. Ա. ՎՈՒՆԱԿՅԱՆ և Շ. Հ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ

Մշակված է 51—56 մկգ/մմ<sup>2</sup> լինկոմիցին պարունակող երկշերտ ինքնա-  
սոսնձվող թաղանթի ստացման տեխնոլոգիա: Լինկոմիցինի անջատման դի-  
նամիկայի հետազոտությունը ցույց է տալիս, որ թաղանթի պարունակության  
մեջ մտնող պրեպարատի հիմնական զանգվածը ազատվում է ինկուբացիայի  
առաջին երեք օրերի ընթացքում 25° պայմաններում: Հաստատված է, որ թա-  
ղանթի ջրային մզվածքները չեն պարունակում թունավոր նյութեր՝ ֆենոլ,  
ֆենոլֆորմալդեհիդ, ծանր մետաղներ և օժտված չեն հեմոլիտիկ հատկու-  
թյամբ: Թաղանթներն ունեն բավարար սանիտարա-քիմիական հատկու-  
թյուններ և կրող են երաշխավորվել բժշկական պրակտիկայում օգտագործելու հա-  
մար:

SANITARY AND CHEMICAL INVESTIGATION OF BILAYER  
SELF-STICKY POLYMER FILM CONTAINING LYNCOMICYNUM

A. V. GHASARIAN, O. P. SOTSKY, K. M. KOCHARIAN, G. A. HOVEYAN,  
L. V. SUKIASIAN, F. A. SARKISSIAN, G. A. CHUKHAIAN  
and Sh. H. GHAZARIAN

The technology for producing of bilayer self-sticky polymer film has been developed. The film includes 51—56 Mg/CH<sub>2</sub>O/ lincomicynum. The rate of the release of lincomicynum into distilled water has shown that the bulk of the drug releases for 3 days of incubation period at 25°C. It has been found that water extract of the films does not include toxic compounds, phenol, formaldehyde, heavy metals. This extract does not provoke any hemolytical effect. The films have good sanitary and chemical features and could be recommended for use in practical medicine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 722214 (1979), СССР/Геворкян И. Х., Чухаджян Г. А.—Бюлл. изобр., 1980, № 10.
2. Лившиц В. С., Курганов В. И.—Хим-фарм. ж., 1990, т. 24, № 2, с. 150.
3. Чухаджян Г. А., Газарян А. В., Соцкий О. П., Саркисян Ф. А., Жамакочян Г. К., Арутюнян Л. Р.—Тезисы докладов международного симпозиума «Медицинские аспекты последствий землетрясений в Армении», Ереван, 1990, с. 60.
4. Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения. М., 1987, с. 18.
5. Бойкова З. К., Петрови Л. И., Богомоловый В. А.—Хим.-фарм. ж., 1989, т. 23, с. 979.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИЗОНИТРИЛЬНЫЙ  
КОМПЛЕКС ВОДЫ

Т. С. КУРТИКЯН и А. В. ГАСПАРЯН

Армянский филиал ИПО ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 28 VI 1990

Близость электронного строения окиси углерода и изонитрильных соединений особенно ярко проявляется при образовании ими координационных соединений, примером которых могут служить обнаруженные в низкотемпературной матрице изоструктурные карбонильные и изонитрильные комплексы промежуточного стехиометрического состава  $NiL_{1-4}$  ( $L=CO$  [1],  $CH_3NC$  [2]). В настоящей работе приводится еще одно свидетельство близости химических свойств окиси углерода и соединений, содержащих изонитрильную группу, проявляющееся в образовании ими при низких температурах комплексов с водой. Существование такого комплекса с  $CO$  было показано измерениями ИК спектров системы  $CO/H_2O$ , изолированной в матрице  $Ag$  при 20 К [3]. Комплексообразование сопровождалось высокочастотным сдвигом частоты валентных колебаний  $\nu_{CO}$  на  $10\text{ см}^{-1}$ . Сведения о поведении  $\nu_{OH}$   $H_2O$  при этом не приводятся, а результаты интерпретируются в терминах диполь-дипольного взаимодействия между комплексующимися молекулами.

При получении ИК спектра метилизонитрила— $CH_3NC$ , осажденного на подложку из  $KBr$ , охлаждаемую жидким азотом и расположенную внутри вакуумного криостата, было замечено, что при наличии в системе натекающей небольшой течи в области  $\nu_{NC}$  наряду с полосами  $\nu_{N^+C}$  при  $2131\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{NC}$  при  $2167\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре проявляется еще одна полоса при  $2189\text{ см}^{-1}$ . В предположении, что ее появление может быть связано с попаданием на подложку атмосферной влаги, был поставлен прямой эксперимент с одновременным осаждением на подложку двух компонентов  $CH_3NC$  и  $H_2O$  в примерном соотношении 50:1. Таким образом, были подобраны условия, при которых можно было ожидать изолирования молекул  $H_2O$  в матрице  $CH_3NC$ , достаточно жесткой при 80 К.

В результате был получен образец, ИК спектр которого (рис. а) воспроизводил изменения, наблюдавшиеся при падении вакуума в системе. Нагрев конденсата до 180 К приводит к исчезновению полосы при  $2189\text{ см}^{-1}$  (рис. б), наблюдаются изменения спектра и в области валентных колебаний  $\nu_{OH}$   $H_2O$ . Повторное охлаждение образца до 80 К не приводит к воспроизведению спектра, приведенного на рис. а. Таким образом, процессы, протекающие в матрице при повышении температуры, не носят обратимого характера.

Полученные результаты следует интерпретировать следующим образом. При изолировании в матрице  $\text{CH}_3\text{NC}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  вступают во взаимодействие с молекулами  $\text{CH}_3\text{NC}$  с образованием комплексов, что сопровождается повышенном частоты  $\nu_{\text{NC}}$  на  $22 \text{ см}^{-1}$ . Рост температуры способствует, с одной стороны, разрыву слабого комплекса  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{CH}_3\text{NC}$ , а с другой, вследствие понижения жесткости матрицы, — росту скорости диффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и их агрегации путем образования сильных водородных связей. Последующее понижение температуры, очевидно, не может привести к разрушению образовавшихся в  $\text{CH}_3\text{NC}$  кластеров  $\text{H}_2\text{O}$ , характеризующихся широкой полосой  $\nu(\text{OH})$  с максимумом при  $3250 \text{ см}^{-1}$ , и, таким образом, наблюдаемые при повышении температуры изменения не могут носить обратимого характера.

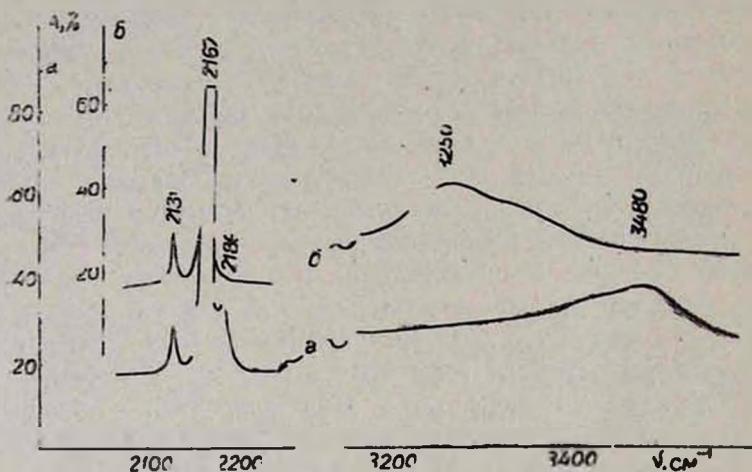


Рис. ИК спектр соконденсата  $\text{CH}_3\text{NC}:\text{H}_2\text{O} = 50:1$  в области  $\nu_{\text{NC}}$  и  $\nu_{\text{OH}}$ :  
а.  $T = 80 \text{ K}$ , б.  $T = 180 \text{ K}$ .

Поведение полосы  $\nu_{\text{OH}}$   $\text{H}_2\text{O}$  при нагреве (рис. б) и значение частоты  $\nu_{\text{OH}}$  ( $3480 \text{ см}^{-1}$ ) в исходном спектре (рис. а) дают также основания полагать, что комплекс изонитрила с водой носит характер водородной связи, поскольку  $\nu_{\text{OH}}$  свободной воды, согласно измерениям в газовой фазе, выше  $3600 \text{ см}^{-1}$  [4].

Из изложенного следует, что образование комплекса  $\text{CH}_3\text{NC}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается ростом  $\nu_{\text{NC}}$  и понижением  $\nu_{\text{OH}}$ . Если последний факт тривиален, то рост частоты колебания протоноакцепторной группы при вступлении в водородную связь — случай нетипичный и обусловлен специфичностью строения изонитрильной группы. Такой рост, в первую очередь, связан с повышением триплетного характера связи  $\text{N}=\text{C}$  вследствие понижения разделения зарядов  $\text{CH}_3-\text{N}^{\oplus}=\text{C}^{\ominus}$ .  
 $\text{H}-\text{O}-\text{H} \leftrightarrow \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3-\text{N}^{\ominus}=\text{C}-\text{H} \dots \text{O}-\text{H}$ . Кинематические эффекты, способные вызвать рост  $\nu_{\text{NC}}$  [5] и особенно ярко проявляемые в изонитрильных комплексах переходных металлов в высоких степенях окис-

ления [6], в данном случае, вследствие малой массы протона, должны быть пренебрежимо малы. Отметим здесь, что рост  $\nu_{\text{NC}}$ , достигающий до  $10 \text{ см}^{-1}$ , наблюдался также при измерении ИК спектров изонитрилов в растворителях, способных к образованию водородной связи [7].

Как уже отмечалось выше, образование комплекса CO с  $\text{H}_2\text{O}$  также сопровождается высокочастотным сдвигом  $\nu_{\text{CO}}$  на  $10 \text{ см}^{-1}$  [3]. Большая величина сдвига в нашем случае ( $\Delta\nu_{\text{NC}} = 22 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлена, на наш взгляд, более сильными электронодонорными свойствами изонитрильного лиганда. Это следует из различия в энергиях высших занятых молекулярных орбиталей этих лигандов, которые содержат неподеленные пары электронов, располагающиеся преимущественно на атомах углерода. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, энергии этих орбиталей равны 11,24 и 14,01 эВ для  $\text{CH}_3\text{NC}$  и CO, соответственно [8, 9].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. DeKock N. L. — *Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, № 6, p. 1205.
2. Куртиян Т. С., Алексаян В. Т. — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, № 7, с. 1526.
3. Dubost H., Aboua-Marguin L. — *Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 17, № 2, p. 209.
4. Иикамото К. — *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М., Мир, 1966, с. 119.
5. Brown T. C., Kubota M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, № 21, p. 4175.
6. Куртиян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А. — *ЖПС*, 1990, т. 52, № 1, с. 106.
7. Gillis R. G., Occolowits J. L. — *Spectrochim. Acta*, 1963, v. 19, № 7, p. 83.
8. Lake R. F., Tomson H. W. — *Spectrochim. Acta*, 1971, v. 27A, № 6, p. 783.
9. Краинов К. С. — *Молекулы и химическая связь*. М., 1977, с. 277.

*Армянский химический журнал*, т. 44, № 7—8, стр. 479—481 (1991 г.)

УДК 547.79

## НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ 1-АМИНО-1,3,4-ТРИАЗОЛА

Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

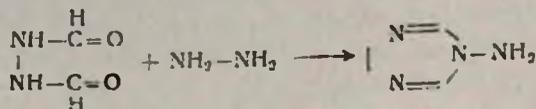
Поступило 8 IV 1991

Наряду с методами получения 1-амино-1,3,4-триазола из производных муравьиной кислоты [1] известны также способы, основанные на непосредственном взаимодействии муравьиной кислоты и гидразингидрата в отсутствие катализаторов [2, 3]. Поскольку в последнем случае требуется нагревание до  $200^\circ$ , а уже при  $205^\circ$  происходит бурное экзотермическое разложение некоторых компонент реакционной смеси, сопровождающееся полимеризационными процессами, выход конечного продукта резко падает.

Применение же в качестве дегидратирующих катализаторов минеральных кислот требует их значительных количеств, что приводит к загрязнению 1-амино-1,3,4-триазола [3].

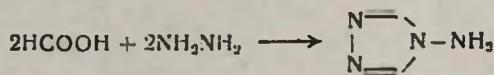
Целью настоящего исследования было создание эффективного и в то же время безопасного метода синтеза чистого аминотриазола путем подбора соответствующего катализатора.

В ходе работы нам удалось показать, что реакция диформилгидразина и 99% гидразингидрата в присутствии кислотного катализатора—ионообменной смолы КУ-2 (Н-форма)—происходит уже при 140—150°, т. е. значительно ниже «критической» температуры. Выход конечного продукта достигает при этом 94%.



Указанные преимущества при получении 1-амино-1,3,4-триазола из диформилгидразина явились основой для исследования реакции получения аминотриазола непосредственно из муравьиной кислоты и гидразингидрата.

Необходимо отметить, что применение КУ-2 исключает процесс образования побочных продуктов, что характерно для минеральных кислот (соли аминов). Кроме того, реакция завершается при более низкой температуре (140—150° по сравнению с некаталитическим способом и в присутствии фосфорной кислоты. Поскольку при этой температуре не происходит полимеризация, обеспечиваются чистота и высокие выходы аминотриазола (92%).



#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20».

*а. 1-Амино-1,3,4-триазол.* В трехтубусную колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и нисходящим холодильником, помещают 88 г (1 моль) диформилгидразина и 6 г КУ-2 (Н форма) и при перемешивании прикапывают 50,5 г (1 моль) 99% гидразингидрата, осторожно нагревают на бане Вуда. При 119—120° начинается перегонка азеотропа вода—гидразингидрат. Температуру повышают до 140° и поддерживают её в течение 4 ч. После охлаждения реакционную смесь растворяют в 100 мл кипящего этанола, КУ-2 отфильтровывают. После частичной отгонки спирта кристаллический продукт отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Получают 79,3 г (94,4%) 1-амино-1,3,4-аминотриазола с т. пл. 82° (лит. [4], т. пл. 81—82°). Найдено, %: С 28,3; Н 4,8; N 66,6. С<sub>2</sub>Н<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 28,5; Н 4,7; N 66,7. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: (вазел. масло)- 1640 с (C=N), 3260, 3140 ср., 1540 с. (NH<sub>2</sub>).

6. В трехтубусную колбу, снабженную термометром, мешалкой и охлаждающим холодильником, помещают 13,8 г (0,3 моля) 85% муравьиной кислоты, 3,7 г катионообменной смолы КУ-2 (Н форма) и в течение 10 мин прикапывают 30 г (0,6 моля) гидразингидрата. Смесь нагревают 2 ч при 110—120° с одновременной отгонкой азеотропа гидразингидрата с водой. Температуру реакционной смеси повышают до 140° и продолжают нагревание при этой температуре 5 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, застывшую реакционную массу растворяют в 20 мл кипящего этанола, отфильтровывают катализатор. От фильтрата отгоняют спирт до образования кристаллической массы, её отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 11,6 г (92%) 1-амино-1,3,4-триазола с т. пл. 82—83°.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Herbst P. M., Garrison J. T. — J. Org. Chem., 1957, № 7, p. 872
2. Синтезы гетероциклических соединений, 1964, т. 6, с. 17.
3. Пат. 713556 (1971), Япония *Mizushima R., Saito I. M., Shima H., Hatada A.* — С. А., 1972, т. 76, p. 3367
4. Кост А. П., Гецц Ф. — Вестник МГУ, 1959, № 4, с. 187.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 481—483 (1991 г.)*

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.816/818.1:547.821

### СИНТЕЗ 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ТИО-3-ЦИАНО-1,2,7,8-ТЕТРАГИДРО-5Н-ПИРАНО(ТИОПИРАНО)/4,3-В/ПИРИДИНОВ.

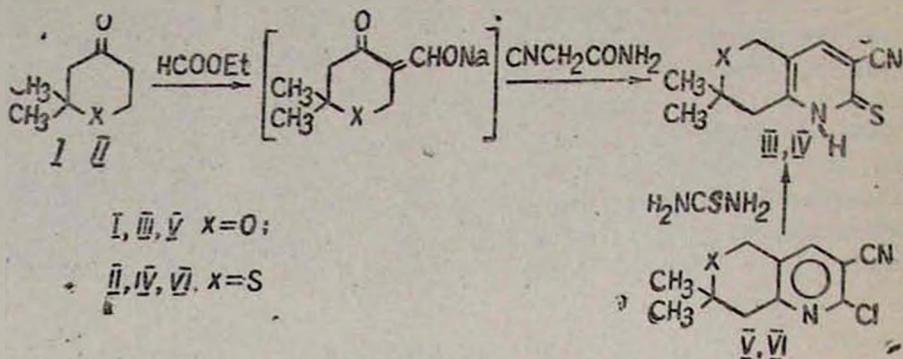
С. Г. ПИЛОСЯН, В. В. ДАБАЕВА и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 15 X 1990

Ранее нами был осуществлен синтез 2-хлор-3-цианопроизводных пиридинов, конденсированных с тетрагидропирановым (-тиопирановым) и пиперидиновым гетерокольцами [1]. В настоящей работе исследованы два метода синтеза соответствующих 2-тио-3-цианопроизводных как исходных для построения новых гетероциклических соединений тиенопиридинового ряда, обладающих потенциальной биоактивностью. Методом «а» формилированием 2,2-диметилтетрагидропиран(-тиопиран)-4-онов (I, II) [2, 3] этилформиатом в присутствии метилата натрия получены натриевые производные 5-гидроксиметилентетрагидропиран(тиопиран)-4-онов. Последние без выделения из реакционной среды подвергнуты гидролизу и дальнейшей циклоконденсации с тиоцианацетамидом с образованием 2-тио-3-цианопроизводных III, IV с 40—50% выходами. Метод «б» заключается в тиодехлорировании ранее синтезированных хлорнитрилов V, VI [1] под дей-

ствием тиомочевины. Последний обеспечивает 90—95% выходы целевых 2-тионов, что, безусловно, свидетельствует в его пользу.



Строение синтезированных соединений доказано ИК и ПМР спектральными методами, а также данными элементного анализа. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках «Silufol UV-254» с применением системы эфир—бензол—метанол, 3:1:0,5; проявление—парами йода.

**7,7-Диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано[4,3-в]пиридин (III) и 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-тиопирано[4,3-в]пиридин (IV). Метод «а».** К смеси 1,28 г (0,01 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она [2] и 1,1 г (0,015 моля) этилового эфира муравьиной кислоты, охлажденной до 0—5°, прибавляют метанольный раствор метилата натрия, приготовленный из 0,23 г (0,01 моля) металлического натрия и 3 мл абс. метилового спирта. Выпавший осадок натриевого производного 2,2-диметилгидроксиметилтетрагидропиран-4-она оставляют на ночь при комнатной температуре, затем охлаждают до 0—5°, прибавляют 5 мл холодной воды. Далее при перемешивании прибавляют 0,2 мл диэтиламина и раствор 0,96 г (0,01 моля) тиоцианацетамида в 3 мл воды. Реакционную смесь нагревают при 35° в течение 6 ч, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, метанолом и высушивают. Получают 0,9 г (40,9%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано-4,3-в/пиридина (III), т. пл. 244—245° (этанол),  $R_f$  0,79. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1150—1260 (C=O); 1610 (N—C=C, сопр.); 2240 (C≡N); 3030, 3130, 3200 (NH). Спектр ПМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,86 с (1H, CH); 4,46 с (2H, 5—CH<sub>2</sub>); 2,63 с (2H, 8—CH<sub>2</sub>); 1,16 с [(6H, 7—(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]. Найдено, %: С 59,75; Н 5,30; N 12,40; S 14,56. М 220, 229. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 59,97; Н 5,49; N 12,72; S 14,56.

Аналогично вышесказанному опыту из 1,44 г (0,01 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (II) [3] получают 1,2 г (50,7%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-тиопирано[4,3-в]пиридина (IV), т. пл. 249—250° (этанол),  $R_f$  0,67. Спектр ПМР (пиридин- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,60 с (1H, CH); 3,60 уш. с. (2H, 5—CH<sub>2</sub>); 2,96 уш. с. (2H,

8— $\text{CH}_3$ ); 1,26 с [6H, 7— $(\text{CH}_3)_2$ ] Найдено, %: С 55,71; Н 5,23; N 11,76; S 27,14. М 236, 365.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 55,89; Н 5,12; N 11,85; S 27,13.

*Метод «б».* Раствор 2,2 г (0,01 моля) 7,7-диметил-2-хлор-3-циано-7,8-дигидро-5Н-пирано/4,3-в/пиридина (V) [1] и 2,2 г (0,03 моля) тиомочевины в 30 мл абс. этилового спирта кипятят 5 ч. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 15 мл 2 н раствора NaOH и перемешивают при комнатной температуре 30 мин. Затем смесь отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют уксусной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 2,1 г (95,3%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано/4,3-в/пиридина, т. пл. 244—245° (этанол). Аналогично из 2,4 г (0,01 моля) 7,7-диметил-2-хлор-3-циано-7,8-дигидро-5Н-тиопирано/4,3-в/пиридина (V) [1] получают 2,1 г (88,8%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-тиопирано/4,3-в/пиридина (IV), т. пл. 249—250° (этанол). Константы соединений III, IV полностью совпадают с приведенными в методе «а».

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пидосян С. Г., Дабаян В. В., Енокян Б. Д., Абгарян Э. А., Нораян А. С.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 687.
2. Назаров И. Н., Торгов И. В., Терехова Л. Н.—Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 1, с. 50.
3. Вартанян С. А., Нораян А. С., Жамагорцян В. Н.—Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, № 1, с. 124.