

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

ԿՐԹԱԴՐԱԿԱՆ ԿՈՆՍՏԻԹ

Հ. Չ. Բարսյան, Ե. Հ. Բազմյան, Գ. Հ. Նրբարյան, Վ. Վ. Նովոսյան,
Մ. Հ. Քճիկյան (պխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Չ. Խաչատրյան,
Լ. Ս. Զակարյան, Է. Հ. Մանթաշյան, Ս. Չ. Մազյան (պխ. խմբագրի
տեղակալ), Է. Ս. Ներսիսյան, Ս. Ս. Նովակյան (գլխ. օրհանգստի),
Ի. Ս. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (պխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Анопин, Г. Г. Бабаки, Ш. О. Бадякин, Н. А. Варданян,
С. А. Варданян (глав. редактор), Г. О. Гринсберг, В. В. Даванян,
М. Г. Наджикян (зам. глав. редактора), А. А. Маммалян,
С. Г. Мацеев (зам. глав. редактора), А. С. Нороски, С. С. Савкин
(зам. секретаря), А. Г. Хачатурян

Ըճճեման և Նիգիկական բիմի

Ստաշուկ Պ., Դոմբրովսկի Ա., Գայբակյան Ռ. Դ., Յարոնց Մ., Գրիգորյան Գ. Գ. — Ալյումինիումի օքսիդի մոդիֆիկացված մակերեսների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները: I. Ալյումինիումի օքսիդի մակերեսային ջրային թաղանթների հատկությունների ուսումնասիրությունը քիմիական-ջերմային անալիզի մեթոդով: 163

Անօրգանական բիմի

Վարուժանյան Ա. Ա., Մանուկյան Գ. Գ., Մանվելյան Մ. Գ. — Ամորֆ սիլիցիումի երկօքսիդի վերամշակումը բրիկետների կվարցի միաբուրդաներ աճեց-նելու համար 168
Շամիրյան Պ. Ա., Վինոգրադով Ե. Ե. — Բորաթթվի էքստրակցիան H_3BO_3 — $LiCl$ — H_2O —2-էթիլհեքսանոլ համակարգում 25° -ում 174

Անալիտիկ բիմի

Գայբակյան Ա. Գ., Խալաթյան Ի. Թ. — Ներարիտի սպեկտրաչափական որոշումը Գայբակյան Գ. Ա., Համուի Դ. Ի. — Շրջագծային ներաշերտ ջրոմատոգրաֆիա: Ոսկու, սելենի և տելուրի բաժանումը իոնիտային շերտերի վրա 170
Գայբակյան Դ. Ա., Համուի Դ. Ի. — Հալաշրջագծային ներաշերտ ջրոմատոգրա-ֆիա: Ոսկու, սելենի և տելուրի բաժանումը իոնիտային շերտերի վրա 183

Օրգանական բիմի

Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Բաբայան Մ. Ա., Իճեկյան Մ. Հ. — Ուսում-նասիրություններ 1-արիլ(ֆուրֆուրիլ)-2-ադա-1,3-բուտադիենների բնա-զավառում 190
Խաչատրյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ն. Յու., Իճեկյան Մ. Հ. — Ֆուրանների և բիս-ֆուրանօքսիդների ստացումը չափավորած ածխալիւնային միացու-թյուններից և ջրօքսալիւններից միջֆազային կատալիզի պայմաններում կամ ջերմահիմնային միջավայրում 200
Մարկոսյան Ա. Ի., Հովհաննիսյան Մ. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ռ. Թ. — 4-Օքսո-3,4,6-տեարահիդրոպիրո(բենզո[h]իւնազոլին-5,1'-ցիկլոպեն-տենների) ածանցյալների սինթեզը 208
Մարկոսյան Ա. Ի., Հովհաննիսյան Մ. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ. — 2-Տեղակաված-4-ջուր-5,6-զիդիդրոպիրո(բենզո[h]իւնազոլին-5,1'-ցիկլոպենտենների) սին-թեզը և հատկությունները 211
Մարկոսյան Ա. Ի., Հովհաննիսյան Մ. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ. — 2-Տեղակաված-4-ջուր-5,6-զիդիդրոպիրո(բենզո[h]իւնազոլին-5,1'-ցիկլոպենտենների) սինթեզը և հատկությունները 216
Նեփուց Ն. Ս., Թոփուզյան Վ. Օ. — N-Տեղակաված ամինաթթուների խուր-նային էսթերներ: V. Մի քանի հավելումների ազդեցությունը 2/զիմե-թիլամին/1-էթանոլի 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլինոլ Օ-ացիլացման ռեակցիայի վրա 221
Գյուլբուզյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2,3-Դիհիդրոֆու-րո/3,2-Ը/իւնոլինների ածանցյալների ստացումը 226
Գյուլբուզյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2-Սախրիլիւնո-լինների նոր ածանցյալները 233
Գրիգորյան Գ. Ա., Դիլանյան Ա. Ա., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Զ. — Հիպոքլորիտ-իոնի վերականգնումը էլեմենտար էծմրով և ալտիլացված ածուխ ջրային լուծույթում միջֆազ կատալիզի պայմաններում 238
Սոսիֆանյան Ա. Ն., Միքայելյան Ա. Ռ., Հովիվյան Է. Մ., Բաղդանյան Շ. Հ. — Ձեռ-գցած միացությունների ռեակցիաներ: CLIII. 3-Ալկեն-4-օլիգների սին-թեզի նոր եղանակ, հիմնված քլոր պարունակող 4- և 5-ալկենային թթուների վրա 243

Ստեփանյան Ա. Ն., Ոնանյան Գ. Բ., Բաղդասյան Շ. Հ. — Ձեռագրած միացությունները ունեցողները. Պրապարգիսյան և ալեքսանդրյան միացություններում ֆունկցիոնալ խմբերի վերականգնումը մետաղներով, նրանց ազդեցությունը կոմպլեքս հիդրիդներով	230
Սաղյան Ա. Ս., Ղափաճյան Ա. Ռ., Հովսեփյան Գ. Ս., Ժամատյան Ա. Մ., Բասենցյան Կ. Է., Հակոբյան Է. Ս., Գրիգորյան Ս. Կ., Սեյմսեն Կ. Ֆ., Հովհաննիսյան Է. Մ., Ղափաճյան Է. Է. — Լ-Պրուրենի անջատումը ամինների խառնուրդներից	270

Պոլիմերային Բիմիա

Հարությունյան Ռ. Ս., Սարգսյան Ֆ. Ա., Հակոբյան Հ. Գ., Գաբրիելյան Ա. Մ., Կուտանյան Թ. Հ., Բեյլիյան Ն. Մ. — Մոտալինաթթվի մոնոպոլիմերի մի քանի ածանցյալները որպես էմուլսիայի կայունացուցիչներ	277
Սիմոնյան Գ. Ս., Փարամյան Է. Գ., Հարությունյան Ռ. Ս., Վարդանյան Ռ. Լ., Բեյլիյան Ն. Մ. — Բենզոլ պերօքսիդ-երրորդային ամին համակարգով հարուցված ալիլմեթիլի պոլիմերման կինետիկական օրինաչափությունների կախվածությունը ամինի կառուցվածքից	280

Կտրեց կազմակերպումներ

Գրիգորյան Ս. Կ., Գրիգորյան Կ. Ռ., Գրիգորյան Գ. Լ., Վարդանյան Է. Ռա., Մարգարյան Շ. Ա. — Կորալայի պրոյինատի խելասային կոմպլեքսի կատալիտիկ ազդեցությունը կոմպոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման վրա ջրային միջավայրում	284
Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Իննիկյան Մ. Հ. — 4-Ֆենիլ-3-ադա-3-բու-աենիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամինիումային ազերի փոխադրեցությունը նուկլեոֆիլների հետ	287
Կուրուիկյան Ց. Ս., Գասպարյան Ա. Վ., Հովսեփյան Ս. Ս., Խաչատրյան Ռ. Հ., Իննիկյան Մ. Հ. — Դիէթիլֆոսֆինաթթվի պրոպիլ-2-իլ էթերի ինքնախմբավորման ուսումնասիրությունը ինչ սպեկտրալ եղանակով	289
Մեսրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Նիկոտինաթթվի նոր ածանցյալների սինթեզ	291
Ափոյան Ս. Հ., Հակոբյան Հ. Գ., Բեյլիյան Ն. Մ. — Ալիլմեթիլի և մեթակրիլաթթվի պոլիմերում ուղիղ էմուլսիայից շրջված էմուլսիայի անցման հատվածում	294
Մացոյան Մ. Ս., Գալստյան Լ. Ռ., Սահակյան Լ. Ա., Քիմյան Ֆ. Ա., Զախարյան Գ. Ա. — Մորենտ-սորբիդ նյութ և լուծիչ-սորբիված նյութ համակարգերում առաջացած կապերի բնույթի հետազոտությունը ինչ սպեկտրոսկոպիկ եղանակով	296

Նամակներ խմբագրությունը

Մարգարյան Շ. Ա., Սարախանյան Է. Ռ., Ճճմարիայան Ջ. Հ., Սեֆերյան Գ. Մ., Ղազարյան Է. Հ. — Դիէթիլսուլֆօքսիդների կոմպլեքսները ազերի հետ որպես վինիլային մոնոմերների պոլիմերացման հարուցիչներ	300
Հեղինակների և հոգավածների ցանկ	302

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Стацук П., Домбровский А., Гайбакян Р. Д., Яронец М., Григорян Г. Г. — Физико-химические свойства модифицированных поверхностей оксида алюминия. I. Исследования свойств гидратного покрова оксида алюминия методом дифференциального термического анализа 163.

Неорганическая химия

- Варужанян А. А., Манукян Г. Г., Манвелян М. Г. — Переработка аморфного диоксида кремния в брикеты для выращивания монокристаллов кварца 168.
- Ишамцян П. С., Виноградов Е. Е. — Экстракция борной кислоты в системе $H_2BO_3 - LiCl - H_2O$ — 2-этилгексаиол при 25°C 174.

Аналитическая химия

- Гайбакян А. Г., Халатян И. Т. — Спектрофотометрическое определение нитрита 179.
- Гайбакян Д. С., Хамуи Д. И. — Круговая тонкослойная хроматография. Разделение золота, селена и теллура на ионитовых слоях 183
- Гайбакян Д. С., Хамуи Д. И. — Антикруговая тонкослойная хроматография. Разделение золота, селена и теллура на ионитовых слоях 186

Органическая химия

- Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Бабаян М. А., Инджикян М. Г. — Исследование в области 1-арил(фурфурил)-2-аза-1,3-бутадиенов 190
- Хачатрян Р. А., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — Синтез фосфинов и бисфосфорных оксидов из неактивированных ацетиленовых соединений и хлорстиролов в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде 200
- Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А., Григорян Р. Т. — Синтез производных 4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро-[бензо [h] хиразолин-5,1'-циклопентанов] 208
- Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А. — Синтез и свойства 2-замещенных-4-хлор-5,6-дигидроспиро [бензо [h] хиразолин-5,1'-циклопентанов] 211
- Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А. — Синтез и свойства 2-замещенных-4-хлор-5,6-дигидроспиро-[бензо [h] хиразолин-5,1'-циклопентанов] 216
- Несунц Н. С., Топузян В. О. — Холиновые эфиры N-замещенных аминокислот. V. Влияние некоторых добавок на реакцию O-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанол 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон 221
- Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Аветисян А. А. — Получение производных 2,3-дигидрофура/3,2-с/хинолина 226
- Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Аветисян А. А. — Новые производные 2-стирилхинолинов 233
- Григорян Г. С., Диланян А. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Восстановление гипохлорит-иона в водном растворе элементарной серой и активированным углем в условиях межфазного катализа 238
- Степанян А. Н., Микаелян А. Р., Овисян Э. М., Бадалян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. СIII, Новый нуть синтеза 5-алкен-4-олидов на основе галогенсодержащих 4- и 5-алкеновых кислот 242
- Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Бадалян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. Восстановление функциональных групп в пропаргильных и алкеновых соединениях металлами, их солями и комплексными гидридами 250.

Сазиян А. С., Каграманян С. Р., Овсепян Г. Ц., Джамгарян С. М., Бас- сенцян К. Е., Акопян Э. М., Григорян С. К., Селемев В. Ф., Ка- панцян Э. Е., Оганесян Э. М. — Выделение L-пролина из смеси ами- нокислот	270
--	-----

Полимерная химия

Арутюнян Р. С., Саркисян Ф. А., Акопян Г. Д., Габриелян С. М., Ко- станян Т. А., Бейлерян Н. М. — Некоторые производные моностеа- ратов глицерина в качестве стабилизаторов эмульсии	277
Симосян Г. С., Карамян Э. Г., Арутюнян Р. С., Варданян Р. Л., Бей- лерян Н. М. — Зависимость кинетических закономерностей полимери- зации акрилонитрила, инициированной системой пероксид бензоила— третичный амин, от строения амина	280

Краткие сообщения

Григорян С. К., Григорян К. Р., Григорян Г. Л., Варданян Е. Я., Мар- карян Ш. А. — Изучение каталитического распада гидропероксида кумола под влиянием хелатного комплекса пролина кобальта в воде	284
Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Инджикян М. Г. — Взаимодействие с нуклеофилами четвертичных аммониевых солей с 4-фенил-3-азабутен- 3-ильной группой	287
Куртикян Т. С., Гаспарян А. В., Овсепян С. А., Хачатрян Р. А., Ин- джикян М. Г. — ИК спектральное исследование самоассоциации про- пин-2-илового эфира диэтилфосфиновой кислоты	289
Мееропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Аветисян А. А. — Новые производные никотиновой кислоты	291
Апоян С. А., Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. — Полимеризация акриламда и метакриловой кислоты в области перехода прямой эмульсии в об- ратную	294
Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Саакян Л. А., Каноян Ф. С., Чухаджян Г. А. — Исследование характера возникающих связей в системах сор- бент—сорбируемое вещество и растворитель—сорбированное веще- ство методом ИК спектроскопии	296

Письма в редакцию

Маркарян Ш. А., Сируханян Э. Р., Чимаритян Дж. Г., Сеферян Г. М., Казоян Е. А. — Комплексы диалкилсульфоксидов с солями—инициа- торы полимеризации виниловых мономеров	300
Указатель авторов и статей	302

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Stukhovich P., Dombrowski A., Gaybakian R. D., Yaronets M., Grigorian G. G.*—Physico-Chemical Properties of Modified Al_2O_3 Surfaces. I. Study of the Properties of Al_2O_3 Aqueous Films by Differential Thermic Analysis Method 163

Inorganic Chemistry

- Varouzhan A. A., Nianoukian G. G., Manvelian M. G.*—Processing of Amorphous Silicon Dioxide into Briquettes for Quartz Monocrystals Growth 168
- Shamirian P. S., Vinogradov Ye. Ye.*—Extraction of Boric Acids in the System H_3BO_3 — $LiCl$ — H_2O —2-Ethylhexanole at 25° 174

Analytical Chemistry

- Caybukian A. G., Khalatlian I. T.*—Spectrophotometric Determination of Nitrile 179
- Gaybakian D. S., Hamoul D. I.*—Circular TLC—Separation of Au, Se and Te on Ionite Layers 183
- Gaybakian D. S., Hamoul D. I.*—Anticircular TLC—Separation of Au, Se and Te on Ionite Layers 186

Organic Chemistry

- Nikoghossian L. L., Nerstssian K. A., Babayan M. A., Injtkian M. H.*—Investigations in a Range of 1-Aryl(furfural)-2-aza-1,3-butadienes 190
- Khachatrian R. H., Grigorian N. Yu., Injtkian M. H.*—Synthesis of Phosphines and Bisphosphinoxides from Inactivated Acetylenic Compounds and Chlorostyrenes in Interphase Catalysts Conditions or in Superbasic Environment 200
- Markossian A. I., Hovhannissian M. H., Kuroyan R. H., Grigorian R. T.*—Synthesis of Derivatives of 4-oxo-3,4,5,6-Tetrahydrospiro[benzo(h)quinazoline-5,1'-cyclopentanes] 208
- Markossian A. I., Hovhannissian M. H., Kuroyan R. H.*—Synthesis and Properties of 2-Substituted-4-chloro-5,6-dihydrospiro[benzo(h)quinazoline-5,1'-cyclohexanes] 211
- Markossian A. I., Hovhannissian M. H., Kuroyan R. H.*—Synthesis and Properties of 2-Substituted-4-chloro-5,6-dihydrospiro[benzo(h)quinazoline-5,1'-cyclopentanes] 216
- Nessunts N. S., Topuzian V. O.*—Choline Esters of N-Substituted Amino Acids. V. Influence of Some Additives on the Reaction of O-Acylation of 2-(Dimethylamino)-1-Ethanol with 2-Phenyl-4-Benzal-5-Oxazolone 221
- Gyulbudaghian L. V., Alexanian I. L., Avetissian A. A.*—Preparation of the Derivatives of 2,3-Dihydrofuro[3,2,c]quinolines 226
- Gyulbudaghian L. V., Alexanian I. L., Avetissian A. A.*—New Derivatives of 2-Styrylquinolines 232
- Grigorian G. S., Dilanian A. A., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.*—Reduction of Hypochlorite-Ion in Aqueous Solution with Elemental Sulphur and Activated Carbon Using Phase Transfer Catalysis 238
- Stepanian A. N., Mkhaelian A. R., Hovhian E. M., Badanian Sh. H.*—Reactions of Unsaturated Compounds. CLIII. A Novel Synthesis Route to ϵ -Alken-4-olides on the Basis of the Chlorocontaining 4- and 5-Alkenoic Acids 243

<i>Stepanian A. N., Ohanian G. B., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. Reduction of Functional Groups in Propargylic and Allenic Compounds by Metals, Their Salts and Complex Hydrides	250
<i>Saghan A. S., Ghahramanian S. R., Hovsepian G. Ts., Jamharian S. M., Bassentsian K. Ye., Hakopian E. M., Grigorian S. K., Selemen'yev V. F., Hovhannissian E. M., Ghapantsian E. Ye.</i> — L-Proline Isolation from the Mixture of Amino Acids	270

Polymer Chemistry

<i>Haroutyunian R. S., Sarkislian F. A., Hakopian H. D., Gabriellian S. M., Kostonian T. H., Beylerian N. M.</i> — Some Derivatives of Monoglyceride of Stearic Acid as Detergents for Emulsions	277
<i>Simonian G. S., Karamian E. G., Haroutyunian R. S., Vardanian R. L., Beylerian N. M.</i> — Dependence of Kinetic Regularities of Acrylonitrile Polymerization Initiated with Benzoyl Peroxide—Tertiary Amine on Structure of Amines	280

Short Communications

<i>Grigorian S. K., Grigorian K. R., Grigorian G. L., Vardanian Ye. Ya., Markarian Sh. A.</i> — Catalytic Decomposition of Cumene Hydroperoxide in Aqueous Solutions under the Influence of Cobalt (II) Prolinate Chelate Complex	284
<i>Nikoghossian L. L., Nersessian K. A., Injikian M. H.</i> — Interaction of Quaternary Ammonium Salts with 4-Phenyl-3-aza-butene-3-yl Group with Nucleophiles	287
<i>Kurtiklan T. S., Gasparian A. V., Hovsepian S. A., Khachatrian R. H., Injikian M. H.</i> — IR Spectral Investigation of Propyn-2-yl-diethylphosphinate	289
<i>Mesrobian E. G., Martirosian E. V., Hambartzoumian G. B., Avetissian A. A.</i> — Synthesis of New Derivatives of Nicotinic Acid	291
<i>Apoyan S. H., Hakopian H. D., Beylerian N. M.</i> — Polymerization of Acrylamide and Methacrylic Acid in the Range of the Straight Emulsion Transition Into the Reverse	294
<i>Matsoyan M. S., Galstian I. R., Sahakian L. A., Kinoyan F. S., Chukhajian G. A.</i> — Investigation of Sorbent-Sorbate and Solvent-Sorbate by Infrared Spectroscopy and the Study of the Nature of Bonds Creation in these Systems	296

Letters of the Editor

<i>Margarian Sh. A., Saroukhanian E. R., Chshmaritlian J. H., Seferian G. M., Ghazoyan Ye. H.</i> — Complexes of Dialkylsulphoxides with Metal Ions as Initiators for Polymerization of Vinyl Monomers	300
Author and Paper Index	302

Директору ИОХ Академии наук
Республики Армения
доктору химических наук,
профессору БАДАНЯНУ
Шалико Овакимовичу — 60 лет



*Глубокоуважаемый
Шалико Овакимович!*

Президиум и Отделение химических наук АН Армении, редакция «Армянского химического журнала» и химическая общественность Армении сердечно поздравляют Вас с 60-летием со дня рождения.

Общепризнан Ваш большой вклад в развитие химии неперехватных соединений и биоорганической химии. Ваши исследования в решении фундаментальных вопросов сопряженных аллильных и пропаргильных систем, в области химии феромонов и гормонов привели к открытию ряда новых реакций и закономерностей, созданию перспективных методов синтеза. Вы неоднократно представляли армянскую химическую науку на международных симпозиумах и конгрессах. Неоценимы Ваши заслуги в деле подготовки научных кадров.

Желаем Вам крепкого здоровья и новых творческих свершений.

Директору ИХФ Академии наук
Республики Армения
члену-корреспонденту АН РА,
профессору МАНТАШЯНУ
Адо́льффу Айрапетовичу — 60 лет



*Глубокоуважаемый
Адо́льф Айрапетович!*

Президиум и Отделение химических наук АН Армении, редакция «Армянского химического журнала» и химическая общественность Армении сердечно поздравляют Вас с замечательным юбилеем.

Вы внесли большой вклад в создание и становление Института химической физики Академии наук Армении, с которым неразрывно связана вся Ваша научная деятельность, направленная на исследование механизмов сложных цепных химических реакций, процессов окисления, горения углеводородов, превращения неорганических соединений под воздействием цепных газозафазных реакций. Ваши научные труды в этой области получили международное признание. Вы успешно сочетаете научную деятельность с научно-педагогической.

Примите наши пожелания Вам доброго здоровья, долгих лет жизни и новых творческих успехов.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6.183+547.362

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГИДРАТНОГО ПОКРОВА ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

П. СТАЩУК, А. ДОМБРОВСКИ, Р. Д. ГАЙБАКЯН,
М. ЯРОНЕЦ и Т. Г. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Институт химии Люблинского университета им. М. К. Склодовской, Польша

Поступило 22 V 1991

Исследованы физико-химические свойства гидратного покрова поверхностей модифицированных и немодифицированных образцов оксида алюминия дериватографическим и порометрическим методами. Установлено существование на поверхностях образцов нескольких видов слоев воды, которая десорбируется ступенчато в разных температурных интервалах. Показано, что модифицирование оксида алюминия азотной кислотой и гидроксидом натрия уменьшает средний диаметр пор и удельную поверхность. Модифицирование уксусной кислотой приводит к увеличению удельной поверхности.

Табл. 3, библиограф. ссылок 15.

Исследования адсорбционных свойств оксида алюминия проведены многими авторами [1—6], и он квалифицирован как типичный специфический адсорбент 2-го типа [1].

Известно, что адсорбционные свойства оксида алюминия связаны как с гидратно-гидроксильным покровом, так и с поверхностными люисовскими и бренстедовскими кислотными центрами [2—6]. Достаточно хорошо изучены характер и свойства активных центров частично дегидроксилизованного (термообработка в интервале 300—500°) оксида алюминия [2]. Однако адсорбционные свойства Al_2O_3 , используемого в качестве адсорбента в хроматографии, и в частности тонкослойной, во многом зависят от гидратно-гидроксильного покрова поверхности [8]. С другой стороны, модификация и обработка разными модификаторами оксида алюминия могут влиять как на гидратный покров образца, так и на его текстурные параметры, такие, как удельная поверхность ($S_{уд.}$), средний диаметр пор (R) и т. д. С этой точки зрения представляют интерес исследования физико-химических свойств гидратного покрова модифицированных и немодифицированных образцов оксида алюминия, смоченных водой.

Термодесорбция воды с поверхности оксида алюминия проведена в динамических и квази-изотермических условиях на дериватографе «Q-1500 Д» фирмы «МОМ» (Венгрия). При динамическом методе пробы весом 1,5 г, смоченные дистиллированной водой до полного насыщения, нагревали в температурном интервале 20—150° со скоростью нагрева 1,25°/мин, а при квази-изотермическом ре-

жине—со скоростью 6°/мин. При фазовых переходах поддерживалась постоянная температура до их полного прекращения.

Определения текстурных параметров проведены на основе изотерм адсорбции азота при -196° по стандартному методу БЭТ [7]. Изотермы адсорбции определены объемным методом на приборе «Сорптомат» фирмы «Карло Эрба» (Т. пред. обр. = 500°).

Для исследований применялись следующие немодифицированные образцы оксида алюминия: «0»—«стандартный», «1»—«нейтральный» (чешского производства), «2»—«для хроматографии» (СССР), и модифицированные: «3»—4М—NaOH, «4»—4М—HNO₃, «5»—15М—CH₃COOH. Методика модифицирования полностью приведена в работах [8—10]. В таблицах номера соответствуют номерам образцов.

Результаты дифференциального термического анализа в двух режимах работы приведены в табл. 1 и 2. Десорбция воды происходит при разных температурах, начиная от 90 до 200° ступенчато. Эти данные указывают на то, что на поверхностях модифицированных и немодифицированных образцов Al₂O₃ существуют адсорбированные молекулы воды с различными энергетическими состояниями, удаляющиеся от поверхности при разных температурах десорбции. Для полного представления процесса термодесорбции гидратного покрова образцов Al₂O₃ в табл. 1, кроме температур соответствующих пиков или перегибов, приведены количества воды, оставшейся в образце при температуре, соответствующей данному пику (а), полное количество воды, десорбированной из пробы (а), масса пробы после высушивания (m_c), а также число монослоев (п), рассчитанное в предположении гомогенного покрытия поверхности молекулами воды, принимая, что одна молекула занимает площадь, равную $7,06 \text{ \AA}^2$.

Результаты измерений термодесорбции воды в квази-изотермическом режиме (табл. 2) показывают существование трех характерных перегибов, соответствующих удалению воды, для всех исследуемых образцов. Однако температуры ниже температур соответствующих пиков в динамическом режиме. Это связано с тем, что в динамическом режиме температура непрерывно поднимается и не зависит от конца процесса десорбции воды данного типа. Детальный анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что точки перегибов на кривых, полученных двумя методами, могут быть скоррелированы между собой, если рассматривать количество воды образца и число монослоев (п) соответствующих пиков.

Вышеуказанные результаты термодесорбции воды с поверхности оксида алюминия могут быть объяснены следующим образом. Первым этапом процесса десорбции является выпаривание избытка воды объемной фазы, который остался при его смачивании. Это при температурах ниже 100° . До $T = 107^{\circ}$ (пик первый) десорбируется вода, заполняющая мезопоры и капилляры, а также физически адсорбированная на поверхности. Данное предположение подтверждается линейной зависимостью п воды (первый пик) от значения среднего радиуса пор (R) (табл. 3). Изменение свойств данного типа воды

вызвано влиянием адсорбционных сил стенок капилляров, индуцированием поверхностью твердого тела более отдаленных структур воды [11—13] и воздействием на эту поверхность, с одной стороны, объемной воды, с другой—связанной.

Третьим этапом является десорбция наиболее сильно связанных с поверхностью молекул воды, удаляющихся при 120° (пик II, табл. 1 и 2). Количество воды, находящейся на поверхности, соответствующей пику III (табл. 2), соответствует количеству воды, адсорбированной из газовой фазы при температуре 20° [14, 15]. Удаление этой воды (1—2 стат. монослоев) требует значительной затраты энергии и происходит до 143°. В конце процесса десорбируется вода, химически связанная с поверхностными ионами. Приведенные данные ступенчатой термодесорбции воды подтверждают модели трехзонной структуры поверхностного гидратного покрова [11, 12].

Таблица 1

Данные термодесорбции воды из поверхности образцов Al_2O_3 , полученные дериватографическим методом в динамическом режиме

Параметры	О б р а з ц ы					
	.0°	.1°	.2°	.3°	.4°	.5°
m_e , мг	754	774	6,58	752	776	776
a_e , ммоль/г	60,54	70,05	77,14	62,65	61,85	60,42
a_c , н	31,8	23,3	19,7	33,4	31,1	25,4
T_k , °C	158	195	181	166,5	172	157
Пик I						
a , ммоль/г	43,62	39,0	49,54	40,78	42,09	38,08
a , н	21,5	12,5	12,7	21,8	21,2	16,0
T_I , °C	94	106	97	96	98	100
Пик II						
a , ммоль/г	18,27	14,9	16,6	15,37	17,18	17,75
a , н	9,0	4,9	4,25	8,2	8,6	7,5
T_{II} , °C	106	111	108	115	113	109
Пик III						
a , ммоль/г	12,08	6,89	8,49	8,86	9,16	11,45
a , н	6,0	2,3	2,2	4,7	4,6	4,8
T_{III} , °C	113	125	120	122,5	123	106
Пик IV						
a , ммоль/г	—	2,58	—	3,15	—	—
a , н	—	0,9	—	1,6	—	—
T_{IV} , °C	—	146	—	159	—	—

Как отмечалось ранее, на адсорбционные свойства и образование гидратного покрова особое влияние оказывает пористая структура Al_2O_3 [2]. В связи с этим интересно было рассмотреть изменение текстурных параметров образцов оксида алюминия после модификации. Были определены удельная поверхность ($S_{уд.}$), размер и

объем пор всех шести исследуемых образцов (табл. 3). Измерения проводились на основании адсорбции и десорбции азота. Из изотерм адсорбции были определены логарифмические распределения объемов пор по их эффективным радиусам. Из этих данных следует, что распределение объемов пор по размерам только для образца «О», является бимодальным. В случае остальных образцов распределение объемов пор является мономодальным. Кривые образца «2» как для адсорбции, так и для десорбции размытые, что связано с диффузионными эффектами, протекающими при адсорбции азота на поверхности данного Al_2O_3 [2].

Таблица 2

Данные термодесорбции воды с поверхности образцов Al_2O_3 ,
полученные дериватографическим методом в квази-
изотермическом режиме

Параметры	О б р а з ц ы					
	.0°	.1°	.2°	.3°	.4°	.5°
m_e , мг	398	522	428	456	505	471
a_e , ммоль/г	82,63	56,19	66,46	61,4	55,33	61,8
a_c , п	40,7	18,7	17,0	32,7	27,8	26,0
T_k , °C	140	156	155	136	150	145
Перегиб I						
a , ммоль/г	51,93	48,3	47,25	44,83	39,96	40,1
a , п	25,6	16,0	12,1	23,9	20,1	16,9
T_I , °C	108,5	109	108	107,5	107,5	109
Перегиб II						
a , ммоль/г	14,52	11,92	12,46	13,64	14,93	15,09
a , п	7,2	4,0	3,2	7,3	7,5	6,4
T_{II} , °C	110	110	109	112	113	110
Перегиб III						
a , ммоль/г	3,9	2,98	4,15	3,41	5,71	4,72
a , п	1,9	1,0	1,1	1,8	2,9	2,0
T_{III} , °C	121	130,5	130	141,5	126	121,5

Таблица 3

Значения удельной поверхности и диаметров пор поверхностей
модифицированных (3—5) и немодифицированных (0—2) образцов Al_2O_3

Параметры	О б р а з ц ы					
	.0°	.1°	.2°	.3°	.4°	.5°
a_m , N_2 ммоль/г	297,4	206,1	187,9	175,4	175,1	199,5
$S_{уд}$, m^2/g	86,5	128	166,5	79,9	84,1	101,2
R , Å	71,5	36,4	27,0	54,2	59,4	55,9

a_m — максимальная адсорбция азота; $S_{уд}$ — удельная поверхность; R — средний радиус пор.

Из данных табл. 3 следует, что средний диаметр пор образца «0» является самым большим (71,5 Å). Это мезопоры, в которых при малых значениях P/P_0 адсорбция увеличивается в небольшой степени, а петля гистерезиса начинается при значении P/P_0 порядка 0,4—0,5.

Модификация поверхности оксида алюминия образца «0» с помощью NaOH , HNO_3 и CH_3COOH практически не влияет на форму полученных кривых распределения объемов пор. Модифицирование приводит к уменьшению диаметров пор, при этом $S_{\text{уд}}$ уменьшается при обработке NaOH и HNO_3 и увеличивается при обработке уксусной кислотой (табл. 3).

На основании проведенных исследований можно заключить, что на поверхностях модифицированных и немодифицированных образцов Al_2O_3 , смоченных избытком воды, существуют гидратные покровы, имеющие трехзонные структуры. Гидратный покров состоит из молекул воды, находящихся в разных зонах: а) расположенных в ближней зоне поверхности, сильно связанных с ней и десорбирующихся при высоких температурах; б) расположенных в так называемой переходной зоне, главным образом, в порах; они имеют модифицированную структуру, обусловленную воздействием молекул воды, находящихся на более далеких расстояниях, и поверхностных сил в капиллярах. Энергетическое состояние этой зоны является средним между состояниями поверхностной и объемной воды; в) находящихся в конденсированном состоянии.

Модификация образцов оксида алюминия «0» не меняет его бимодальную характеристику распределения объемов пор по размерам, уменьшает размер пор и изменяет $S_{\text{уд}}$: уменьшает в случае модификации NaOH и HNO_3 и увеличивает в случае уксусной кислоты.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԼ-ԲԻՄԵԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

I. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱԾԻՆ ՋՐԱԾԻ ԲԱԶԱՆՔՆԵՐԻ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՋԻԿԵԼԵՐԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱՅԻ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Գ. ՍՏԱՇԶՈՒԿ, Ա. ԴՈՄԵՐՈՎՍԿԻ, Ռ. Դ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ,
Մ. ՑԱՐՈՆԵՑ և Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ալյումինիումի օքսիդի մոդիֆիկացված (NaOH , HNO_3 , CH_3COOH) և չմոդիֆիկացված մակերեսային չրային թաղանթների հատկությունները ջերմային անալիզի և ծակոտկենսալափուլային մեթոդներով: Ցույց է տրված, որ թորած չրի ավելցուկում թրջված նմուշների մակերեսներին առկա են տարբեր բնույթի չրեր, որոնք դեսորբվում են աստիճանաբար, տարբեր ջերմաստիճաններում: Ապացուցված է, որ ազոտական թթվով և նադրիումի հիդրոքսիդով մոդիֆիկացված բերում է խոռոչների միջին տրամագծի և տեսակարար մակերեսի փոքրացմանը, իսկ քացախաթթվի մշակումը՝ տեսակարար մակերեսի մեծացմանը:

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED Al_2O_3 SURFACES

I. STUDY OF THE PROPERTIES OF Al_2O_3 AQUEOUS FILMS BY DIFFERENTIAL THERMIC ANALYSIS METHOD

P. STASHCHOUK, A. DOMBROWSKI, R. D. GAYBAKIAN, M. YARONETS
and G. G. GRIGORIAN

After modification of Al_2O_3 aqueous films by HNO_3 , $NaOH$ and CH_3COOH their surface properties have been studied by thermic analysis method and measuring pourous sizes. It has been established that when Al_2O_3 is modified by HNO_3 or $NaOH$ the mean pore diameter and the specific surface (SS) are diminishing. In the case when CH_3COOH is used SS is increasing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kistelew A. W. — Disc. Faraday Soc., 1965, v. 40, p. 205.
2. Oscik J. — Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
3. Perl J. B. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 211.
4. Folckhardt B. D., Leith I. R., Pinck R. C. — Trans Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 542.
5. Borello E., Gatta G. D., Fubini B., Morterra C., Venturello B. — J. of Catalysis, 1974, v. 35, p. 1.
6. Everett D. H., Podoll R. T. — Colloid Sci., 1979, v. 3, p. 63.
7. Staszczuk P. — J. Thermal Anal., 1984, v. 29, p. 217.
8. Гайбакий Д. С., Харито Е. Б., Гайбакий Р. Д. — Теория и практ. сорбция процессов. Воронеж, ВГУ, 1991, вып. 22, с. 119.
9. Гайбакий Р. С. — Уч. зап. ЕГУ, ХН, 1991, № 1, с. 76.
10. Гайбакий Д. С., Гайбакий Р. Д. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 11, с. 697.
11. Drost-Hansen W. — Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 647.
12. Drost-Hansen W. — Ind. Eng. Chem., 1969, v. 61, p. 10.
13. Peschel G., Belouschek P. — IX-th European Chemistry of Interface Conference, Zakopane, 1986. Materials Science Forum.
14. Staszczuk P., Bilinski B. — Thermochimica Acta, 1987, v. 122, p. 363.
15. Staszczuk P., Bilinski B. — Thermal. Anal., 1987, v. 32, p. 1457.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 168—173 (1992 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 548.5:666:183.7

ПЕРЕРАБОТКА АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В БРИКЕТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

А. А. ВАРУЖАНЫАН, Г. Г. МАНУКЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1991

Исследовано влияние механической и тепловой обработки на процесс получения брикетов из тонкодисперсного аморфного диоксида кремния. Показано, что

в процессе гидротермального синтеза с применением в качестве шихты брикетированного аморфного диоксида кремния получают монокристаллы кварца с нормальными поверхностями роста.

Табл. 1, библ. ссылка 8.

Работа выполнена на основании экспериментальных исследований по выращиванию монокристаллов кварца в гидротермальных условиях с использованием затравочных пластин. Задача сводилась к выращиванию кристаллов из аморфной тонкодисперсной двуокиси кремния, получаемой при переработке горных пород по технологии, разработанной ИОНХ АН Республики Армения [1]. Подробнее вопросы, связанные с получением кристаллов кварца из минерального сырья гидротермальным методом кристаллизации, рассмотрены в работах [2, 3].

С целью использования аморфной двуокиси кремния (АДК) для получения монокристаллов кварца нами была разработана технология брикетирования этого тонкодисперсного порошка.

Надо отметить, что АДК, производимая на опытном заводе ИОНХ АН Республики Армения, представляет собой полидисперсный порошок с развитой микропористой структурой, что делает материал технологически непригодным. Удельная поверхность его составляет около 600—700 м²/г. Частицы АДК имеют округлые углы и овальную форму [4]. Содержание влаги колеблется в различных пределах. При влажности до 20% этот тонкодисперсный порошок очень подвижен и при слабом встряхивании принимает форму сосуда, в котором находится. Силы механического сцепления и заклинивания в материалах при округленных углах и овальной форме незначительны. Силы трения, скольжения уменьшены пленками воды, содержащейся в сырье. Под действием внешних усилий происходит уплотнение порошка, увеличивается плотность укладки сыпучего порошка без значительного деформирования его частиц. Была изучена зависимость объемного веса от влажности. Установлено, что с увеличением влажности до 40% насыпной вес порошка снижается до 550 г/л, а насыпной вес сухого порошка достигает 700 г/л. Если при этом учесть сравнительно большой удельный вес (1,9 г/см³) и небольшую объемную массу АДК, то станет ясно несовершенство укладки зернышек и необходимость дополнительного уплотнения.

Для установления границ необходимых усилий была определена зависимость усадки свободно насыпанного в форму порошка при статическом нагружении. Кривая зависимости уплотнения имела в начальной стадии нагружения крутой подъем. Надо предполагать, что на этом участке в основном удаляется воздух, находящийся между отдельными комочками, которые образуются в результате частичного уплотнения под действием нагрузок при вакуум-фильтрации. После фильтрации АДК содержит 40—46 масс. % влаги. При повышении давления разрушаются комочки, происходит перегруппировка частичек порошка в новой, более плотной упаковке. На данном этапе немаловажное значение имеет наличие так называемой «технологической связки», роль которой играет влага. При влажно-

сти 25—35% и нагрузке 19,6—34,3·10⁶ Па достигается критическая плотность, характеризующаяся сжатием системы до практически полного устранения свободных (воздушных) пор. Благодаря связке масса становится пластичной, текучей и при сравнительно низких давлениях достигается критическое уплотнение.

В этих условиях уменьшается та часть упругого расширения образца, которая связана с собственной упругой деформацией твердых частиц. При дальнейшем увеличении нагрузки уплотнение образца замедляется и, начиная с нагрузки 39,2·10⁶ Па, оно практически прекращается. Исходя из вышеизложенного в дальнейшем при уплотнении образцов в брикеты применялись нагрузки выше 34,3·10⁶ до 39,2·10⁶ Па с исходной влажностью порошка 30—35%. Необходимость предварительного уплотнения вытекает также из того, что попытка получить шихту для выращивания монокристаллов посредством только обжига порошка не дала ожидаемых результатов. Так, например, при нагреве в кварцевом сосуде свободно-засыпанных частиц АДК только при температуре 1400° и выше, выдержке 4 ч происходит заметное взаиморасплавление частиц. Образование расплавленной корки можно объяснить неравномерным спеканием порошка, т. е. происходит плавление по окружности засыпки, а ближе к центру идет точечное спекание или частицы остаются в исходном состоянии. Средняя насыпная масса спека составляет 1,2—1,3 г/см³.

Во время обжига при более низких температурах припекание происходит только по отдельным точкам соприкосновения зернышек порошка и «комков» легко рассыпается. Известно, что низкотемпературный прогрев недостаточен для спекания даже того количества ультрапор, которые имеются в исходном сырье [5]. Вопросы спекания ультрапористой структуры диоксида кремния, а также процессы, происходящие в результате тепловой обработки, рассмотрены в работе [6].

При использовании спека, полученного при температуре обжига 1400° и времени выдержки 4 ч, для выращивания кристаллов происходит быстрое растворение шихты в растворе щелочного состава при гидротермальном методе кристаллизации. Это объясняется тем, что благодаря большой контактной поверхности и сообщающимся порам, а также большой удельной поверхности, спекы АДК как более активный материал по сравнению с естественным сырьем легко растворяются в жидкой фазе. Причем быстрее всего растворяются места контакта соприкосновения частиц и наблюдается интенсивный перенос мелкодисперсных частиц в зону осаждения, т. е. отщепленные мелкие частицы хаотично с потоком жидкости переносятся в холодную пересыщенную зону осаждения в автоклаве, где ближе к решетке и стенкам сосуда они создают множество центров кристаллизации, что в конечном итоге приводит к спонтанной кристаллизации.

Такой же процесс протекает, по-видимому, из-за осаждения этих частиц на поверхности роста затравочных пластин, где они также, являясь новыми центрами кристаллизации, ведут к искажению гладкой поверхности роста затравки с образованием законченных игольчатых вершин кристаллов. Дальнейший рост кристаллов прекра-

шается. Следовательно, нужно было получить такую шихту из АДК, которая способствовала бы нормальному росту монокристаллов. С этой целью нами изучались процессы предварительного уплотнения и степень последующего спекания полидисперсного АДК.

Первоначально предварительное уплотнение сырья заключалось в том, что АДК с влажностью 25—35% пропускали через резиновые вальцы. Слоеный материал загружали в кварцевые тигли и обжигали при температурах 1200, 1250, 1300 и 1350°, в течение соответственно 1, 2 и 6 ч. Более прочные и плотные спеки получались при обжиге 1300—1350° и выше. Этот метод получения слоистого материала также оказался неэффективным, поскольку ему присущи такие же недостаточные условия равномерного спекания, как и при вышеизложенных способах.

Из дальнейших исследований был найден наиболее подходящий метод приготовления шихты из АДК—уплотнение порошка в виде прессовок—брикетов. При этом можно ожидать, что во время обжига теплопроводность прессовок увеличится и, следовательно, возрастет возможность равномерного спекания прессовок АДК. Была исследована глубина объемного спекания прессовок АДК при различных температурах (1450—1500°). Найдено, что оптимальная глубина объемного спекания не превышает 35 мм.

Для обеспечения вышеуказанных условий нами разработана новая конструкция пресс-формы с центральным отверстием, которая при общем диаметре прессовки создает условия равномерного спекания всего брикета [7]. Благодаря специфической конструкции пресс-формы при прессовании на порошок действуют одновременно усилия как механического, так и гидростатического прессования. Благодаря этому брикеты с достаточной плотностью получаются при сравнительно низких усилиях—9,8—15,7·10⁶ Па. При этом конструкция позволяет регулировать толщину стенок брикетов с центральным отверстием.

Известно, что процесс тепловой обработки АДК при различных режимах приводит к образованию АДК с кристаллической, аморфно-пористой и аморфно-стекловидной структурами [8]. При использовании брикетов, полученных низкотемпературным обогревом (1250—1300°), для выращивания монокристаллов наблюдается быстрое растворение (износ) кромок брикетов с образованием мелких частиц и их перенос в верхнюю зону осаждения. Как и в предыдущих способах, происходят спонтанная кристаллизация и искажение поверхности роста.

В результате исследований было найдено, что наиболее подходящими образцами для получения монокристаллов являются брикеты АДК остеклованные. В этом случае растворение идет по наружной поверхности, причем отсутствует отщепление мелких частиц и, следовательно, спонтанная кристаллизация. Опыты показали, что глубокого объемного равномерного спекания можно достичь при толщине брикетов не более 70—80 мм. В результате высокотемпературного обжига при 1450—1550° в течение 2—4 ч получаются брикеты, остеклованные с объемной массой в куске 2,1-2,2 г/см³.

Следует отметить, что получение брикетов из порошкообразного материала позволяет при необходимости легировать шихту до прессовки в порошок, что обеспечивает его равномерный переход из частиц в среду роста и постоянную концентрацию легирующей добавки в ней в течение всего процесса.

В крупнolaborаторных условиях в виде отдельных прессовок или кусков из брикетов АДК размерами 50—70 мм была подготовлена шихта и отправлена во ВНИСИМС (г. Александров), где в отделе гидротермального синтеза были проведены опыты по выращиванию монокристаллов кварца.

В лабораторных автоклавах емкостью 0,4, 18, 24 и 30 л проводились опыты по гидротермальной кристаллизации кристаллов в интервале температур 280—500°, давлении 54,88—120,54·10⁶ Па и при температурном градиенте 0—30°. Выращивание проводилось на затравках, вырезанных по различным кристаллографическим направлениям, из водных растворов Na₂CO₃ и NaOH различных концентраций. При этом установлено, что наилучший рост кристаллов происходит в пинакоидальном направлении по грани 0001. Результаты некоторых опытов приведены в таблице, причем они получены при загрузке шихты 5 кг в сосуд емкостью 30 л.

Таблица

Влияние основных параметров на получение
монокристаллов кварца

№ опытов	Температура кристаллизации, °С	Градиент температуры, °С	Давление, Па·10 ⁶	Продолжительность опыта, сутки
1	333	18	90,16	13,5
2	340	10	100,94	60,0
3	330	6	80,96	13,5

Наилучшие результаты роста монокристаллов были получены в опыте 1 (табл.). В этом случае получен материал с бездефектным нарастанием на затравку, характеризующийся невозрожденным рельефом поверхности (0001). В опыте 2 получены кристаллы, характеризующиеся начальными признаками вырождения пинакоида и прокальным ростом. Кристаллы с наиболее вырожденной поверхностью были получены также в опыте 3, что привело к значительному снижению роста процесса выращивания и практически его прекращения.

Таким образом, исследована и разработана технология брикетирования тонкодисперсного порошка диоксида кремния с целью получения монокристаллов кварца. Определены условия выращивания монокристаллов кварца с нормальными поверхностями роста в пинакоидальном направлении.

ԱՄՈՐՖ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻՒԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ ԲՐԻԿԵՏՆԵՐԻ
ԿՎԱՐՑԻ ՄԻԱՔՅՈՒՐԵՂՆԵՐ ԱՃԵՑՆԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեխանիկական և ջերմային մշակման ազդեցությունը նրբադիսպերս ամորֆ սիլիցիումի երկօքսիդի (ԱՍԵ) բրիկետների ըստացման ընթացքի վրա: Ցույց է տրված, որ բրիկետավորված ԱՍԵ-ն որպես բովախառնուրդ օդաազործելու դեպքում հիդրոթերմալ սինթեզի ընթացքում ստացվում են աճի նորմալ մակերեսներով կվարցի միաբյուրեղներ:

PROCESSING OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE INTO
BRIQUETTES FOR QUARTZ MONOCRYSTALLS GROWTH

A. A. VAROUZHANIAN, G. G. MANOUKIAN and M. G. MANVELIAN

The influence of mechanical and heat treatment on the obtaining process of briquettes fine dispersed amorphous silicon dioxide (ASD) has been studied. It has been shown that on using briquetted ASD as a charge quartz monocrystals with normal growth surfaces are obtained in the hydrothermal synthesis process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 381603 (1973), СССР/Манвелян М. Г., Абаджян К. С., Оганян А. М., Хачкаванкцян Ш. С. — Бюлл. изобр., 1973, № 22.
2. Кузнецов В. А., Лобачев А. Н. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 878.
3. Гордиенко Л. А., Мусков В. Ф., Хаджи В. Е., Цинобер Л. И. — Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 2, с. 539.
4. Оганесян Э. Б., Арутюнян Б. С., Оганесян К. Б., Абрамян Р. Э. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1011.
5. Манвелян М. Г., Оганесян К. Б., Оганесян Э. Б., Варужанян А. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 139.
6. Манвелян М. Г., Оганесян К. Б. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 229.
7. Авт. свид. 776995 (1980), СССР/Варужанян А. А., Конская Л. В., Карлов Р. П., Оганесян Э. А. — Бюлл. изобр., 1980, № 41.
8. Kondo S., Muoroya M., Fujiwara F. — J. Coll. and Inter. Sciens. 1976, v. 55, p. 421.

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-ЭТИЛГЕКСАНОЛ ПРИ } 25^\circ$

П. С. ШАМИРЯН и Е. Е. ВИНОГРАДОВ

Институт общей и неорганической химии Российской АН, Москва
Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VII 1991

С целью выяснения необычного действия хлористого лития на растворимость борной кислоты, а также для понимания процессов высаливания в высококонцентрированных (по высаливателю) растворах была исследована экстракционная система $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ при 25°C . Показано, что действие хлористого лития объясняется изменением строения его водных растворов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Изучение экстракционной системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ представляет интерес для решения вопроса об очистке литиевых солей от примесей бора, а также для понимания процессов высаливания в высококонцентрированных (по высаливателю) растворах (в случае $\text{LiCl} \geq 14$ моль/л).

Методика эксперимента

Для изучения экстракции в четырехкомпонентной экстракционной системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ были приготовлены водные растворы хлористого лития различной концентрации, где содержание борной кислоты в водной фазе увеличивалось вплоть до насыщения. Приготовленные водные растворы переносились в сосуд для определения растворимости (от 50 до 100 мл) и добавлялся в таких же объемах экстрагент—2-этилгексанол (т. кип. $181\text{—}185^\circ$, плотность $0,830\text{—}0,834$ г/см³, ТУ 6-05-961-73).

Скорость оборотов мешалки подбиралась достаточной для полного перемешивания фаз. Предварительно было установлено, что, если в системе присутствуют только жидкие фазы, экстракционное равновесие устанавливается с учетом достижения температурного режима за время менее 30 мин. При наличии твердой фазы равновесие достигается за 2—3 суток. Все опыты проводились при температуре 25° . Точность термостатирования составляла $\pm 0,1^\circ$.

Анализ органической и водной фаз на содержание борной кислоты проводился титрованием щелочью в присутствии маннита [1]. Литий определяли методом пламенной фотометрии [2].

Отношение равновесных объемных концентраций в органической фазе к равновесным объемным концентрациям в водной фазе дает соответствующий коэффициент распределения (D).

Результаты опытов и их обсуждение

Полученные экспериментальные значения коэффициентов распределения борной кислоты и хлористого лития приведены в таб-

лице. Явление необычного действия LiCl на повышение растворимости борной кислоты можно объяснить изменением молекулярного состояния хлористого лития. В работе [5] отмечается, что при небольших концентрациях хлористого лития (до 10 моль/л) в растворе имеет место гидратация ионов лития, в результате которой уменьшается количество «свободных» молекул воды, доступной для растворения борной кислоты. Авторы работы [6] на основании экспериментальных результатов предположили, что в чистой воде и растворах хлористого лития в пределах концентрации до 4,5 моль/л преобладает структура воды. Молекулы борной кислоты в таких растворах располагаются по способу, описанному в [7]. Кроме молекул воды, входящих в ближайшую сферу борной кислоты, в таких растворах имеются и молекулы воды в «свободном виде». При повышении концентрации хлористого лития до 9—10 моль/л в водной фазе начинается образование кристаллоидных связей воды первой гидратной сферы борной кислоты с группой $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и структура водного раствора начинает переходить в структуру кристаллогидрата. По-видимому, уже в таких концентрированных растворах хлористого лития остающаяся «свободная» вода может гидратировать лишь небольшие количества молекул борной кислоты, в результате чего и происходит уменьшение растворимости борной кислоты в водной фазе.

В растворах, насыщенных по борной кислоте в водной фазе, в области высоких концентраций хлористого лития замена высаливания борной кислоты на обратный процесс—всаливания, видимо, связана с тем, что в области концентрации хлористого лития от 9 до 12 моль/л происходит изменение ближайшего окружения борной кислоты с замещением молекул воды на анионы хлора, вследствие чего ранее существовавшие аквакомплексы борной кислоты постепенно превращаются в ацидокомплексы. По-видимому, при очень высоких концентрациях высаливателя (более 10 моль/л) увеличение концентрации борной кислоты может происходить только по линии замещения молекул воды в гидратной оболочке ионов, и далее по мере уменьшения среднего расстояния между молекулами борной кислоты и ионами высаливателя этот процесс может привести к образованию малоустойчивых комплексов, включающих молекулы борной кислоты и высаливателя. Таким образом, в области очень высоких концентраций высаливателя при малых концентрациях борной кислоты еще может иметь место гидратация молекул борной кислоты молекулами «свободной» воды, и, следовательно, может происходить процесс обезвоживания борной кислоты. При высоких же концентрациях борной кислоты, когда молекулы борной кислоты оказываются среди молекул воды, входящих в гидратную оболочку ионов высаливателя, можно говорить скорее об оводнении молекул борной кислоты и о комплексообразовании. Структурные изменения в водном растворе, происходящие под влиянием увеличения концентрации хлористого лития (вплоть до самых высоких концентраций), подробно изучены рентгенографическим методом в работе [8].

Полученные экспериментальные данные по распределению хлористого лития между 2-этилгексаналом и водой показали, что при

Распределение борной кислоты и хлористого лития в системе
 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O} - 2\text{-этилгексанол}$ при 25°

Равновесные концентрации, моля/л				Коэффициент распределения	
водная фаза		органическая фаза		$D_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	D_{LiCl}
LiCl	B_2O_3	LiCl	B_2O_3		
1	2	3	4	5	6
1,39	0,076	0,0012	0,040	0,54	0,0008
2,50	0,068	0,0028	0,051	0,75	0,0010
3,82	0,053	0,0046	0,062	1,16	0,0012
5,54	0,035	0,0086	0,085	2,30	0,0015
6,77	0,022	0,0100	0,095	4,18	0,0014
8,21	0,014	0,0440	0,103	7,47	0,0053
10,08	0,007	0,1600	0,106	14,40	0,0158
10,23	0,022	0,2200	0,451	20,21	0,0215
11,25	0,014	0,3000	0,404	28,00	0,0267
12,39	0,012	0,4000	0,425	35,41	0,0322
2,88	0,239	0,0005	0,168	0,70	0,0001
7,56	0,106	0,0020	0,394	3,72	0,0002
10,88	0,040	0,0620	0,551	13,72	0,0057
11,88	0,032	0,0910	0,637	19,72	0,0076
12,68	0,085	0,2060	0,579	6,76	0,0162
2,64	0,308	0,0005	0,212	0,69	0,0082
6,91	0,181	0,0050	0,525	2,89	0,0007
10,23	0,051	0,0428	0,589	11,41	0,0041
11,45	0,082	0,0115	0,902	10,94	0,0010
13,18	0,035	0,0691	0,839	23,92	0,0052
13,98	0,013	0,3890	0,611	46,98	0,0278
7,42	0,198	0,0047	0,577	2,91	0,0006
9,22	0,223	0,0025	0,976	4,38	0,0002
10,37	0,257	0,0028	0,976	3,79	0,00027
12,17	0,357	0,0014	0,103	3,08	0,00011
12,40	0,467	0,0011	1,100	2,35	0,00009
9,00	0,177	0,0069	0,732	4,14	0,00076
9,65	0,080	0,0200	0,704	8,75	0,00210
9,65	0,127	0,0080	0,831	6,51	0,00086
10,52	0,133	0,0110	0,846	7,12	0,00110
11,45	0,186	0,0020	1,026	5,50	0,00018
12,40	0,253	0,0010	1,080	4,26	0,00011
12,89	0,338	0,0007	1,114	3,29	0,00005
13,98	0,179	0,0008	1,089	6,09	0,00006
8,57	0,138	0,0100	0,666	4,82	0,00110
10,44	0,169	0,0320	0,985	5,82	0,00019
11,53	0,268	0,0007	1,052	3,91	0,00006
12,24	0,166	0,8043	1,018	6,11	0,03170
13,38	0,167	0,0007	1,081	6,48	0,00005

2	2	3	4	5	6
13,84	0,350	не обн.	1,083	3,03	—
13,99	0,007	0,8200	1,088	26,13	0,05860
8,07	0,116	0,0114	0,568	5,09	0,00147
9,08	0,206	0,0023	0,930	4,49	0,00025
9,80	0,241	0,0008	0,032	4,27	0,00008
10,52	0,265	0,0007	1,069	4,03	0,00036
13,97	0,020	0,1300	0,836	41,00	0,00930
12,25	0,447	0,0024	1,096	2,44	0,00002
13,70	0,706	0,00108	1,076	1,52	0,000006
4,68	0,009	0,0043	0,024	2,46	0,00009
9,51	0,005	0,2225	0,048	9,67	0,0128
12,97	0,006	0,7205	0,167	25,09	0,0555
4,68	0,049	0,0036	0,086	1,74	0,0007
9,51	0,018	0,0900	0,181	10,19	0,0093
12,97	0,011	0,4409	0,400	35,66	0,0340
4,68	0,089	0,0035	0,152	1,69	0,0007
9,51	0,039	0,0380	0,350	8,85	0,0040
12,97	0,018	0,3218	0,680	36,56	0,0248
4,68	0,152	0,0033	0,237	1,56	0,0007
9,51	0,084	0,0176	0,577	6,83	0,0018
12,96	0,125	0,0115	1,056	8,42	0,0008
4,63	0,204	0,0032	0,297	1,45	0,0007
9,62	0,132	0,0109	0,692	5,22	0,0011
13,69	0,340	0,0003	0,101	3,23	0,00002
4,68	0,218	0,0031	0,333	1,53	0,0006
9,62	0,171	0,017	0,780	4,54	0,0012
13,69	0,396	0,0004	1,089	2,75	0,00003
13,80	—	0,1000	—	—	0,2870
2,16	—	0,0007	—	—	0,0003
4,75	—	0,0032	—	—	0,0006
9,51	—	0,1350	—	—	0,0142
—	0,498	—	0,156	0,33	—

наличии больших концентраций хлористого лития в водной фазе переход LiCl в органическую фазу становится ощутимым. Для таких насыщенных растворов хлористого лития в отсутствие борной кислоты коэффициент распределения достигает значений до 0,28. В присутствии борной кислоты экстракция хлористого лития несколько уменьшается, а при концентрациях хлористого лития, близких к насыщению в водной фазе, экстракция LiCl при наличии борной кислоты резко уменьшается.

При высоких концентрациях хлористого лития и борной кислоты уменьшение D_{LiCl} можно объяснить также процессами оводнения и комплексобразования. Однако в этом случае имеет существенное значение конкурентное распределение хлористого лития и борной кислоты между фазами.

Следует отметить, что вышеприведенные явления, связанные с наличием очень высоких концентраций высаливателя, наиболее ярко выражаются в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O}$, где концентрация хлористого лития достигает значения 14 моль/л. Эти явления мало характерны для других систем, где концентрация высаливателя не очень большая.

Химическое и ИК спектроскопическое исследования твердых фаз в точках, лежащих на кривой насыщения борной кислоты, показали, что в твердой фазе присутствует только борная кислота.

Формально, учитывая изменение знака высаливающего действия хлористого лития, можно говорить о том, что в очень концентрированных растворах ион лития ведет себя как ион с отрицательной гидратацией.

ՐՈՐԱԹՔՎԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-էթիլհեքսանոլ}$ 25°—ՈՒՄ

Վ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ Լ Ե. Ե. ՎԻՆՈԳՐԱԴՈՎ

$\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-էթիլհեքսանոլ}$ համակարգի ուսումնասիրությունը պայմանավորված է պարզելու լիթիումի քլորիդի յուրօրինակ ազդեցությունը բորաթթվի լուծելիության վրա, ինչպես նաև հետազոտելու բարձր կոնցենտրացիայի աղարկչի լուծույթներում աղարկման պրոցեսները:

Ցույց է տրված, որ լիթիումի քլորիդի յուրօրինակ ազդեցությունը բորաթթվի լուծելիության վրա բացատրվում է լիթիումի քլորիդի ջրային լուծույթների կառուցվածքների փոփոխմամբ:

EXTRACTION OF BORIC ACID IN THE SYSTEM $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-ETHYLHEXANOLE AT } 25^\circ\text{C}$

P. S. SHAMIRIAN and Ye. Ye. VINOGRADOV

For elucidating the unusual action of lithium chloride on the solubility of boric acid as well as understanding the salting out processes of high-concentrated solutions, the extraction system $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-ethylhexanole}$ has been studied. It has been shown, that the unusual action of lithium chloride on the solubility of boric acid is explained by the change of the structure of its aqueous solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кешан А. Д. — Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, АН ЛатвССР, 1955, с. 180.
2. Алесковский В. Б. — Физико-химические методы анализа. Л., Химия, 1971, с. 424.
3. Николаев А. В., Курнакова А. Г., Яковлев И. И. — ЖНХ, 1960, т. 5, вып. 8, с. 1832.
4. Виноградов Е. Е., Азарова Л. А. — ЖНХ, 1973, т. 18, вып. 6, с. 1631.
5. Года Г. К., Клавиня Л. А. — ЖНХ, 1971, т. 16, вып. 12, с. 3390.
6. Хрипун М. К., Ефимов А. Ю., Лилич Л. С., Шматко А. Г. — ЖСХ, 1985, т. 26, вып. 3, с. 88.
7. Мукажанов М. Б., Кононова Г. Н. — ЖНХ, 1984, т. 29, вып. 12, с. 3181.
8. Narten A. H., Vasilov F., Levy H. A. — J. Chem. Phys., 1973, v. 53, p. 5017.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 545.82+546.173+547.97

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА

А. Г. ГАЙБАКЯН и И. Т. ХАЛАТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 III 1991

Риванол и основание риванола могут быть использованы в качестве реагентов для спектрофотометрического определения нитрита. Определение может быть проведено в среде 1—4,5 М по серной кислоте, $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^3$.

Табл. 4, библиограф. ссылки 5.

Определение нитрита в присутствии нитрата—важная аналитическая задача, в частности, при анализе почв. Разработано большое число фотометрических методов определения нитрита, многие из которых используют разновидности реакции Грисса-Илосвая, позволяющие определять малые количества нитрита [1].

Ранее риванол был использован для визуального определения нитрита [2]. Позже риванол и другие диаминоакридины (профлавин, трипафлавин) были использованы для количественного определения нитрита в 0,02 М HCl в случае риванола, и в широкой области pH в случае диаминоакридинов. Продукты этих реакций не выделялись [3, 4].

С целью выявления специфичности риванола по отношению к нитрат-иону нами исследована возможность использования риванола и основания риванола для определения нитрита в сернокислой среде. Известные методы определения нитрита не обеспечивают прямолинейной зависимости между количеством нитрита и оптической плотностью раствора в среде H₂SO₄ [1].

Экспериментальная часть

Основание риванола получали из медицинского препарата после перекристаллизации из водного щелочного раствора, чистоту препарата контролировали по содержанию азота (%N—17,70). Стандартные растворы нитрита готовили растворением нитрита натрия или калия в дистиллированной воде, рабочие растворы—разбавлением исходного раствора, растворы красителей—растворением соединений в теплой воде. Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре «СФ-16», а измерение оптических плотностей отдельных растворов производили на приборе «ФЭК-56 М». Буферные растворы готовили по методике [5].

Определение нитрита в буферированных растворах, на наш взгляд, не может быть перспективным, т. к. с внесением буферной среды мы вносим посторонние ионы, количество которых значительно превосходит определяемое количество нитрита; сказывается мешаю-

щее действие этих ионов. Исследование проводилось в сернокислой среде.

Таблица 1

Данные спектров поглощения соединения нитрита с основанием риванола. Среда 0,9 М H_2SO_4 , $V = 10$ мл, $[\text{основание}] = 2 \cdot 10^{-4}$ М, A — оптическая плотность окрашенного раствора, A_0 — оптическая плотность „холостого раствора“

λ , нм	A/A_0	$A_0/\text{H}_2\text{O}$
340	0,59	0,24
350	0,36	0,20
360	0,23	0,22
370	0,29	0,25
390	0,16	0,30
400	0,12	0,32
410	0,14	0,40
420	0,14	0,38
430	0,14	0,35
440	0,14	0,33
450	0,05	0,18
460	0,09	0,08
470	0,09	0,04
480	0,10	0,02
490	0,11	0,01
500	0,11	0,01
510	0,12	0,01
520	0,12	0,005
530	0,11	0,00
540	0,11	0,00
550	0,10	0,00
560	0,09	0,00
570	0,07	0,00
580	0,05	0,00

Таблица 2

Данные спектров поглощения соединения нитрита с риванолом. Среда — 1 М H_2SO_4 ; $[\text{N}] = 10$ мкг, $V = 20$ мл образца, $[\text{Рив}] = 7,27 \cdot 10^{-4}$ М

λ , нм	A/A_0	$A_0/\text{H}_2\text{O}$
460	0,05	0,15
470	0,18	0,12
480	0,23	0,10
490	0,28	0,10
500	0,30	0,10
510	0,31	0,10
520	0,32	0,09
530	0,32	0,09
540	0,31	0,10
550	0,27	0,09
560	0,20	0,09
570	0,18	0,08
580	0,15	0,06
590	0,13	0,05
600	6,10	0,03
610	0,08	0,02

Установлено, что в сернокислой среде максимумы светопоглощения соединения нитрита с основанием риванола находятся при 340, 410—430, 500—540 нм, а с риванолом — при 330, 505—540 нм (табл. 1, 2). Взаимодействие нитрита с основанием риванола имеет место в широкой области кислотности, оптимальная — 1,5—4,0 М по H_2SO_4 , а также в области рН 4—8 (табл. 3).

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается также в случае основания риванола, причем пределы определения значительно расширяются в случае последнего, доходя до 50 мкг нит-

ритного азота в 10 мл анализируемого образца, в случае риванола до 20 мкг. При исследовании влияния нитрат-ионов показано, что в области pH 6—7 мешающее влияние нитрат-ионов сказывается меньше по сравнению с сернокислой средой. Присутствие молочной кислоты еще более снижает влияние нитрата. Значительные количества NaCl, KBr не мешают определению. Мешают ионы Ca^{++} , Fe^{+++} , $\varepsilon = 4,02 \cdot 10^3$ при расчете на нитрит-ион.

Таблица 3

Зависимость окраски соединения нитрита с риванолом (а, 1),
холостого раствора (а, 2) и с основанием риванола
от кислотности среды (б, 1)

а) 1. 2. $\lambda - 530 \text{ мμ}$			б) 1. $\lambda - 546 \text{ мμ}$			
$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	A/A_0	A_0/H_2O	$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	A/A_0	pH	A/A_0
0.25	1,30	0,59	0.5	0,12	1,0	0,16
0.50	1,40	0,60	1.0	0,18	2,0	0,18
1,0	1,42	0,60	1,5	0,19	3,0	0,18
1,5	1,43	0,60	2,0	0,19	4,0	0,05
2,0	1,50	0,59	2,5	0,20	5,0	0,05
2,5	1,60	0,60	3,0	0,22	6,0	0,06
3,0	1,60	0,59	3,5	0,24	7,0	0,05
3,5	1,60	0,59	4,0	0,24	8,0	0,05
4,0	1,60	0,60	5,0	0,25	9,0	0,06
			5,5	0,25	10,0	0,04
			6,0	0,22	10,5	0,02
			6,5	0,18		
			7,0	0,08		
			8,0	0,05		
			9,0	0,02		
			10,0	0,02		

Построение калибровочной кривой проводят следующим образом: в градуированные пробирки помещают точные количества стандартного раствора NaNO_2 (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 мл), доливают по 0,5 мл 0,05% водного раствора красителя, 4 мл 4 М H_2SO_4 , доводят объем раствора до 10 мл и измеряют оптическую плотность относительно аналогично приготовленного «холостого» раствора.

Воспроизводимость определения проверяют методом добавок нитрита (табл. 4).

Оптическая плотность растворов устойчива в течение рабочего дня.

Анализ кривых светопоглощения исследуемых соединений и холостых растворов показывает, что образующееся соединение не принадлежит к типу ионных ассоциатов. По-видимому, оно является диазосоединением основания риванола.

При определении соотношения нитрита и основания риванола при различных длинах волн и разных суммарных концентрациях

нитрита и риванола найдено, что при суммарной концентрации $2,17 \cdot 10^{-4}$ получается соотношение 1:1 при использовании светофильтра № 1 и оптимальной длине волны 330 нм. При других длинах волн это соотношение нарушается.

Таблица 4

Добавлено нитрита, мкг	Найденно, мкг	Погрешность, отн. %
—	0,50	—
5	5,80	+3,45
10	10,07	-4,09
15	15,10	-2,60
25	25,07	-1,70

Это обстоятельство косвенно подтверждает, что в реакцию диазотирования вступает только одна аминогруппа в боковом ядре в молекуле основания риванола.

ՆԻՏՐԻՏԻ ՍՊԵԿՏՐՈՉՈՒՖԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ և Ի. Բ. ԽԱԼԱՅԱՆ

Ռիվանոլը և ռիվանոլի հիմքը կարող են օգտագործվել որպես բևեռացնող նիտրիտի սպեկտրոֆոտոմետրիկ ըրոշման համար: Որոշումը կարելի է իրականացնել ծծմբաթթվական միջավայրում՝ 1—4,5 մ H_2SO_4 կոնցենտրացիայի դեպքում, $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^3$: Առաջացած միացությունը չի պատկանում իոնական ասոցիատների շարքին: Մեթոդի ճշտությունը ստուգված է ավելացման եղանակով:

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NITRITE

A. G. GAYBAKIAN and I. T. KHALATIAN

Rivanol and rivanol base may be used for the nitrite spectrophotometric determination. The determinations were carried out in solutions of sulphuric acid (1—4,5 M H_2SO_4). The accuracy of the obtained results was checked up by addition method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уильямс У. Дж. — Определение анионов. — М., Химия, 1982, с. 151.
2. Пономарев В. Д. — Аналитическая химия. М., Высшая школа, 1982, с. 264.
3. Багдасаров К. Н., Коваленко Л. Н., Ивахненко П. Н. — Изв. вузов, сер. хим. и хим. технол., 1964, № 5, с. 736.
4. Ивахненко П. Н., Чигаренко Л. С., Белогорцев В. Д. — ЖАХ, 1977, т. 32, вып. 8, с. 1613.
5. Лурье Ю. Ю. — Справочник по аналитической химии, М., Химия, 1979, с. 480.

КРУГОВАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

РАЗДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА НА ИОНИТОВЫХ СЛОЯХ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 31 V 1991

Разработаны новые ионообменно-тонкослойно-хроматографические (ИОТСХ) методы разделения микроколичеств Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) в различных их сочетаний в круговом варианте. В качестве подвижной фазы для разделения изученных ионов использованы растворы минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4), оптимальными концентрациями которых являются 1,0; 0,1; 0,5 и 0,5 М, соответственно.

Установлено, что ионитовые пластинки фиксион-50 вполне пригодны для разделения и анализа смесей названных элементов.

Библ. ссылок 8.

Спустя 10 лет со дня открытия тонкослойной хроматографии (ТСХ) в 1938 г. [1] Майнгард и Холл [2] осуществили разделение кобальта и никеля на слое силикагеля круговым вариантом ТСХ и показали его экспрессность.

1960 год считается началом развития ТСХ неорганических веществ. Одновременно в качестве неподвижных фаз (НФ) стали широко применяться различные по составу и характеру порошкообразные вещества, среди них особенно ионообменники различной природы, в том числе ионообменные смолы [3—7]. В процессе разделения неорганических ионов методом ТСХ на ионитовых слоях преобладает ионообменный механизм и поэтому этот вариант называется ионообменной ТСХ (ИОТСХ).

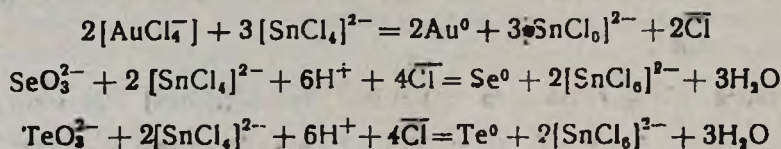
В работе [8] отмечаются существенные преимущества кругового варианта ТСХ (КрТСХ) по сравнению с линейной ТСХ. Эти и другие важные преимущества КрТСХ, а также отсутствие в литературе данных по применению этого эффективного варианта анализа на ионитовых слоях к системам, содержащим золото, селен и теллур, послужили основой для проведения данного исследования, целью которого явилась разработка новых эффективных КрИОТСХ методов разделения названных элементов в различных их сочетаниях.

Экспериментальная часть

В работе использованы пластинки фиксион-50 (производство Венгрии), приготовленные из высокочистого порошка сильнокислотного катионита однородного состава и не имеющие на поверхности трещин. Пластинки до начала эксперимента с помощью особого устройства с нивелирующим пузырьком приведены в строго горизонтальное положение. Для поддержания постоянства газовой атмосферы над пластинкой подачу подвижной фазы (ПФ) проводили

микробюреткой, имеющей в сливном отверстии кусочек фильтровальной бумаги, вводимой через узкое отверстие перевернутой воронки, с целью получения необходимой скорости потока ($\sim 0,1$ мл/мин). Для исключения возможности повреждения поверхности сорбента и предотвращения образования капель элюента кончик бюретки находился на расстоянии 0,3 мм от поверхности пластинки.

Методика. Ионитовые пластинки вырезают в виде круга желаемого диаметра, в центре которого наносят 10—20 мкл анализируемого раствора с помощью аппликатора. Фронт ПФ распространяется от центра, с которого подается элюент, к периферии. При перемещении ПФ на заданное расстояние от центра хроматографирование заканчивают, затем после частичной сушки пластинки при комнатной температуре опрыскивают 10% раствором SnCl_2 в 2 М HCl , проявляют хроматограмму. При этом золото, селен и теллур восстанавливались до элементного состояния, и пятна в форме круга окрашиваются: золота—в пурпурный, селена—в желто-коричневый, а теллура—в черно-коричневый цвета согласно реакциям:



Из проявленной хроматограммы рассчитывают R_f ионов, а также оценивают форму и количество образуемых зон ионов на круговой хроматограмме. Применяли пластинки фиксации-50 в Na-форме разного диаметра. Для сравнения данных, полученных линейной ИОТСХ и КрИОТСХ-вариантом, в качестве ПФ выбраны растворы соляной, серной, азотной и хлорной кислот разной концентрации, в которых смеси исследованных ионов достаточно хорошо разделяются. Иногда для получения полной информации применяли такие ПФ, в которых эти смеси вообще не разделяются или же разделяются частично, т. е. расположенные по соседству зоны перекрываются не полностью.

Опыты показали, что лучшее разделение смесей этих ионов обеспечивается при использовании в качестве ПФ растворов минеральных кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и HClO_4 с концентрацией 1,0; 0,1; 0,5 и 0,5 М, соответственно.

Хроматограммы разделения смеси Au (III), Se (IV) и Te (IV) показывают, что разрешающая способность такого варианта очень большая, расход времени для одного анализа при диаметре пластинки 5—6 см составляет 4—5 мин, отсутствует перекрывание зон, наблюдаемое в линейном варианте ИОТСХ. Вместе с этим, техника выполнения такого варианта проста, причем получаются весьма воспроизводимые и правильные результаты.

Можно считать установленным и тот факт, что в области меньшей динамики слоя, т. е. при больших значениях R_f смеси Se (IV) и Se (VI), Se (IV) и Te (IV), Se (VI) и Te (VI), которые не разделялись в линейном варианте ИОТСХ, в случае КрИОТСХ в идентичных условиях хорошо разделяются. При использовании избран-

ных нами ПФ золото всегда остается в центре диска, т. е. на месте нанесения капли исследуемых смесей.

Таким образом, разработаны новые эффективные ионообменно-тонкослойно-хроматографические методы в круговом варианте разделения микроколичеств Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) в различных сочетаниях. Приведенные хроматограммы показывают, что пластинки фиксирон-50 вполне пригодны для КрИОТСХ анализа. Круговой вариант имеет существенные преимущества по сравнению с линейным вариантом ИОТСХ.

ՇՐՋԱԿԾԱՅԻՆ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԴՐԱՅԻՍ

ՈՍԿՈՒ, ՍԵԼԵՆԻ և Կ ՏԵԼՈՒՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԻՈՆԻՏԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Դ. Ի. ՀԱՄՈՒԻ

Մշակված են Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) և Te (VI) իոնների խառնուրդների բաժանման իոնափոխանակային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական նոր եղանակներ շրջագծային տարբերակի կիրառմամբ: Նշված իոնների բաժանման համար հարմար շարժուն ֆազ են հանդիսանում հանքային (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) թթուների համապատասխանաբար 1,0, 0,1, 0,5 և 0,5 Մ լուծույթները:

Հաստատված է, որ ֆիկսիրոն-50-ի իոնիտային շերտերը միանգամայն պիտանի են նշված իոնների խառնուրդների բաժանման և անալիզի համար:

CIRCULAR TLC

SEPARATION OF Au, Se AND Te ON IONITE LAYERS

D. S. GAYBAKIAN and D. I. HAMOUI

A new variation of ion-exchange TLC—circular TLC has been worked out to separate Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) and Te (VI). As mobile phases may be used mineral acids—HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, optimal concentrations of which are correspondingly 1,0; 0,1; 0,5 and 0,5 M.

It has been established that Fixion-50 type ionite layers are quite useful for separating and analysis of above-mentioned ions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Измаилов Н. А., Шрайбер М. С. — Фармация, 1938, № 3, с. 1.
2. Meinhard J., Hall N. — Analyt. Chem., 1949, v. 21, p. 185.
3. Sherma J. — Chromatogr., 1965, v. 19, № 2, p. 458.
4. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzi D. — Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 442.
5. Frache G., Dadone A. — Chromatographia, 1971, v. 4, № 4, p. 156.
6. Шульга В. А., Сенявин М. М., Белоусова М. Я., Баранушас В. Ю., Никитенко З. Т. — Зав. лаб., 1980, т. 46, № 10, с. 892.
7. Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Хамуи Д. И., Давтян М. У. — Зав. лаб., 1991, т. 57, № 2, с. 12.
8. Златкис А., Кайзер Р. — Высокоэффективная тонкослойная хроматография. М., Мир, 1979, 245 с.

АНТИКРУГОВАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА НА ИОНИТОВЫХ СЛОЯХ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 31 V 1991

Разработаны новые ионообменно-тонкослойно-хроматографические (ИОТСХ) методы разделения микроколичеств Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) в антикруговом варианте. Установлена степень влияния некоторых параметров: концентрации растворов подвижной фазы, содержание разделяемых ионов и диаметра круга ионитовых пластин фиксион-50 на полноту разделения и степень концентрирования названных элементов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Антикруговое хроматографирование является противоположным процессом обыкновенного кругового хроматографирования. Подвижная фаза (ПФ) подается к слою по окружности. По данным некоторых авторов [1], антикруговой тонкослойно-хроматографический процесс (АКрТСХ) является неконтролируемым. Однако такой вариант отличается от всех видов ТСХ максимальной емкостью и значительной скоростью проявления. Имеющиеся в литературе ограниченные данные относятся, в основном, к анализу органических веществ [2], причем, анализ проводится на традиционных сорбентах. Антикруговая ТСХ была использована для одновременного разделения в течение 3—4 мин до 48 образцов [3]. Ранее для анализа золота, селена и теллура антикруговая ТСХ не применялась и, соответственно, в качестве неподвижной фазы (НФ) не были использованы ионитовые слои. Для достижения такой цели была поставлена задача, решение которой осуществлялось в рамках настоящего сообщения.

Экспериментальная часть

Были применены диски различного диаметра из ионитовых пластин фиксион-50 (производство Венгрии), имеющие однородный состав высокочистого порошка сильнокислотного катионита, используемого в качестве закрепленного слоя, и не имеющие трещин на его поверхности. Пластинки до начала проведения эксперимента с помощью особого устройства с нивелирующим пузырьком были приведены в строго горизонтальное положение. В работе применялись пластинки фиксион-50 в Na-форме, а анализируемые растворы, содержащие Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI), наносились как в индивидуальном состоянии, так и в смесях различных сочетаний.

Методика: Исследуемые растворы наносились на линии, отстоящие на 1 см от края диска ионитовой пластинки на определенном расстоянии друг от друга в виде капель с помощью трафарета, приготовленного из хроматографической бумаги в виде круга с острыми треугольными концами. Трафарет погружался острыми концами в ПФ, а сплошной круг бумаги легким нажимом располагался на пластинке на расстоянии 0,5 см от нанесенных для анализа образцов (стартовой линии). Жидкость с большой скоростью перемещается от краев пластинки к центру круга. По достижении ПФ центра пластинку вынимают и после частичной сушки при комнатной температуре опрыскивают её проявляющим 10% раствором SnCl_2 в 2 М HCl . При этом золото, селен и теллур восстанавливаются до элементного состояния, а пятна в виде кружков окрашиваются: золото—в пурпурный, селен—в желто-коричневый, а теллур—в черно-коричневый цвета. Окрашенные в разные цвета зоны ионов металлов в виде кругов располагаются в определенном порядке от центра к краям.

Было установлено, что число капель нанесенных растворов на стартовую линию ионитовой пластинки зависит от диаметра круга. Для поддержания постоянства параметров эксперимента на стартовые линии наносили по 100 мкл анализируемых растворов. В качестве ПФ использовали растворы соляной кислоты 0,75 и 1,0 М концентраций, щавелевой кислоты— 10^{-3} М и солей лимонной, винной и щавелевой кислот— 10^{-3} М, а также дистиллированную воду.

Обсуждение полученных результатов

Было изучено влияние следующих факторов на возможность разделения и степень концентрирования изученных элементов: концентрации растворов ПФ, концентрации разделяемых ионов, диаметра круга ионитовых пластин. Лучшее разделение смесей Se (IV) и Te (IV) обеспечивается при использовании в качестве ПФ 0,75 М раствора HCl . Указанные ионы также разделяются и в дистиллированной воде. В таких условиях величины $R_{f_{\text{ан.кр.}}}$ (значения R_f в исследованном варианте) в кислоте составляют для Se (IV) —0,97 и Te (IV) —0,33, 0,98 и 0,02—0,35—в дистиллированной воде, соответственно. Величины $R_{f_{\text{ан.кр.}}}$ зависят от природы и концентрации ПФ, но не зависят от исходных концентраций исследуемых растворов, которые составляют 0,01; 0,05; 0,10; 0,25; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/мл. После проявления хроматограмм окрашенные зоны Se (IV) видны при концентрации 0,05 мг/мл и более, а зоны Te (IV) —при концентрации 0,1 мг/мл. Эти значения при визуальном детектировании можно считать пределами обнаружения (ПО) изученных ионов. При УФ детектировании пятна ионов хорошо видны при концентрациях значительно ниже этих пределов. Объем наносимых исследуемых растворов зависят от диаметра круга пластинки. Установлено, что при различных диаметрах расходуются следующие количества растворов: 6 см—0,01 мл; 10 см—0,08 мл; 15 см—0,14 мл; 19 см—0,20 мл. При этом

время хроматографирования составляет соответственно 3, 7, 15 и 25 мин. Выбор диаметра пластинки также зависит от назначения и условий исследований. Для разделения сложных смесей, содержащих 10—12 компонентов, при удачном подборе состава и концентрации ПФ применение пластин диаметром 8—10 см вполне приемлемо.

Для некоторых опытов приводятся сравнительные данные величин R_f для Se (IV) и Te (IV), рассчитанных из хроматограмм, полученных как при линейной, так и круговой [4, 5] и антикруговой ИОТСХ.

Таблица

Зависимость R_f Te (IV) от варианта ИОТСХ
на пластинках фиксион-50 в Na-форме

Природа ПФ	$R_{f \text{ лин.}}$	$R_{f \text{ кр.}}$	$R_{f \text{ ан. кр}}$
HCl 0,75 М	0,4	0,36	0,33
Дистиллиров. вода	0,1—0,6	0,05—0,5	0,02—0,35

Из приведенных в таблице данных можно заключить, что наблюдается закономерный ряд:

$$R_{f \text{ лин.}} > R_{f \text{ кр.}} > R_{f \text{ ан. кр.}}$$

Нами установлено, что сравнительно хуже разделяются Se (IV) и Se (VI). Для более эффективного разделения перспективно использование в качестве ПФ растворов органических кислот и их солей небольших концентраций.

Что касается степени концентрирования ионов при хроматографировании смесей АКрИОТСХ вариантом, то как нами было показано, она зависит от величины $R_{f \text{ ан. кр.}}$ ионов и диаметра круга (диска) пластин. Установлено, что в линейной ТСХ, если величины $R_f \geq 0,8—0,9$, например, для Se (IV), Se (VI) и Te (VI) в солянокислых растворах, то на ионитовых пластинках диаметром 6 см эти ионы концентрируются в 8—10 раз, а при прочих равных условиях и использовании пластинок диаметром 10 см можно добиться концентрирования в пределах до 25—30 раз.

Таким образом, нами разработаны новые антикруговые варианты ИОТСХ разделения ионов металлов и установлена степень влияния некоторых параметров: концентрации растворов ПФ, содержания разделяемых ионов и диаметра круга ионитовых пластин на полноту разделения и степень концентрирования ионов редких элементов.

ՀԱՎԱՇՐՋԱԳԾԱՅԻՆ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ:

ՈՍԿՈՒՆ, ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԻՈՆԻՏԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿԻԱՆ և Դ. Ի. ՀԱՄՈՒԻ

Մշակված են Au(III), Se(IV), Se(VI), Te(IV) և Te(VI) իոնների խառնուրդների բաժանման իոնափոխանակային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական նոր եղանակներ հակաշրջագծային տարբերակի կիրառմամբ:

Պարզվել է փորձի մի քանի պարամետրերի, այդ թվում շարժուն ֆազի կոնցենտրացիայի, բաժանվող իոնների պարունակության և ֆիկսիոն—50-ի խոնիրային թիթեղների տրամագծի ազդեցությունը այդ իոնների բաժանման լրիվության և դրանց կոնցենտրացման աստիճանի վրա:

ANTICIRCULAR TLC

SEPARATION OF Au, Se AND Te ON IONITE LAYERS

D. S. GAYBAKIAN and D. I. HAMOUI

Using anticircular variation of ion-exchange TLC a new methods of the separation of Au(III), Se(IV), Se(VI), Te(IV) and Te(VI) have been worked out.

The dependence of the completeness of the separation and the degree of separating ions concentrating on the concentration of the mobile phase and the Ionite films diameter of fixion-50 has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kaiser R. — High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun., 1978, v. 1, p. 164.
2. Bernard F., Sherma J. Thin — Layer Chromatography techniques and application. Sc-nd Edition. 1986, Marcel Dekkering, New-York, p. 394.
3. Po A. L., Wan and Irwin W. — High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun., 1979, v. 2, p. 623.
4. Гайбакян Д. С., Хамун Д. И. — Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 3—4, с. 183.
5. Хамун Д. И. — Состояние и комплексообразование золота, селена и теллура, способы их разделения и определения методом ионообменной тонкослойной хроматографии. Автореферат дисс. на соис. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1991, 154 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.233.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
1-АРИЛ(ФУРФУРИЛ)-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНОВ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, М. А. БАБАЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

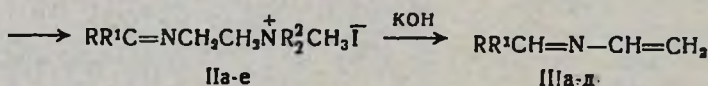
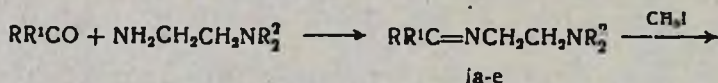
Армянский институт прикладной химии, Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 II 1992

Щелочным расщеплением N,N,N-триалкил-4-арил(фурфурил)-3-азабутен-3-иламмониййодидов осуществлен синтез 1-арил(фурфурил)-2-азабутадиенов-1,3. Установлено, что присоединение спиртов к азадиенам происходит по C=C связи. Ход взаимодействия с аминами в сильной степени зависит от природы нуклеофила.

Библ. ссылок 2.

В предыдущих исследованиях были описаны синтез и взаимодействие с некоторыми нуклеофилами 1-фенил-2-аза- и 1-(*п*-метоксифенил)-2-азабутадиенов-1,3 (IIIa, б), полученных щелочным расщеплением диэтилметиламмониевых солей, содержащих соответствующую 4-арил-3-азабутен-3-ильную группу [1]. В настоящей работе осуществлен синтез триметил-[4-арил(фурфурил)-3-азабутен-3-ил]аммониййодидов (IIa-в): синтезированы вышеупомянутые азадиены из триметиленовых аналогов названных солей, а также впервые получены 1-фурфурил-(IIIв), 1-*п*(нитрофенил)-2-азабутадиены-1,3 (IIIг), 2-фенил-3-азабутадиен-2,4 (IIIд) и изучены некоторые их превращения. Нужные в синтезе солей 1-диалкиламино-4-арил(фурфурил)-3-азабутены-3 (Ia-e) получены, в свою очередь, взаимодействием N,N-диалкилэтилендиаминов с соответствующими карбонильными соединениями.

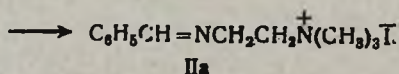
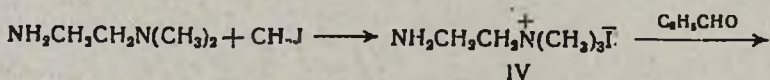


1—IIa. R=C₆H₅. R¹=H; 1—IIIб. R=*п*-CH₃O—C₆H₄, R¹=H;

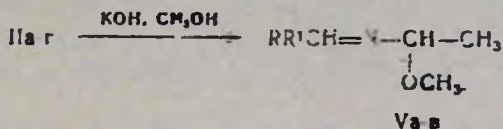
1—IIIв, е. R= , R²=H; 1—IIIг. R=*п*-NO₂C₆H₄, R¹=H;

1—IIIд. R=C₆H₅. R¹=CH₃; 1, IIa, б, в. R²=CH₃; 1, IIг, д, е. R²=C₂H₅.

Для получения соли IIa использован также второй путь:



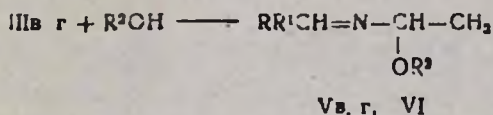
Исследования показали, что аммониевые соли IIa-e легко подвергаются щелочному расщеплению в полярных растворителях (ацетонитрил, метиленхлорид, тетрагидрофуран) уже при комнатной температуре с образованием азиатиенов. Расщепление тех же солей в метаноле привело к образованию соответствующих 1-арил-2-аза-3-метоксибутиенов-1.



Va. R=C₆H₅. R'=H; Vб R=п-CH₃O-C₆H₄. R'=H; Vв. R=. R'=H.

Ранее нами было установлено, что присоединение спиртов к азиатиенам IIIa и IIIб приводит к образованию тех же продуктов, которые получаются при щелочном расщеплении в спиртах диэтилметиламмониевых солей с соответствующей 4-арил-3-азабутен-2-ильной группой, т. е. к 2-алкокси-3-азабутенам-3 [1].

Аналогичная картина наблюдается при переходе к азиатиенам IIIв-г. Легкость присоединения спирта зависит от строения последнего. Так, если метиловый спирт успешно реагирует с 1-фурфурил-2-аза-1,3-бутадиеном при кипячении, то в случае этилового спирта для получения сравнительно высоких выходов (48%) требуется наличие каталитического количества поташа. В его отсутствие, по данным ПМР, реакция протекает на 60—65%.



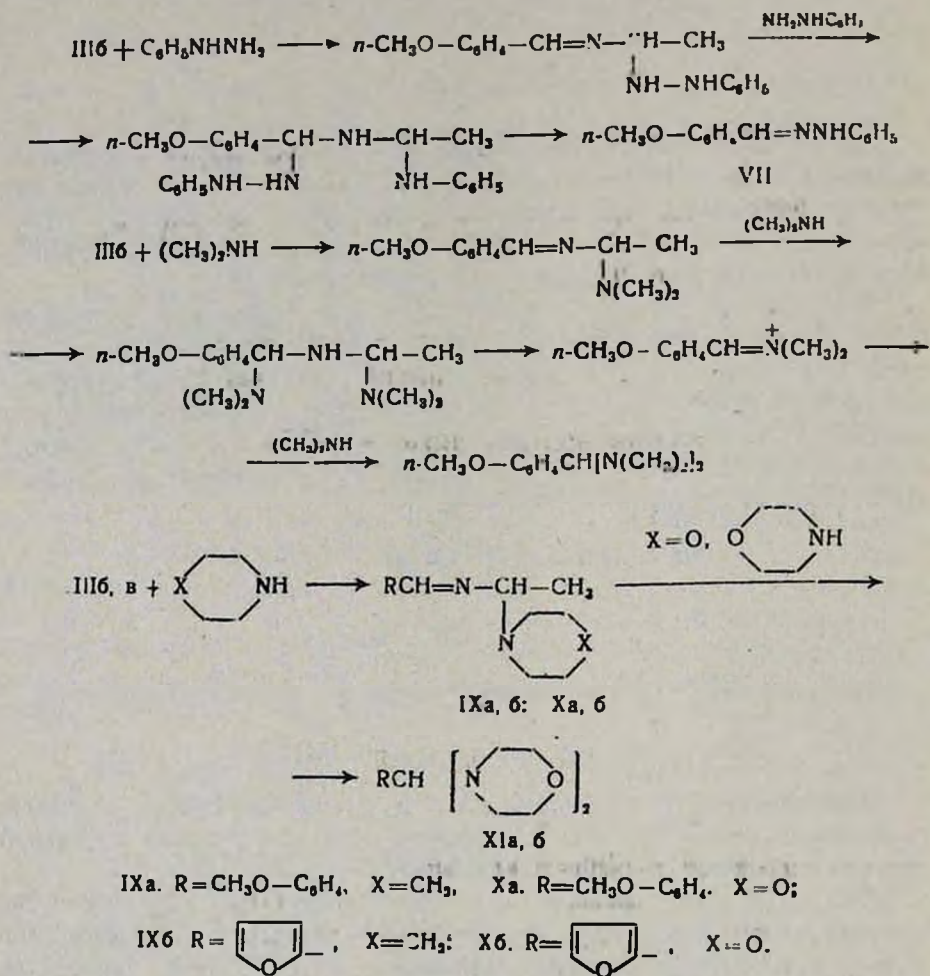
Vв. R=. R'=H. R²=CH₃; Vг. R=. R'=H. R²=C₂H₅;

VI. R=п-NO₂-C₆H₄. R'=H. R²=CH₃.

Исследовано также взаимодействие азиатиенов IIIб, в с азотсодержащими нуклеофилами. Установлено, что ход реакций в сильной степени зависит от строения нуклеофила.

Так, 1-(п-метоксифенил)-2-аза-1,3-бутадиен (IIIб) образует с фенилгидразином фенилгидразон анисового альдегида, с диметиламином—п-метоксибензильденбисдиметиламин с 86 и 50% выходами, соответственно. В результате же взаимодействия того же соединения, а также 1-фурфурил-2-аза-1,3-бутадиена (IIIг) с эквимольным количеством пиперидина и морфолина были выделены продукты присоединения по винильной группе с атомом азота в положении 3 и метильной группой. Строение этих соединений установлено с помощью данных ПМР. При использовании в этих условиях избыточного количества морфолина были получены соответственно п-метоксибензильден- и фурфурильденморфолины.

Для объяснения полученных данных возможны несколько альтернативных объяснений. Из них в настоящее время на основании данных, полученных в реакциях с морфолином, и не допуская резкого различия в механизме реагирования разных аминов, мы отдаем предпочтение включающему в себя первоначальную атаку амина по метиновому атому винильной группы с образованием продукта присоединения с метильной группой. После этого при наличии избытка амина атакуется углеродный атом с разрывом C—N связи.



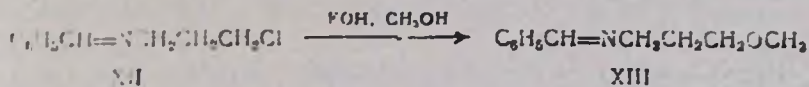
Следует отметить, что продукты присоединения по винильной группе неустойчивы и осмоляются при перегонке, поэтому они были охарактеризованы ПМР в сыром виде.

1-Фенил-2-азабутадиен-1,3 был получен нами ранее также дегидрохлорированием 1-хлор-4-фенил-3-азабутена-3 в тетрагидрофуране. Проведение той же реакции в спирте привело к продукту присоединения по винильной группе азида [1].

В продолжение исследований по щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей с 4-арил-3-азабутен-3-ильной группой и дегидрохлорированию сходно построенных галогенидов интересно

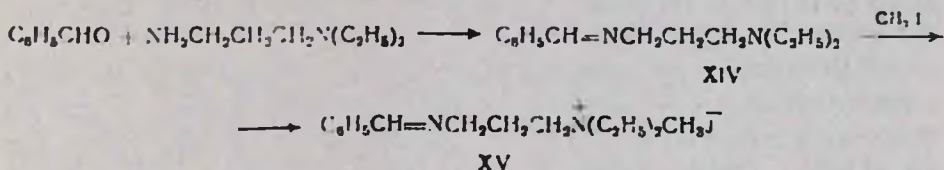
было изучить поведение по отношению к щелочи их аналогов, в которых уходящая группа удалена от двойной связи на одну метиленовую группу.

Оказалось, что 1-хлор-5-фенил-4-азапентен-4 (XII), полученный взаимодействием бензальдегида с хлорпропиламинном, не взаимодействует со щелочью в условиях реагирования 1-хлор-4-фенил-3-азабутена-3 и без изменений возвращается обратно. При проведении же реакции в метаноле образуется продукт нуклеофильного замещения.

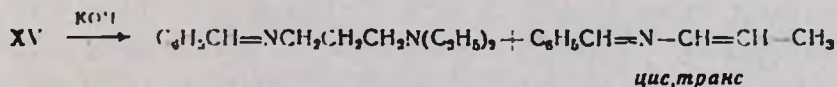


Инертность соединения XII в реакции дегидрохлорирования объясняется, без сомнения, понижением протонной подвижности β-водородного атома из-за удаления активирующей иминной группировки.

Присутствие дополнительной метиленовой группы влияет определенным образом и на ход щелочного расщепления соответствующей четвертичной аммониевой соли, синтез которой осуществлен по схеме:



В отличие от диэтилметил(4-фенил-3-азабутен-3-ил)аммонийиодида, почти количественно образующего азадиен при взаимодействии со щелочью, соединение XV подвергается в этих условиях двум конкурентным реакциям нуклеофильного замещения и 1,2-отщепления с образованием 1-диэтиламино-5-фенил-4-азапентена-4 и *цис*- и *транс*-изомеров 1-фенил-4-метил-2-азабутадиена-1,3 в соотношении 46 : 29 : 24 (ПМР).



Судя по выделенным продуктам, первоначальный продукт 1,2-отщепления в условиях реакции подвергается прототропной изомеризации.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе „Perkin-Elmer“ и „Tesa-Bs-467“ (60 МГц) в CCl₄, внутренний стандарт ГМДС.

N,N-Диметил-4-фенил-3-азабутен-3-иламин (Ia). Из 26,5 г бензальдегида и 22 г *N,N*-диметилендиамин в 50 мл бензола получили 32,5 г (75,7%) соединения Ia, т. кип. 96°/1 мм; n_D^{20} 1,5335. Спектр ПМР, δ, м. д.: 8,05 уш. с (—CH=N); 7,08—7,8 м (C₆H₅);

3,53 т ($=N-CH_2-$); 2,41 т (CH_2-N); 2,07 с [$N(CH_3)_2$]. Найдено, %: С 75,08; Н 9,16; N 15,98. $C_{11}H_{16}N_2$. Вычислено, %: С 75,00; Н 9,09; N 15,90.

N,N-Диметил-4-(*p*-метоксифенил)-3-азабутен-3-иламин (Iб). Из 34 г *p*-метоксibenзальдегида и 22 г *N,N*-диметилэтилендиамина в 50 мл бензола получено 47 г (91%) соединения Iб, т. кип. $151^\circ/2$ —3 мм; n_D^{25} 1,5476. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,01 уш. с. ($-CH=N$);

6,73 м (а); 7,53 м (б) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4- \right)$: 3,58 с (CH_3O); 3,5 т ($N-$

CH_2-CH_2-N); 2,4 т ($-CH_2-CH_2-N$); 2,08 с [$N(CH_3)_2$]. Найдено, %: С 69,54; Н 8,84; N 13,29. $C_{12}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: С 69,90; Н 8,73; N 13,59.

N,N-Диметил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламин (Iв). Из 28,8 г фурфуrolа и 26,4 г *N,N*-диметилэтилендиамина в 70 мл бензола получено 47 г (95%) соединения Iв, т. кип. $81-83^\circ/2$ мм; n_D^{25} 1,5002. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,0 уш. с. ($-CH=N$); 7,43 к (а); 6,33 к (б);

6,7 к (с) $\left[CH, \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \right]$; 3,5 т ($=N-CH_2-$); 2,4 т (CH_2-CH_2-N), 2,08 с [$N(CH_3)_2$]. Найдено, %: С 65,20; Н 8,51; N 16,94. $C_9H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 65,06; Н 8,43; N 16,86.

N,N-Диэтил-4-(*p*-нитрофенил)-3-азабутен-3-иламин (Iг). Из 30,2 г *p*-нитробензальдегида и 23,2 г *N,N*-диэтилэтилендиамина в 100 мл бензола получено 27 г (54%) соединения Iг, т. кип. $175^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5311. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,36 с ($CH=N$); 7,89 д, 8,29 д (C_6H_4); 3,67 т ($=N-CH_2$), 2,67 т (CH_2-), 2,49 кв (CH_2-CH_3); 0,89 т (CH_3). Найдено, %: С 62,70; Н 7,68; N 16,95. $C_{13}H_{19}N_3O_2$. Вычислено, %: С 62,65; Н 7,63; N 16,86.

N,N-Диэтил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламин (Iе). Из 19,2 г фурфуrolа и 23,2 г *N,N*-диэтилэтилендиамина в 30 мл бензола получено 35,5 г (91%) соединения Iе, т. кип. $106^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5100. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,0 т ($-CH=N$); 7,43 к (а); 6,3 к (б); 6,7 к (с)

$\left[CH, \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \right]$; 3,48 т ($-N-CH_2-CH_2-$); 2,57 т (CH_2-CH_2-N); 2,4 кв ($N-CH_2-CH_3$); 0,87 т ($N-CH_2-CH_3$). Найдено, %: С 63,23; Н 9,39; N 14,60. $C_{11}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: С 68,04; Н 9,27; N 14,43.

N,N-Диэтил-4-фенил-4-метил-3-азабутен-3-иламин (Iд). Из 40 г ацетофенона и 38,2 г *N,N*-диэтилэтилендиамина в 50 мл бензола получено 36,4 г (51%) соединения Iд, т. кип. $132^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5210. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,08—7,86 м (C_6H_5); 3,45 т ($=N-CH_2$); 2,7 т (CH_2-N); 2,1 с ($CH_3-C=N$); 2,51 к ($N-CH_2$); 0,95 т ($N-CH_2-CH_3$). Найдено, %: С 77,31; Н 9,93; N 12,57. $C_{14}H_{22}N_2$. Вычислено, %: С 77,06; Н 10,09; N 12,84.

N,N,N-Триметил-4-фенил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIа). а) Из 9 г соединения Ia и 14,2 г йодистого метила в 50 мл абс. эфира получено 15,9 г (выход количественный) соединения IIа в виде бе-

лых кристаллов, т. пл. 195°. Найдено, %: J 39,23; N 8,66. $C_{12}H_{19}JN_2$. Вычислено, %: J 39,93; N 8,80. б) Из 8 г соединения IV и 3,6 г бензальдегида в 25 мл бензола нагреванием в течение 0,5 ч и отделением воды при помощи насадки Дина-Старка получили 10,8 г (97%) соединения IIa, т. пл. 194°.

N,N,N-Триметил-4-(п-метоксифенил)-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIб). Из 10,3 г соединения Ib и 14,2 г йодистого метила в 50 мл абс. эфира получили 16,9 г (97%) белых кристаллов соединения IIб, т. пл. 195°. Найдено, %: J 36,90; N 8,21. $C_{13}H_{21}JN_2O$. Вычислено, %: J 36,49; N 8,04.

N,N,N-Триметил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIв). Из 16,6 г соединения Iv и 24 г йодистого метила получено 27 г (87%) соединения IIв, т. пл. 165°. Найдено, %: J 41,54; N 9,18. $C_{10}H_{17}JN_2O$. Вычислено, %: J 41,23; N 9,09.

N,N,N-Диэтилметил-4-(п-нитрофенил)-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIг). Из 6,2 г соединения Ig и 7,1 г йодистого метила в 40 мл гексана получено 7,8 г (80%) красных кристаллов соединения IIг, т. пл. 113°. Найдено, %: J 32,21; N 10,12. $C_{14}H_{22}JN_3O_2$. Вычислено, %: J 32,48; N 10,74.

N,N,N-Диэтилметил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIе). Из 10 г соединения Ie и 11 г йодистого метила в 30 мл абс. эфира получено 10,7 г (90%) соединения IIе, т. пл. 130°. Найдено, %: J 38,01; N 8,40. $C_{12}H_{21}JN_2O$. Вычислено, %: J 37,79; N 8,33.

N,N,N-Диэтилметил-4-фенил-4-метил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIд). Из 14 г соединения Ie и 14 г йодистого метила в 50 мл абс. эфира получено 20 г (87%) кристаллов соединения IIд, т. пл. 166°. Найдено, %: J 35,61; N 7,91. $C_{15}H_{25}JN_2$. Вычислено, %: J 35,27; N 7,77.

1-Фенил-2-азабутадиен-1,3 (IIIa). К раствору 16 г соединения IIa в 25 мл ацетонитрила прибавлено 4,5 г порошкообразного едкого кали. Выпавший осадок йодистого калия отфильтровали, получено 4,8 г (73%) соединения IIIa, т. кип. 59°/3 мм, n_D^{20} 1,6058 [1].

1-(п-Метоксифенил)-2-азабутадиен-1,3 (IIIб). Аналогично предыдущему из 22 г соединения IIa в 70 мл ацетонитрила и 10 г едкого кали нагреванием при 45° в течение 5 ч получено 6,7 г (70%) соединения IIIб, т. кип. 99°/3 мм; n_D^{20} 1,6231 [1].

1-Фурфурил-2-азабутадиен-1,3 (IIIв). а) Аналогично предыдущему из 16 г соединения IIв в 20 мл ацетонитрила и 8,7 г едкого кали получено 4 г (64%) соединения IIIв, т. кип. 51°/4 мм; n_D^{20} 1,6057. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,92 с (CH=N), 7,48 м (а); 6,37 м (б);

6,80 м (с) $\left[CH_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \end{array} \right]$; 6,82 м (CH=CH₂); 5,26 м (CH=CH₂). Найдено, %: C 69,60; H 5,85; N 11,49. C_7H_7NO . Вычислено, %: C 69,42; H 5,78; N 11,57.

б) Из 10,3 г соединения IIе в 35 мл тетрагидрофурана и 7,5 г едкого кали получено 4 г (75%) соединения IIIв.

1-(п-Нитрофенил)-2-азабутадиен-1,3 (IIIг). К 12 г соединения IIг в 50 мл тетрагидрофурана прибавлено 4 г едкого кали. После наг-

реования при 55° в течение 5 ч получено 2,6 г (50%) соединения IIIг, т. пл. 68—70°. Спектр ПМР δ , м. д.: 8,33 с (CH=N); 7,96 д, 8,33 д (C₆H₄); 7,0 м (CH=CH₂); 5,52 м (CH=CH₂). Найдено, %: С 61,28; Н 4,65; N 15,78. C₉H₈N₂O₂. Вычислено, %: С 61,36; N 4,54; Н 15,90.

1-Фенил-1-метил-2-азабутадиен-1,3 (IIIд). К 26 г соединения IIд в 30 мл ацетонитрила прибавлено 12 г едкого кали. Нагреванием при 40° в течение 3 ч после перегонки получено 4,9 г (48,4%) соединения IIIд, т. кип. 73°/3 мм; n_D^{20} 1,5860. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,05—7,9 м (C₆H₅); 2,05 с (CH₃-C=N); 6,95 м (-CH=CH₂); 5,03 м (-CH=CH₂).

N,N,N-Триметил-2-аминоэтиламмониййодид (IV). Из 4,4 г N,N-диметилаэтилендиамина и 7,1 г йодистого метила в 30 мл абс. эфира получено 11 г (96%) гигроскопичных кристаллов соединения IV, т. пл. 57°. Найдено, %: J 54,92; N 12,39. C₅H₁₅JN₂. Вычислено, %: J 55,21; N 12,17.

1-Фенил-3-метокси-2-азабутен (Va). К раствору 12,7 г соединения IIа в 60 мл метилового спирта прибавлен раствор 4,5 г едкого кали в 12 мл метилового спирта. Кипячением реакционной смеси в течение 3 ч получено 4,9 г (76%) соединения Va, т. кип. 76°/2—3 мм; n_D^{20} 1,5289, [1].

1-(*n*-Метоксифенил)-3-метокси-2-азабутен (Vб). К раствору 10,5 г соединения IIб в 70 мл метилового спирта прибавлено 3,36 г едкого кали в 10 мл метилового спирта. После нагревания реакционной массы при 60° в течение 5 ч получено 4,1 г (70%) соединения Vб, т. кип. 98—100°/2-3 мм; n_D^{20} 1,5515 [1].

1-Фурфурил-3-метокси-2-азабутен (Vв). а) К раствору 16 г соединения IIв в 25 мл метилового спирта прибавлено 5,6 г едкого кали в 10 мл метилового спирта. После нагревания реакционной массы при 40—45° в течение 2—3 ч получено 5,8 г (74%) соединения Vв, т. кип. 68°/2 мм; n_D^{20} 1,5111. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,16 с

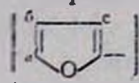
(-CH=N); 7,54 м (а), 6,43 к (б), 6,85 м (с) $\left[\text{CH}, \begin{array}{c} \text{c} \\ \text{O} \end{array} \right]$, 4,63 кв (CH-CH₃), 3,24 с (OCH₃), 1,26 д (CH-CH₃). Найдено, %: С 62,65; Н 7,26; N 9,26. C₈H₁₁NO₂. Вычислено, %: С 62,74; Н 7,12; N 9,15.

б) Смесь 23,6 г соединения IIг в 20 мл метилового спирта и 7,5 г едкого кали в 20 мл метилового спирта перемешивали 1 ч при 30°. Получено 10,6 г (69%) соединения Vв.

в) Смесь 3,7 г соединения IIIв и 5 г метилового спирта кипятили 4 ч. Получено 2,2 г (46,8%) соединения Vв.

1-(*n*-Нитрофенил)-3-метокси-2-азабутен (VI). Смесь 2,4 г соединения IIIг и 3 г метилового спирта кипятили 4 ч. Получено 1,3 г (45%) соединения VI, т. пл. 83°. Спектр ПМР δ , м. д.: 7,9 д (CH=N); 7,58 м (C₆H₄); 4,27 м (N-CH-); 0,85 д (CH-CH₃); 2,76 с (OCH₃). Найдено, %: С 57,88; Н 5,84; N 13,38. C₁₀H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: С 57,67; Н 5,76; N 13,46.

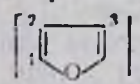
1-Фурфурил-3-этокси-2-азабутен (Vг). Смесь 1,8 г соединения IIIв и 20 мл этилового спирта в присутствии каталитического коли-

чества поташа кипятили 6 ч. Получено 1,2 г (48%) соединения Vг, т. кип. 82°/2 мм; n_D^{20} 1,5065, т. пл. 26°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,13 с ($-\text{CH}=\text{N}-$; 7,5 д (а); 6,4 к (б); 6,8 д (с)  4,7 кв ($\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_3$); 3,3 м (OCH_2); 1,22 д ($\text{CH}-\text{CH}_2$); 1,1 т (CH_2-CH_3).

Взаимодействие соединения IIIб с фенилгидразином. К 0,8 г соединения IIIб прибавлено 0,7 г фенилгидразина. После промывания гексаном до его обесцвечивания выделено 0,8 г (86%) белых кристаллов фенилгидразона анисового альдегида (VII), т. пл. 124°.

Взаимодействие соединения IIIб с диметиламином. В раствор 2 г соединения IIIб в 6 мл петролейного эфира в течение 4 ч пропускали ток сухого диметиламина, затем перегоняли. Получено 1,25 г (50%) *n*-метоксибензилиденбисдиметиламина (VII), т. кип. 88°/3 мм; n_D^{20} 1,5120. Спектр ПМР, δ , м. д.: 6,9 м (C_6H_4); 3,7 с (CH_3O); 3,25 с ($-\text{CH}=\text{N}-$); 2,0 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Найдено, %: С 68,92; Н 10,22; N 13,74. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 68,89; Н 10,04; N 13,89.

Взаимодействие соединения IIIб с пиперидином. Смесь 0,6 г соединения IIIб и 0,32 г пиперидина нагревали 35—40° в течение 1,5 ч. Получено 0,9 г 1-(*n*-метоксифенил)-3-пиперидино-2-азабутена (IXа), n_D^{20} 1,5533. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,2 с ($\text{CH}=\text{N}$); 7,71; 6,89 2д (C_6H_4); 3,76 с (CH_3O); 2,49 м [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$]; 1,42 м ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,27 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 73,77; Н 8,78; N 11,56. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 73,17; Н 8,94; N 11,38. При перегонке вещество почти полностью осмоляется.

Взаимодействие соединения IIIв с пиперидином. Аналогично предыдущему из 1,8 г соединения IIIв и 1,3 г пиперидина получено 3 г 1-фурфурил-3-пиперидино-2-азабутена (IXб), n_D^{20} 1,5428. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,97 с ($\text{CH}=\text{N}$); 7,43 с (1); 6,72 м (2); 6,37 м (3)  2,37 м (CH_2NCH_2); 1,35 с ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,15 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 69,48; Н 8,49; N 13,80. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 69,90; Н 8,73; N 13,59. При перегонке вещество полностью осмоляется.

Взаимодействие соединения IIIб с морфолином. а) При соотношении 1:1. Смесь 0,6 г соединения IIIб и 0,32 г морфолина нагревали в течение 1 ч при 40—45°. Получено 0,89 г 1-*n*-метоксифенил-3-морфолил-2-азабутена (Ха), n_D^{20} 1,5512. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,2 с ($\text{CH}=\text{N}$); 7,67 (д); 6,89 (д) [C_6H_4]; 3,76 с (CH_3O); 3,53 м ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$); 2,47 м ($-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); 1,24 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 67,98; Н 8,57; N 11,49. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. С 67,74; Н 8,06; N 11,29. При перегонке вещество полностью осмоляется.

б) В избытке морфолина. Смесь 2 г соединения IIIб и 5,2 г морфолина нагревали 70° в течение 2 ч. После отгонки избытка морфолина выпало 3,3 г (93%) белых кристаллов *n*-метоксибензилиденморфолина (XIа), т. пл. 109°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 6,9 м (C_6H_4); 3,72 с (CH_3O); 3,5 м (OCH_2); 2,3 м (NCH_2). Найдено, %: С 65,82; Н 8,40; N 9,66. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65,75; Н 8,21; N 9,58.

Взаимодействие соединения IIIв с морфолином. а) При соотношении 1:1. Смесь 1,8 г соединения IIIв и 0,9 г морфолина нагревали в течение 2 ч при 40—45°. Получили 2,4 г 1-фурфурил-3-морфолил-2-азобутена-1 (Xб), n_D^{20} 1,5092. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,98 с ($-\text{CH}=\text{N}$);

7,45 д (1), 6,37 к (2), 6,75 м (3) , 3,5 м (CH_2OCH_2); 2,43 м (CH_2NCH_2); 1,17 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 63,59; Н 7,46; N 13,60. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 63,36; Н 7,69; N 13,60. При перегонке вещество полностью осмоляется.

б) В избытке морфолина. Смесь 1,8 г соединения IIIв и 6,5 г морфолина нагревали при 70° в течение 2 ч. После отгонки избытка морфолина осело 3,7 г (98%) белых кристаллов фурфурилиденморфолина (XIб), т. пл. 100°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,48 м (1); 6,25 м (2);

6,08 м (3); , 3,47 м (CH_2OCH_2); 2,33 м (NCH_2). Найдено, %: С 61,80; Н 7,99; N 11,29. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61,90; Н 7,93; N 11,11.

1-Хлор-5-фенил-4-азапентен-4 (XII). К 57,6 г гидрохлорида 3-алорпропиламина в 300 мл бензола прибавили 300 г щелочи в 300 мл воды. Бензольный слой отделили, высушили над сульфатом магния. Затем к нему прибавили 46,6 г бензальдегида. Получено 54 г (67%) соединения XII, т. кип. 133°/7 мм, n_D^{20} 1,5542. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,08 уш. с (1Н, $\text{N}=\text{CH}$); 7,1—7,5 м (5Н, C_6H_5); 3,53 т (2Н, $\text{N}-\text{CH}_2-$); 3,43 т (2Н, $-\text{CH}_2\text{Cl}$); 1,91 квин. (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$). Найдено, %: С 66,20; Н 6,80; Cl 19,80; N 7,31. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClN}$. Вычислено, %: С 66,11; Н 6,61; Cl 19,55; N 7,16.

Щелочное расщепление соединения XII в метиловом спирте. Смесь 3 г соединения XII и 3,58 г едкого кали в 15 мл метилового спирта кипятили 5 ч. Смесь отфильтровали. Перегонкой получено 2,1 г (60%) 1-метокси-5-фенил-4-азапентена-4 (XIII), т. кип. 102—104°/2—3 мм; n_D^{20} 1,5326. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,05 с (1Н, $\text{N}=\text{CH}$); 7,1—7,74 м (5Н, C_6H_5); 3,1 с (3Н, $\text{OC}-\text{CH}_3$); 3,48 т (2Н, $=\text{NCH}_2$); 3,25 т (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); 1,9 квин. (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Найдено, %: С 74,70; Н 8,61; N 7,76. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: С 74,57; Н 8,47; N 7,90.

N,N-Диэтил-5-фенил-4-азапентен-4-иламин (XIV). Раствор 42,4 г бензальдегида и 53 г N,N-диэтилпропилендиамин в 100 мл бензола кипятили с насадкой Дина-Старка до полного выделения воды. После отгонки бензола получено 74 г (84%) соединения XIV, т. кип. 140—142°/1 мм; n_D^{20} 1,5227. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,05 с (1Н, $\text{N}=\text{CH}$); 7,1—7,8 м (5Н, C_6H_5); 3,47 т (2Н, $=\text{NCH}_2$); 2,3 т (2Н, $-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,61 кв. (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 2,3 кв. (4Н, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1,0 т (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

N,N,N-Диэтилметил-5-фенил-4-азапентен-4-иламмониййодид (XV). Из 15 г соединения XIV и 28 г йодистого метила получено 24,6 г (98%) соединения XV в виде некристаллизующегося масла. Найдено, %: J 35,08; N 7,52. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$. Вычислено, %: J 35,28; N 7,77.

Щелочное расщепление соединения XV в присутствии метилового спирта. К раствору 25 г соединения XIV в 20 мл метилового спирта прибавили раствор 7,8 г едкого кали в 20 мл метилового спирта. Перегонкой смеси в вакууме получено 6,8 г смеси, состоящей, по данным ПМР, из 46% соединения XIV [спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 8,05 уш.с. (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5); 3,47 т (2H, $=\text{NCH}_2-$); 2,24 т (2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,65 кв (2H, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{N})_2-\text{CH}_2-$); 2,2 кв (4H, CH_2NCH_2); 1,0 т (6H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)] и 28,4% транс- и 24% цис-изомеров 1-фенил-2-аза-4-метилбутадиена-1,3 [спектр ПМР, соответственно, (CCl_4), δ , м. д.: 7,86 уш.с. (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5); 6,6 м [1H_2 (1), 13,4 Гц]; 6,0 м [1H_1 (2), 13,4 Гц, 7 Гц]; 2,0 м (3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$) и 7,93 уш.с. (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5); 6,59 м [1H_1 (1), 6,7 Гц]; 5,31 м [1H_1 (2), 6,7 Гц, 7 Гц]; 1,65 д [3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$, 7 Гц, 1,5 Гц].

ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1-ԱՐԻԼ (ՖՈՐՖՈՐԻԼ)-2-ԱԶԱ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆ- ՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Լ. Լ. ՆԻՈԳՈՑԻԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍԻԱՆ, Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ և Մ. Զ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացվել է 1-արիլ (ֆուրֆուրիլ)-2-ազա-1,3-բուտադիենի սինթեզը. N, N, N-տրիալկիլ-4-արիլ (ֆուրֆուրիլ)-3-ազա-3-բուտենիլամոնիում-յոդիդի հիմնախին ճեղքումից, ջուլց է տրվել, որ սպիրտների միացումը ընթանում է ազադիենի $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապի միջոցով, իսկ ամինների փոխազդեցությունը կախված է նուկլիոֆիլի բնույթից:

INVESTIGATIONS IN A RANGE OF 1-ARYL(FURFURAL)- 2-AZA-1,3-BUTADIENES

L. L. NIKOGHOSSIAN, K. A. NERSESSIAN, M. A. BABAYAN and M. H. INDJIKYAN

The synthesis of 1-aryl(furfural)-2-aza-1,3-butadienes by the alkaline cleavage of N,N,N-trialkyl-4-aryl(furfural)-3-aza-butene-3-ylammonium iodides is realized. It has been established that the addition of alcohols to azadienes occurs at $\text{C}=\text{C}$ bond. The course of interaction with amines depends strongly on the nucleophile nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Լ. Լ. Նիկոգոսյան, Կ. Ա. Ներսեսյան, Դ. Կ. Սատին, Գ. Ա. Փանոսյան, Մ. Գ. Ինձիկյան—ՋՕՐԽ, 1989, տ. 25, ՎՍՔ. 4, Վ. 749.
2. Լ. Լ. Նիկոգոսյան, Կ. Ա. Ներսեսյան, Դ. Կ. Սատին, Գ. Ա. Փանոսյան, Բ. Գ., Միրզոյան, Մ. Գ. Ինձիկյան—ՋՕԽ, 1990, տ. 60, ՎՍՔ. 12, Վ. 2716.

СИНТЕЗ ФОСФИНОВ И БИСФОСФИНОКСИДОВ ИЗ НЕАКТИВИРОВАННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ХЛОРСТИРОЛОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Н. Ю. ГРИГОРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский институт прикладной химии Республики Армения, Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 X 1991

В условиях межфазного катализа и в суперосновной среде осуществлен синтез моно-, бисфосфинов и бисфосфиноксидов из неактивированных ацетиленовых соединений—гексина-1, гептина-1 и октина.

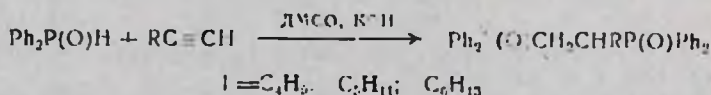
Изучено взаимодействие дифенилфосфина с 1-хлор-1-фенил- и 1-хлор-2-фенилэтиленами. Установлено, что Е-1-хлор-2-фенилэтилен с дифенилфосфином реагирует стереоспецифично с образованием Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилена. Реакции с дифенилфосфиноксидом приводят к продуктам бисприсоединения.

Библ. ссылок 4.

Недавно нами было найдено, что дифенилфосфин вступает в реакции нуклеофильного присоединения с арилацетиленами уже при комнатной температуре как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде, приводя к продуктам моноприсоединения с почти количественными выходами. Дифенилфосфиноксид, реагирующий только при более высокой температуре (50—60°), образует исключительно продукты бисприсоединения [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе в реакцию с указанными фосфорорганическими нуклеофилами вовлечены неактивированные ацетиленовые соединения—гексин-1, гептин-1, октин-1 и изомерные хлорстиролы.

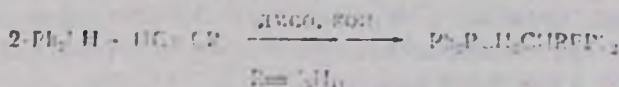
Как и ожидалось, проведенные исследования показали, что реакции с неактивированными ацетиленами удастся осуществить в значительно более жестких условиях по сравнению с арилацетиленами. Так, дифенилфосфиноксид вообще не реагирует с ними даже при кипячении в сравнительно более мягких условиях межфазного катализа, для успешного же проведения реакции в суперосновной среде требуется нагревание при 80—85°. В результате были получены исключительно продукты бисприсоединения с выходами 62—72%.



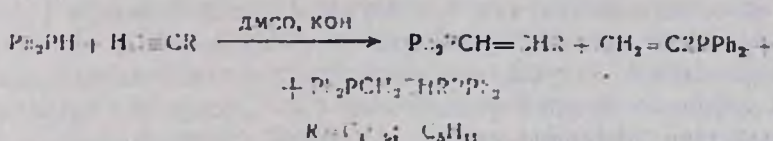
Как и в случае арилацетиленов, попытки остановить реакцию на стадии образования монофосфиноксидов варьированием соотношения реагентов или порядком их введения в реакционную смесь не увенчались успехом. Полученные данные объясняются, без сомнения, сильным активирующим влиянием электрооттягивающей фосфин-

оксидной группировки на реакции нуклеофильного присоединения.

Продукт двойного присоединения с выходом 59,9% был получен также при взаимодействии дифенилфосфина с гептином-1 в суперосновной среде при соотношении реагентов 2:1. Реакция при 80—85° завершается в течение 4 ч. Строение полученного соединения, кроме данных ПМР, установлено также окислением в соответствующий диоксид.



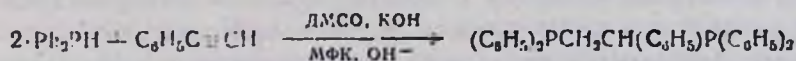
При проведении аналогичного взаимодействия с гексином-1 и гептином-1 при соотношении реагентов 1:1, согласно данным ПМР, имело место образование смеси продукта бисприсоединения и двух изомерных продуктов моноприсоединения. Соотношение последних в смеси 1:1.



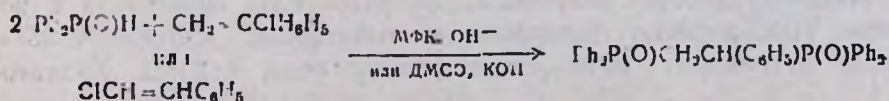
Та же реакция в условиях межфазного катализа протекает с большим трудом. Даже после 8-часового нагревания на кипящей водяной бане выход продукта алкилирования составил всего 13—18%. По данным ПМР, он представляет собой смесь изомерных монофосфинов в соотношении 1:1. Остальная часть исходных соединений без изменений вернулась обратно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что оба углеродных атома при ацетиленовой связи с одинаковой легкостью атакуются фосфорным нуклеофилом.

Варьированием условий реакции нам удалось получить бисфосфин и из фенилацетилена как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде. Для его образования требуется более длительное нагревание и более высокая температура, чем для получения монопродукта [1].

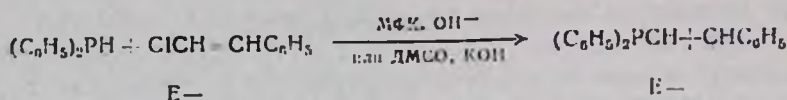


Интересные данные были получены нами при изучении взаимодействия дифенилфосфина и дифенилфосфиноксида с 1-хлор-1-фенил- и 1-хлор-2-фенилэтиленами. Установлено, что дифенилфосфиноксид гладко реагирует с указанными алкилирующими агентами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде с образованием во всех случаях 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтанов с высокими выходами.



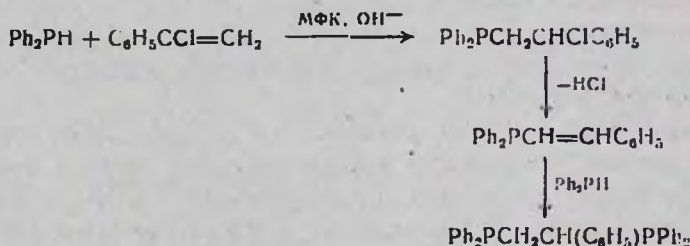
Остановить реакцию на стадии образования монопродукта здесь также не удастся.

Несколько иная картина наблюдалась при взаимодействии указанных стирилгалогенидов с дифенилфосфином. В этом случае в зависимости от соотношения реагентов удается направить реакцию в сторону образования моно- или бисфосфинов. Так, взаимодействие дифенилфосфина и Е-1-хлор-2-фенилэтилена при соотношении реагентов 2:1, как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде, привело к образованию 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана, при соотношении же 1:1—к Е-1-(дифенилфосфино)-2-фенилэтилену с высокими выходами.



Образование Е-фосфина из Е-1-хлор-2-фенилэтилена свидетельствует о том, что реакция, как и в случае 1,2-дихлорэтилена [2], протекает по схеме прямого нуклеофильного замещения с промежуточным образованием аддукта некоторой стабильности—карбаниона.

Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилен был получен нами и при взаимодействии дифенилфосфина с 1-хлор-1-фенилэтиленом в условиях межфазного катализа при соотношении реагентов 1:1. При соотношении же 1:2 в этом случае также был выделен 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан. Образование Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилена из 1-хлор-1-фенилэтилена протекает, по всей вероятности, по схеме присоединения-дегидрохлорирования.



Альтернативный механизм с предварительным дегидрохлорированием, по-видимому, исключается, т. к. транс-присоединение к промежуточному фенилацетилену должно было привести к *цис*-продукту.

Та же последовательность реакций имеет место, по-видимому, и в случае реакции с дифенилфосфиноксидом с той разницей, что образовавшийся на первой стадии электронодефицитный фосфиноксид неизбежно присоединяет вторую молекулу реагента, переходя в дифосфопроизводное.

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных фосфиноксидов определяли с помощью ТСХ, которую проводили на пластинках «Silufol-UV 254», состав подвижной фазы—ацетон : бензол : вода, 5 : 2 : 0,2. Хромато-

граммы проявляли парами йода. ПМР спектр снимали на приборе «Perkin-Elmer 12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ТМС), ИК спектры—на приборе «UR-20». Все операции осуществляли в токе аргона.

1. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)октан*. Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 0,5 г (0,0045 моля) октина-1, 0,55 г (0,0049 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО нагревали в течение 4 ч на водяной бане при 80—85°, охладили до комнатной температуры и оставили на два дня. Выпавшую кристаллическую массу отделили, промыли ДМСО, водой, высушили в вакууме. Получили 1,7 г (69,2%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)октана с т. пл. 149—150° (из бензола) [3]. R_f 0,82. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,7—3,2 м (13H, $-(CH_2)_5CH_3-$), 3,9 уш (1H, $-CH-$), 7,1—8,3 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: С 73,84; Н 7,11; Р 12,09. $C_{32}H_{36}O_2P_2$. Вычислено, %: С 74,70; Н 7,00; Р 12,06.

2. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)гептан*. Опыт проводили аналогично 1. Из 1,5 г (0,0072 моля) дифенилфосфиноксида и 0,33 г (0,0036 моля) гептина-1 получили 1,3 г (72,2%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гептана с т. пл. 156—157° (из бензола). R_f 0,80. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,5—3,1 м (11H, $-(CH_2)_4CH_3$), 3,9 уш (1H, $-CH-$), 7,0—8,3 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: С 75,12; Н 6,19; Р 11,73. $C_{31}H_{34}O_2P_2$. Вычислено, %: С 74,40; Н 6,80; Р 12,40.

3. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)гексан*. Аналогично 1 из 2 г 0,0099 моля) дифенилфосфиноксида и 0,4 г (0,005 моля) гексина-1 получили 1,5 г (62,6%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гексана с т. пл. 162—163° (из бензола) [3]. R_f 0,80. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,5—3,1 м (9H, $-(CH_2)_3CH_3$), 3,8 уш (1H, $-CH-$), 7,0—8,3 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: 73,74; Н 6,33; Р 12,01. $C_{30}H_{32}O_2P_2$. Вычислено, %: С 74,07; Н 6,58; Р 12,75.

4. *Взаимодействие дифенилфосфина с гептином-1 при соотношении реагентов 1:1*. а) Смесь 4 г (0,0245 моля) дифенилфосфина, 2 г (0,0245 моля) гептина-1, 0,5 г (0,0045 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО нагревали на водяной бане при 80—85° в течение 4 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры верхний слой отделили, нижний два раза экстрагировали эфиром (по 10 мл). Объединенные эфирные вытяжки 2 раза промыли дегазированной водой, высушили сульфатом магния. Отгонкой эфира и фракционированием остатка получили 2,6 г (36,8%) вещества, перегнавшегося при 158—162°/1 мм и оказавшегося смесью изомерных 1-(дифенилфосфино)гептена-1 и 2-(дифенилфосфино)гептена-1 в соотношении 1:1. Спектр ПМР 2-(дифенилфосфино)гептена-1, $((CD_3)_2CO)$, δ , м. д.: J Гц: 0,8—3,0 м ($-(CH_2)_3CH_3$) 4,9 д.д. $\left(\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \right) \begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \rangle C=C \begin{matrix} P \\ \end{matrix} \right)$, $^3J_{H_B P}$ 9,1, $^2J_{H_A H_B}$ 2,6, 5,6 д. д. $\left(H_B \cdot \begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \rangle C=C \begin{matrix} P \\ \end{matrix} \right)$, $^2J_{H_A H_B}$ 2,6, $^3J_{H_B P}$ 20,86, 7,2—7,8 м (C_6H_5). Спектр ПМР 1-(дифенилфосфино)гептена-1 $[(CD_3)_2CO]$, δ , м. д., J Гц:

6,3—7,0 м (CH=CH—), поглощения фенильных и алкильных протонов совпадают с соответствующими поглощениями первого изомера. Соотношение протонов CH₂=C и —CH=CH— 1:1. Из остатка в перегонной колбе (1,5 г) окислением 3% H₂O₂ получили 1,5 г (24,1%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гептана с т. пл. 156—157°. R_f 0,80. Данные элементного анализа и спектра ПМР совпадают с полученными в 2.

б) В условиях межфазного катализа из 2 г (0,0107 моля) дифенилфосфина, 1 г (0,0107 моля) гептина-1, 0,6 г (0,005 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл ТГФ и 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ кипячением в течение 8 ч при интенсивном перемешивании, обработкой, аналогичной 4а, и фракционированием выделено 0,5 г (18,8%) смеси 1-(дифенилфосфино)гептена-1 и 2-(дифенилфосфино)гептена-1 в соотношении 1:1. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 4а.

5. Взаимодействие дифенилфосфина с гексином-1 при соотношении реагентов 1:1. а) Реакцию проводили аналогично 4а. Из 6,9 г (0,037 моля) дифенилфосфина и 3,1 г (0,037 моля) гексина-1 получили 7 г (67,3%) смеси 1-(дифенилфосфино)гексена-1 и 2-(дифенилфосфино)гексена-1 в соотношении 1:1, перегнавшейся при 135—150°. Спектр ПМР 2-(дифенилфосфино)гексена-1 [(CD₃)₂CO], δ, м. д.,

J Гц: 0,8—3,5 м ((—CH₂)₃CH₂)). 5,4 д. д. $\left(\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \right) C=C \begin{matrix} P \\ \end{matrix}$, ¹J_{HA}P

9,1. ²J_{HAHB} 2,6: 5,85 д. д. $\left(\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \right) C=C \begin{matrix} P \\ \end{matrix}$, ³J_{HP} 20,85. ²J_{HAHB}

2,6 7,2—7,8 м (C₆H₅). Спектр ПМР 1-(дифенилфосфино)гексена-1 [(CD₃)₂CO], δ, м. д., J Гц: 6,2—7,0 м (—CH=CH—), поглощения фенильных и алкильных протонов совпадают с поглощениями первого изомера. Соотношение CH₂=C и —CH=CH— протонов 1:1. Окислением остатка в перегонной колбе (2,1 г) 3% H₂O₂ в ацетоне получили 1,9 г 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гексана с т. пл. 172—173°. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 3.

б) В условиях межфазного катализа из 2,2 г (0,0118 моля) дифенилфосфина, 0,6 г (0,006 моля) 50% водного раствора едкого кали, 1 г гексина-1, 10 мл ТГФ и 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ кипячением в течение 8 ч, обработкой, аналогичной 4б, и фракционированием выделено 0,4 г (12,5%) смеси 1-(дифенилфосфино)гексена-1 и 2-(дифенилфосфино)гексена-1 в соотношении 1:1. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 5а.

б. 1,2-бис(Дифенилфосфино)гексан. Смесь 2,6 г (0,0139 моля) дифенилфосфина, 0,57 г (0,0069 моля) гексина-1, 1 г (0,07 моля) 50% водного раствора едкого кали и 5 мл ДМСО нагревали на водяной бане в течение 4 ч при 80—85°. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры обработкой, аналогичной 5а, получили 1,8 г (59,9%) вещества, окислением которого 3% H₂O₂ получили 1,7 г 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гексана с т. пл. 162—

163°. R_f 0,80. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 3.

7. *1,2-бис(Дифенилфосфино)-1-фенилэтан.* а) Смесь 4,7 г (0,024 моля) дифенилфосфина, 0,2 г (0,0015 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл ДМСО и 1,3 г (0,0125 моля) фенилацетилена перемешивали в течение 3 ч на водяной бане при 75—80°. На следующий день отфильтровали выпавшие в осадок белые кристаллы, промыли сначала ДМСО, затем водой, высушили в вакууме. Получили 4,6 г (77,6%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145° (из этанола). R_f 0,7 (бензол:гексан, 6:1). Масс-спектр M^+ 474 m/z . Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,5—2,7 м (2H, —CH₂—), 3,8 уш (1H, —CH—), 6,2—7,4 м (25H, C₆H₅). Найдено, %: C 80,82; H 5,91; P 13,27. C₃₂H₂₈P₂. Вычислено, %: C 81,00; H 5,90; P 13,09.

Окислением полученного фосфина 3% H₂O₂ получили 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан с т. пл. 277—278°. Данные ТСХ, спектра ПМР, а также элементного анализа совпадают с литературными [1].

б) Аналогично в условиях межфазного катализа 2 г (0,0015 моля) дифенилфосфина, 0,5 г (0,0053 моля) фенилацетилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 6 мл ТГФ кипятили на водяной бане в течение 12 ч. После отгонки растворителя и перекристаллизации оставшейся смолообразной массы из этанола получили 1,3 г (54,1%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145°. R_f 0,7 (бензол:гексан, 6:1). Данные элементного анализа и ПМР спектра совпадают с полученными в 7а.

в) *1,2-бис(Дифенилфосфино)-1-фенилэтан.* а) Смесь 2 г (0,0107 моля) дифенилфосфина, 1,2 г (0,0107 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл ДМСО и 0,75 г (0,0053 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена нагревали в течение 9 ч при 75—80°. После охлаждения смеси до комнатной температуры выделили выпавшие кристаллы фильтрованием, промыли ДМСО, дегазированной водой, высушили в вакууме. Получили 1,4 г (55,6%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145° (из этанола). Данные ТСХ, ПМР и масс-спектров совпадают с полученными в 7.

г) В условиях межфазного катализа из 4 г (0,0214 моля) дифенилфосфина, 2,4 г (0,0214 моля) 50% водного раствора едкого кали, 1,5 г (0,0106 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 15 мл бензола кипячением в течение 16 ч и обработкой, аналогичной 7б, получили 3,9 г (78,0%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145°. Данные ТСХ и спектра ПМР совпадают с полученными в 9а.

8. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан.* а) К смеси 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО при перемешивании добавляли 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-1-фенилэтилена. После прекращения выделения тепла смесь нагревали на водяной бане в течение полчаса при 50—55°, охладили до комнатной температуры, выделили

фильтрованием выпавшие кристаллы, промыли ДМСО и водой, высушили в вакууме. Получили 2 г (78,5%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-1-фенилэтана с т. пл. 277—278° (из этанола). R_f 0,68. Спектральные данные и данные элементного анализа совпадают с литературными [1].

б) В условиях межфазного катализа из 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,0112 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 10 мл бензола и 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-1-фенилэтилена получили 1,7 г (66,9%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-1-фенилэтилена.

в) Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена и 10 мл ДМСО нагревали на водяной бане в течение 1 ч при 50—55°. После фильтрования полученных кристаллов и промывания сначала ДМСО, затем водой получили 1,6 г (62,5%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-1-фенилэтана с т. пл. 277—278°.

г) В условиях межфазного катализа из 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл бензола, 1,4 г (0,01293 моля) ТБАБ и 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена получили 1,6 г (62,5%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-2-фенилэтана.

9. *Е-1-(Дифенилфосфино)-2-фенилэтилен*. а) Смесь 2,2 г (0,012 моля) дифенилфосфина, 1,3 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали, 5 мл ДМСО, 1,7 г (0,012 моля) Е-1-хлор-2-фенилэтилена нагревали на водяной бане в течение 5 ч при 75—80°. После охлаждения смеси до комнатной температуры добавили 20 мл бензола, пропустили через стеклянный фильтр, промыли фильтрат дегазированной водой, высушили сульфатом магния, отогнали растворитель, остаток подвергли фракционированию. Получили 2,2 г (66,2%) Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилена с т. кип. 222—225°/2 мм, R_f 0,59 (бензол:гексан, 6:1). Спектр ПМР в C_6D_6 оказался неинформативным из-за перекрывания поглощений фенильных и винильных протонов, что согласуется с литературными данными [4]. Найдено, %: С 83,47 Н 6,00; Р 10,90. $C_{20}H_{17}P$. Вычислено, %: С 83,31; Н 5,94; Р 10,81.

Окислением полученного фосфина 3% H_2O_2 получили Е-1-(дифенилфосфинокси-сидо)-2-фенилэтилен с выходом 96% и т. пл. 168—169°, совпадающей с литературной [4].

б) В условиях межфазного катализа 2,5 г (0,013 моля) дифенилфосфина, 1,4 г (0,013 моля) 50% водного раствора едкого кали, 1,8 г (0,013 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 10 мл ТГФ кипятили на водяной бане в течение 8 ч, после чего смесь охладили до комнатной температуры, промыли дегазированной водой, высушили сульфатом магния. Отогнав растворитель, остаток подвергли фракционированию. Получили 2,2 г (58,6%) Е-1-(дифенилфосфино)-2-фенилэтилена с т. кип. 222—225°/2 мм. Данные элементного анализа и т. пл. фосфиноксида, полученного с выходом 89,7%, совпадают с полученными в 10а.

в) Из 2 г (0,0107 моля) дифенилфосфина, 1,5 г (0,0107 моля) 1-хлор-1-фенилэтилена, 1,3 г (0,0107 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 15 мл ТГФ кипячением на водяной бане в течение 4 ч, обработкой, аналогичной 10б, с последующим фракционированием получили 1,7 г (54,8%) Е-1-(дифенилфосфино)-2-фенилэтилена с т. кип. 222—225°/2 мм. Данные элементного анализа, а также т. пл. фосфиноксиды, полученного с выходом 91%, совпадают с полученными в 10 а.

ՅՈՍԱՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԲԻՍՅՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՉԱԿՏԻՎԱՅՐԱԾ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ ԵՎ ՔԼՈՐՍՏԻՐԵՆՆԵՐԻՑ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱՄ ԳԵՐՉԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. ՅՈՒ. ԳՐԻԴՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Միջֆազային կատալիզի և գերհիմնային միջավայրում իրականացված է մոնոբիսֆոսֆինների և բիսֆոսֆինօքսիդների սինթեզը շակտիվացրած աղետիլենային միացություններից—հեքսին-1-ից, հեպտին-1-ից, օկտին-1-ից, Ուսումնասիրվել է դիֆենիլֆոսֆինի փոխադրեցությունը 1-քլոր-1-ֆենիլ- և 1-քլոր-2-ֆենիլէթիլենների հետ: Պարզվել է, որ E-1-քլորէթիլենը ռեակցիայի մեջ է մտնում ստերեոսպեցիֆիկորեն դիֆենիլֆոսֆինի հետ՝ առաջացնելով E-1-դիֆենիլֆոսֆին-2-ֆենիլէթիլեն: Դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի հետ փոխադրեցությունները բերում են բիս-միացման արգասիքների Քըն-նարկվել են ուսումնասիրված ռեակցիաների մեխանիզմները:

SYNTHESIS OF PHOSPHINES AND BISPHOSPHINOXIDES FROM INACTIVATED ACETYLENIC COMPOUNDS AND CHLOROSTYRENS IN INTERPHASE CATALYSIS CONDITIONS OR IN SUPERBASIC ENVIRONMENT

R. H. KHACHATRIAN, N. Yu. GRIGORIAN and M. H. INJIKIAN

The synthesis of mono-, bisphosphines and bisphosphinioxides has been carried out from inactivated acetylenic compounds such as hexyn-1, heptyn-1, octyn-1 in interphase catalysis conditions or in superbasic environment. The reaction of diphenylphosphine with 1-chloro-1-phenyl- and 1-chloro-2-phenylethylenes has been studied. It has been found out that E-1-chloro-2-phenylethylene reacts with diphenylphosphine stereospecifically leading to E-1-(diphenylphosphino)-2-phenylethylene. Reactions of diphenylphosphinoxide lead to the formation of bisproducts. The mechanisms of reactions are discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г.—ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 11, с. 2472.
2. Adam M. Aguag, Donald Dalg—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2239.
3. Харитонов А. В., Антошин А. Э., Пуцник А. Н., Цветков Е. Н.—ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 5, с. 1021.
4. Adam M. Aguag, Donald Dalg—J. Org. Chem., 1965, v. 30 (8), p. 2826.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ОКСО-3,4,5,6-ТЕТРАГИДРОСПИРО- [БЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-5,1'-ЦИКЛОПЕНТАНОВ]

А. И. МАРКОСЯН, М. Г. ОГАНИСЯН, Р. А. КУРОЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

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

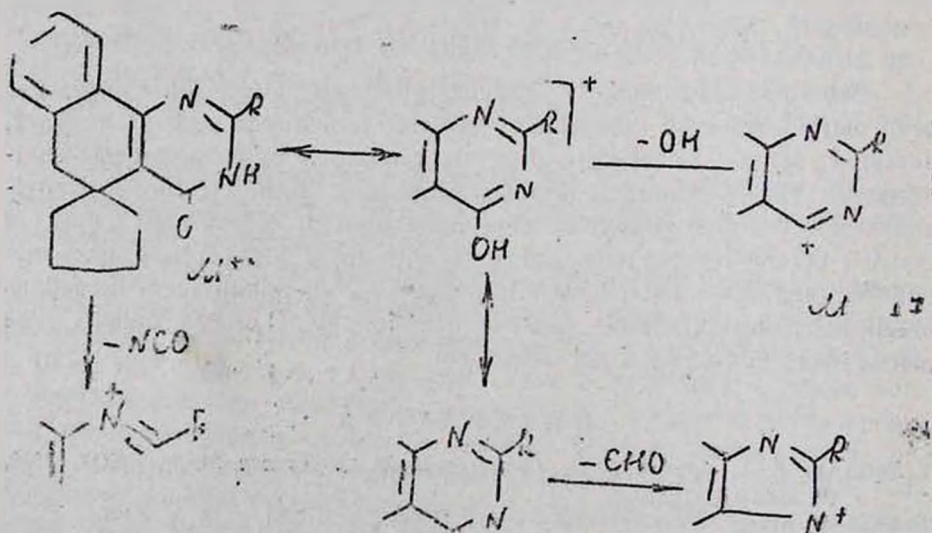
Поступило 2 IV 1991

На базе 4-ацетиламино-3-циано-1,2-дигидроспиро[нафталин-2,1'-циклопентанов] впервые разработан метод синтеза 2-замещенных-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]-хиназолин-5,1'-циклопентанов]. Исследованы некоторые химические свойства указанных соединений.

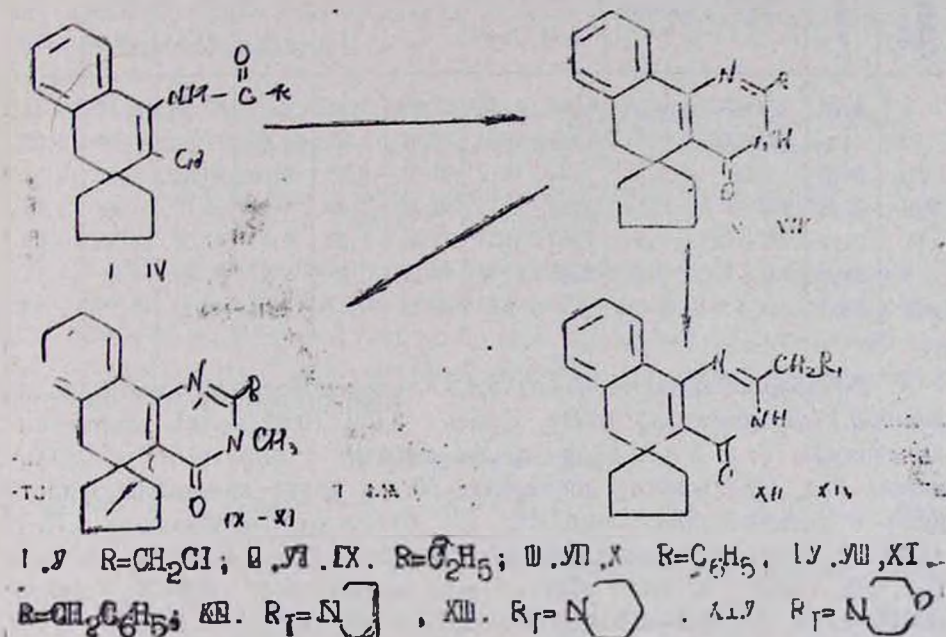
Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Производные бензохиназолинов исследованы достаточно хорошо, среди них выявлены биологически активные соединения [1—3]. В то же время данные, относящиеся к изучению бензохиназолинов, спиро-связанных с карбо- или гетероциклами, полностью отсутствуют. В продолжение работ по синтезу и изучению биологических свойств спирогетероциклических соединений нами, исходя из 4-ацетиламино-3-циано-1,2-дигидроспиро[нафталин-2,1'-циклопентанов] (I—IV), синтезированы бензо[h]хиназолины, спиро-связанные с циклопентановым циклом. При пропускании хлористого водорода через горячий спиртовой раствор вышеуказанных нитрилов происходит циклизация с образованием 2-замещенных-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]-хиназолин-5,1'-циклопентанов] (V—VIII).

Фрагментация молекулярных ионов указанных соединений происходит по схеме:



В ИК спектрах указанных соединений имеются характерные полосы поглощений карбонильной группы в области $1635-1660\text{ см}^{-1}$ и одновременно отсутствуют полосы поглощений нитрильной группы. Конденсация бензохиназолинов с алкилгалогенидами в присутствии щелочей может привести к образованию О-, N-алкилированных продуктов или же их смеси. Установлено, что взаимодействие бензо[h]хиназолинов VI—VIII с йодистым метилом в спиртовом растворе едкого кали приводит исключительно к соответствующим N-метилпроизводным IX—XI, в ПМР спектрах которых протоны метильной группы проявляются в виде синглетного сигнала при 3,30—3,40 м.д. Конденсацией 4-оксо-2-хлорметил-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентана] (V) с вторичными аминами осуществлен синтез 2-аминометильных производных бензо[h]хиназолина XII—XIV.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР на «Varian T-60» (60 МГц) в дейтерированном хлороформе с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах нонан—этилацетат, 1:1 (А), уксусная кислота—вода, 3:4 (Б).

2-Замещенные-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаны] (V—VIII). В четырехгорлую реакционную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,1 моля 4-аминамино-3-циано-1,2-дигидроспиро[нафталин-2,1'-циклопентана] и 200 мл абс. этанола. При перемешивании нагревают до 70° и пропускают ток сухого хлористого водорода в течение 2 ч. Охлаждают, осадок фильтруют, трижды промывают водой порциями по 300 мл и перекристаллизовывают из диметилформамида (табл.).

2-Замещенные-3-метил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро [бензо[h]-хиназолин-5,1'-циклопентаны] (IX—XI). К раствору 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл абс. этанола прибавляют 0,01 моля хиназолина и нагревают до растворения. Прибавляют 2,8 г (0,02 моля) йодистого метила и кипятят с обратным холодильником 6 ч. Охлаждают, прибавляют 50 мл воды, кристаллы фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси диоксан-вода, 1:1 (табл.).

Таблица

2-Замещенные-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаны] (V—VIII) и 2-замещенные-3-метил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро [бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаны] (IX—XI)

Соединение	Выход, %	Т. пл.	R _f (система м. а.)	ИК спектр, ν, см ⁻¹		Найдено, %			Вычислено, %		
				C=O	C=N	C	H	N	C	H	N
V	82,0	274—275	0,59	1661	1629	67,93	5,81	4,37	67,88	5,70	9,31
VI	84,6	232—233	0,55	1645	1610	77,02	7,26	10,03	77,11	7,19	9,99
VII	97,6	272	0,7	1635	1610	80,11	6,25	8,64	80,42	6,13	8,52
VIII	86,5	272—273	0,64	1641	1611	80,75	6,42	8,27	80,67	6,48	8,18
IX	74,7	127—128	0,51	1640	1630	77,47	7,50	9,73	77,52	7,53	9,52
X	78,9	169—170	0,63	1645	1630	80,52	6,61	8,27	80,67	6,48	8,18
XI	84,3	11	0,61	1655	1630	80,71	6,87	7,94	80,87	6,70	7,83

2-Пирролидинометил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан] (XII). Смесь 3,0 г (0,01 моля) хлорметилхиназолина V и 3 мл пирролидина кипятят с обратным холодильником 7 ч. Охлаждают, добавляют 50 мл воды, кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из бутанола. Получают 1,75 г (52,0%) пирролидинометилхиназолина XII, т. пл. 175—177°, R_f 0,53 (Б). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1580 (C=C, аром.), 1640 (C=O). Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,3—2,5 м [12H, C₅H₈ и C—(CH₂)₂—C]; 2,56—3,0 м (4H, —CH₂—N—CH₂—); 2,80 с (2H, 6—CH₂); 3,66 с (2H, 2—CCH₂); 7,1—8,4 м (4H, C₆H₄); 9,93 ш.с. (1H, NH). Найдено, %: C 75,01; H 7,65; N 12,37. Вычислено, %: C 75,19; H 7,51; N 12,52.

2-Пиперидинометил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан] (XIII). Аналогично из 3,0 г (0,01 моля) хлорметилхиназолина V и 3 мл пиперидина получают 2,8 г (80,2%) пиперидинометилхиназолина XIII, т. пл. 212—213°, R_f 0,66 (Б). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1580 (C=C, аром.), 1640 (C=O). Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,20—2,20 м [14H, C₅H₈ и —(CH₂)₃—]; 2,26—2,66 м (4H, —CH₂—N—CH₂—); 2,80 с (2H, 6—CH₂); 3,46 с (2H, 2—CCH₂); 7,0—8,2 м (4H, C₆H₄); 9,4 ш.с. (1H, NH). Найдено, %: C 75,52; H 7,70; N 11,95. Вычислено, %: C 75,61; H 7,78; N 12,02.

2-Морфолинометил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан] (XIV). Аналогично из 3,0 г (0,01 моля) хлорметилхиназолина V и 3 мл морфолина получают 3 г (85,5%) морфолинометилхиназолина XIV, т. пл. 197—200°, R_f 0,73 (Б). ИК спектр,

ν , cm^{-1} : 1580 ($\text{C}=\text{C}$, аром.), 1640 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20—2,10 м (8H, C_6H_8); 2,46—2,73 м (4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); 2,80 с (2H, $6-\text{CH}_2$); 3,53 с (2H, $2-\text{CCH}_2$); 3,66—3,73 м (4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$); 7,0—8,40 м (4H, C_6H_4). Найдено, %: C 71,50; H 7,39; N 11,79. Вычислено, %: C 71,76; H 7,17; N 11,95.

4-ՕՔՍՈ-3,4,5,6-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՍՊԻՐՈ[ԲԵՆՆԶՈ(h)]ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Մ. Զ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ի. Զ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ և Ռ. Թ. ԴԵՐԻՈՐՅԱՆ

4-Ացիլամինո-3-ցիանո-1,2-դիհիդրոսպիրո [նավթալին-2,1'-ցիկլոպենտանների] բազայի վրա առաջին անգամ մշակվել է 2-տեղակալած-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոսպիրո[բենզո(h)խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտանների] սինթեզի մեթոդը: Ըստ մեթոդիկի են նշված միացությունների բոլոր փրկական հատկությունները:

SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 4-OXO-3,4,5,6-TETRAHYDRO- SPIRO[BENZO(h)QUINAZOLINE-5,1'-CYCLOPENTANES]

A. I. MARCOSSIAN, M. Z. HOVHANNISYAN, R. H. KUROYAN
and R. T. DERORYAN

A method of the synthesis of 2-substituted-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydro-spiro[benzo(h)quinazoline-5,1'-cyclopentanes] has been elaborated for the first time starting from 4-acylamino-3-cyano-1,2-dihydrospiro[naphthalone-2,1'-cyclopentane]. Some chemical properties of the above-mentioned compounds have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tripathi L. M., Tekwani B. L., Sen R., Ghazal S. — Indian J. Exp. Biol., 1985, v. 23, № 8, p. 452.
2. Amin A. H., Mehta D. R., Samarth S. S. — Proc. Intern. Pharm Meeting, 1961, v. 7, p. 377.
3. Russo F., Santagati M., Santagati A., Matera M., Amico M. R., Bernardini R., Caruso A. — Farmaco, Ed. Sci., 1962, v. 37, № 7, p. 466.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 211—216 (1992 г.)

УДК 547.846.1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-ХЛОР-5,6- ДИГИДРОСПИРО[БЕНЗО(h)ХИНАЗОЛИН- 5,1'-ЦИКЛОГЕКСАНОВ]

А. И. МАРКОСЯН, М. Г. ОГАНЯСЯН и Р. А. КУРОЯН

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

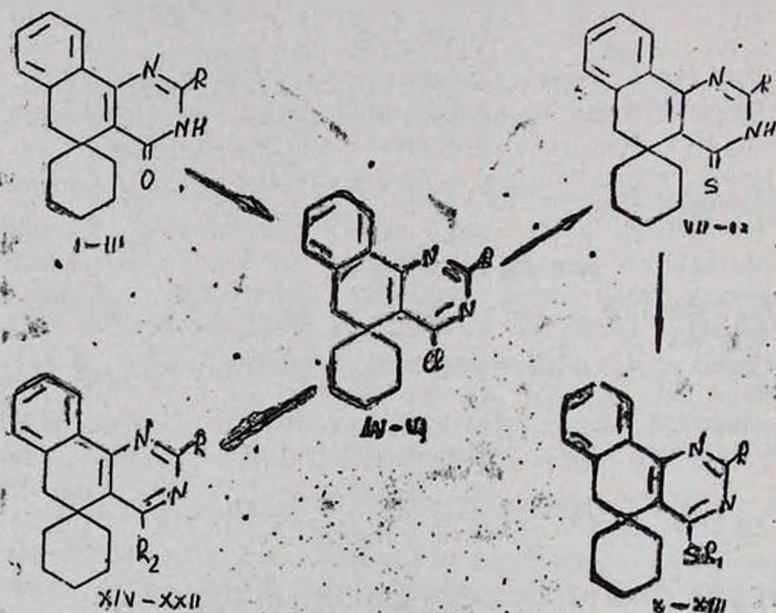
Поступило 2 IV 1991

Взаимодействием 2-замещенных-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо(h)хиназолин-5,1'-циклогексанов] со смесью хлорокиси фосфора и пятихлористого фосфора синтезированы соответствующие 4-хлорпроизводные. На базе 4-хлорбензо(h)хиназолинов получены 4-тио- и 4-аминопроизводные 2-замещенных-5,6-дигидроспиро[бензо(h)хиназолин-5,1'-циклогексанов].

Табл. 1.

В продолжение работ по синтезу и изучению свойств спироциклических соединений нами в настоящем сообщении приводятся данные о синтезе производных бензо[*h*]хиназолинов, спироcвязанных с циклогексановым циклом.

Попытки хлорировать исходные 4-оксохиназолины I—III с помощью хлорокиси фосфора не увенчались успехом. Выяснилось, что 4-хлорпроизводные IV—VI образуются с хорошими выходами при использовании смеси хлорокиси фосфора и пятихлористого фосфора в соотношении 1:11:1. Следует отметить, что 2-этил-4-хлор-5,6-дигидроspиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (IV) представляет собой некристаллизующуюся массу. Взаимодействие 4-хлорпроизводных бензо[*h*]хиназолина IV—VI и тиомочевины с последующей обработкой щелочью приводит к получению соответствующих 4-тиопроизводных VII—IX, которые реакцией с алкилйодидами переведены в 2-замещенные-4-алкилтио-5,6-дигидроspиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексаны] (X—XIII). Определенный интерес представляли 4-аминопроизводные XIV—XXII, которые синтезированы взаимодействием соответствующих хлоридов со вторичными циклическими аминами по схеме:



I, IV, VII R=C₂H₅; II, V, VIII R=C₆H₅; III, VI, IX R=CH₂C₆H₅;
 X R=C₂H₅, R₁=CH₃; XI R=CH₂C₆H₅, R₁=CH₃; XII R=C₂H₅, R₁=C₂H₅;
 XIII R=CH₂C₆H₅, R₁=C₂H₅; XIV R=C₂H₅, R₂=N; XV R=C₂H₅,
 R₂=N; XVI R=C₂H₅, R₂=N; XVII R=C₆H₅, R₂=N;
 XVIII R=C₆H₅, R₂=N; XIX R=C₆H₅, R₂=N; XX R=CH₂C₆H₅,
 R₂=N; XXI R=CH₂C₆H₅, R₂=N; XXII R=CH₂C₆H₅, R₂=N

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60» (60 МГц) в дейтерированном хлороформе с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на приборе «MX-1320» с использованием системы прямого ввода образцов в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах нонан—этилацетат, 2:1 (А), нонан—этилацетат—бензол, 2:1:1 (Б), гексан—этилацетат, 5:1 (В), проявитель—пары йода.

2-Фенил-4-хлор-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (V). Смесь 3,4 г (0,01 моля) хиназолина II, 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора, 10 мл хлорокиси фосфора и 10 мл сухого толуола кипятят с обратным холодильником 7 ч. Отгоняют растворитель и избыток хлорокиси фосфора, к остатку прибавляют ледяную воду, экстрагируют толуолом, сушат сульфатом натрия. После отгонки толуола оставшиеся кристаллы перекристаллизовывают из гексана. Получают 2,3 г (63,8%) хлорхиназолина V, т. пл. 118—119°, R_f 0,71 (А). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C аром.), 1610 (C=N). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,06—2,76 м (10H, C₆H₁₀); 3,0 с (2H, 6—CH₂); 6,90—8,6 м (9H, C₆H₄ и C₆H₅). Найдено, %: С 76,48; Н 5,75; N 7,92; Cl 9,77. C₂₃H₂₁N₂Cl. Вычислено, %: С 76,55; Н 5,87; N 7,76; Cl 9,82.

2-Бензил-4-хлор-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (VI). Аналогично из 3,6 г (0,01 моля) хиназолина III, 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора, 10 мл хлорокиси фосфора и 10 мл сухого толуола получают 3,0 г (80,2%) хлорхиназолина VI, т. пл. 107—108°, R_f 0,63 (А). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580 (C=C аром.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,1—2,76 м (10H, C₆H₁₀); 3,0 с (2H, 6—CH₂); 4,2 с (2H, CH₂C₆H₅); 7,06—8,4 м (9H, C₆H₅ и C₆H₄). Найдено, %: С 77,02; Н 6,25; N 7,61; Cl 9,64. C₂₄H₂₃N₂Cl. Вычислено, %: С 76,89; Н 6,18; N 7,47; Cl 9,46.

2-Тионо-2-этил-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (VII). К раствору 3,1 г (0,01 моля) хлорида IV в 20 мл абс. этанола прибавляют 0,9 г (0,012 моля) тиомочевины и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Охлаждают, осадок фильтруют, промывают водой, к осадку прибавляют раствор 1,1 г (0,02 моля) едкого кали в 50 мл 50% этанола. Кипятят в течение 10 мин, охлаждают, фильтруют и фильтрат подкисляют 18% соляной кислотой. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. Получают 3,0 г (98,0%) тионохиназолина VII, т. пл. 245—247°, R_f 0,57 (Б). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C аром.), 1610 (C=N), 3100—3200 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,3 т (3H, J=8 Гц, CH₂CH₃); 1,33—1,8 м (10H, C₆H₁₀); 2,73 кв (2H, J=8 Гц); CH₂CH₃); 3,1 с (2H, 6—CH₂); 7,06—8,60 м (4H, C₆H₄). Найдено, %: С 73,30; Н 7,37; N 9,14; S 10,52. C₁₉H₂₂N₂S. Вычислено, %: С 73,51; Н 7,14; N 9,02; S 10,33.

4-Тионо-2-фенил-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (VIII). Аналогично из 3,6 г (0,01 моля) хлорида V,

20 мл абс. этанола и 0,9 г (0,012 моля) тиомочевины получают 3,5 г (97,0%) тиохиназолина VIII, т. пл. 283—285°, R_f 0,63 (Б). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1655 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр, ПМР, δ , м. д.: 1,30—1,80 м (10H, C_6H_{10}); 3,10 с (2H, 6— CH_2); 7,06—8,73 м (10H, C_6H_5 , C_6H_4 и NH). Найдено, %: C 77,21; H 6,03; N 8,07; S 9,03. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77,06; H 6,19; N 7,81; S 8,94.

2-Бензил-4-тионо-3,4,5,6-тетрагидроспиро [бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан] (IX). Аналогично из 3,7 г (0,01 моля) хлорида VI, 20 мл абс. этанола и 0,9 г (0,012 моля) тиомочевины получают 3,5 г (94,6%) тиохиназолина IX, т. пл. 249—251°, R_f 0,62 (Б). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580 ($\text{C}=\text{C}$, аром.), 1615 ($\text{C}=\text{N}$), 3100—3200 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,1—1,8 м (10H, C_6H_{10}); 3,06 с (2H, 6— CH_2), 4,23 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,20—8,46 м (10H, C_6H_5 , C_6H_4 и NH). Найдено, %: C 77,2; H 6,63; N 7,45; S 8,75. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77,38; H 6,49; N 7,52; S 8,61.

4-Метилтио-2-этил-5,6-дигидроспиро [бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан] (X). К раствору 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл абс. этанола прибавляют 3,1 г (0,01 моля) тиохиназолина VII и кипятят с обратным холодильником до растворения. Прибавляют по каплям 2,8 г (0,02 моля) йодистого метила и кипятят 7 ч. Охлаждают, прибавляют 20 мл воды, раствор декантируют и остаток перекристаллизовывают из смеси изопропанол-вода, 2:1. Получают 2,2 г (67,9%) метилтиохиназолина X, т. пл. 70—72°, R_f 0,67 (нонан-этилацетат, 4:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1585 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1625 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ПМР δ , м. д.: 1,4 т (3H, $J=8$ Гц, CH_3CH_2); 1,1—2,0 м (10H, C_6H_{10}); 2,56 с (3H, S— CH_3); 2,93 кв (2H, CH_2CH_3); 3,0 с (2H, 6— CH_2); 7,0—8,50 м (4H, C_6H_4). Найдено, %: C 74,27; H 7,34; N 8,55; S 10,02. M^+ 324. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 74,03; H 7,46; N 8,63; S 9,88. M 324.

2-Бензил-4-метилтио-5,6-дигидроспиро [бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан] (XI). Аналогично из 0,56 г (0,01 моля) едкого кали, 3,7 г (0,01 моля) тиохиназолина IX, 2,8 г (0,02 моля) йодистого метила в 20 мл абс. этанола получают 2,2 г (57,0%) метилтиохиназолина XI, т. пл. 83—85°, R_f 0,75 (нонан-этилацетат, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1625 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,1—1,90 м (10H, C_6H_{10}); 2,43 с (3H, S— CH_3); 3,0 с (2H, 6— CH_2); 4,20 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,0—8,36 м (9H, C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: C 77,55; H 6,91; N 7,37; S 8,03. M^+ 386. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77,68; H 6,78; N 7,25; S 8,29. M 386.

2-Этил-4-этилтио-5,6-дигидроспиро [бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан] (XII). К раствору 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл абс. этанола прибавляют 3,1 г (0,01 моля) тиохиназолина VII и нагревают до растворения. Прибавляют 3,1 г (0,02 моля) йодистого этила и кипятят с обратным холодильником 7 ч, охлаждают, прибавляют 30 мл воды, вязкую массу экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают из смеси изопропанол-вода, 2:1. Получают 2 г (59,2%) этилтиохиназолина XII, т. пл. 77—79°, R_f 0,57 (нонан-этилацетат, 6:1). ИК

спектр, ν , см^{-1} : 1590 ($\text{C}=\text{C}$ аром.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,10—1,93 с (16H, C_6H_{10} и 2 $\times$ CH_2CH_3); 2,9 кв (2H, 2- CH_2CH_3); 3,03 с (2H, 6- CH_2); 3,26 кв (2H, $\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,06—8,40 м (4H, C_6H_4). Найдено, %: C 74,70; H 7,92; N 8,34; S 9,61. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 74,51; H 7,74; N 8,28; S 9,47.

2-Бензил-4-этилтио-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (XIII). Аналогично из 0,56 г (0,01 моля) едкого кали, 3,7 г (0,01 моля) тиохиназолина IX, 3,1 г (0,02 моля) йодистого этила в 20 мл абс. этанола получают 1,8 г (45,0%) этилтиохиназолина XIII, т. пл. 85—87°, R_f 0,54 (нонан-этилацетат, 6:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 ($\text{C}=\text{C}$ аром.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20 т (3H, $\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,0—1,93 м (10H, C_6H_{10}); 3,0 с (2H, 6- CH_2); 3,10 кв (2H, SCH_2CH_3); 4,23 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,1—8,5 м (9H, C_6H_5 и C_6H_4). Найдено, %: C 78,07; H 7,16; N 7,15; S 7,97. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77,96; H 7,05; N 6,99; S 8,00.

4-Амино-2-замещенные-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан] (XIV—XXII). Смесь 0,01 моля хлорхиназолина и 5 мл амина кипятят с обратным холодильником 10 мин и оставляют при комнатной температуре на 6 ч. Промывают 50 мл воды и получившуюся массу перекристаллизовывают из 40 мл этанола (табл.).

Таблица

4-Амино-2-замещенные-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексаны] (XIV—XXII)

Соединение	R	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	R _f (система В)	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
XIV	C_2H_5		70,1	95—97	0,42	79,28	8,57	11,95	79,49	8,41	12,09
XV	C_2H_5		63,1	112—114	0,65	79,82	8,76	11,61	79,73	8,64	11,62
XVI	C_2H_5		72,1	124—126	0,50	75,73	7,80	11,60	75,99	8,04	11,55
XVII	C_6H_5		49,8	136—188	0,46	82,02	7,44	10,45	81,99	7,39	10,62
XVIII	C_6H_5		47,0	215—217	0,61	82,07	7,71	10,43	82,11	7,63	10,26
XIX	C_6H_5		51,2	243—245	0,51	78,65	7,05	10,37	78,83	7,10	10,21
XX	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		75,1	143—145	0,60	82,23	7,56	10,29	82,11	7,63	10,26
XXI	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		78,4	147—149	0,64	82,27	7,94	9,74	82,23	7,85	9,92
XXII	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		80,7	114—116	0,52	79,15	7,51	9,76	79,02	7,34	9,87

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ-4-ՔԼՈՐ-5,6-ԴԻԴԻԴՐՈՍՊԻՐՈՆ [ԲԵՆԶՈ(h)ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՑԻԿԼՈՂԵՔՏԱՆՆԵՐԻ] ՄԻՆԵՐԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ՆՈՎԱՆՆԻՍՅԱՆ և Բ. Հ. ԿՈՒՐՅԱՆ

Ֆոսֆորի օքսիքլորիդի և ֆոսֆորի պենտաքլորիդի խառնուրդի հետ 2-տեղակալված-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոսպիրո[բենզո[h]քինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսանների] փոխադրեցությունը սինթեզվել են համապատասխան 4-քլորածանցյալները: 4-Քլոր-բենզո[h]քինազոլինների բազայի վրա ստացված են 2-տեղակալված-5,6-դիհիդրոսպիրո[բենզո[h]քինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսանների] 4-թիո- և 4-ամինոածանցյալները:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTITUTED-4-CHLORO-5,6-DIHYDROSPIRO[BENZO(h)QUINAZOLINE-5,1'-CYCLOHEXANES]

A. I. MARKOSSIAN, M. H. BOYHANNISSIAN and B. H. KUROYAN

By the interaction of a mixture of phosphorus oxychloride and phosphorus pentachloride with 2-substituted-1-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexanes] the corresponding 4-chloro-derivatives have been synthesized. Starting from 4-chlorobenzo[h]quinazolines the 4-thio- and 4-amino derivatives of 2-substituted 5,6-dihydrospiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexanes] have been obtained.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 216—221 (1992 г.)

УДК 547.856.1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-ХЛОР-5,6-ДИГИДРОСПИРО[БЕНЗО(h)ХИНАЗОЛИН-5,1'-ЦИКЛОПЕНТАНОВ]

А. И. МАРКОСЯН, М. Г. ОГАНИСЯН и Р. А. КУРОЯН

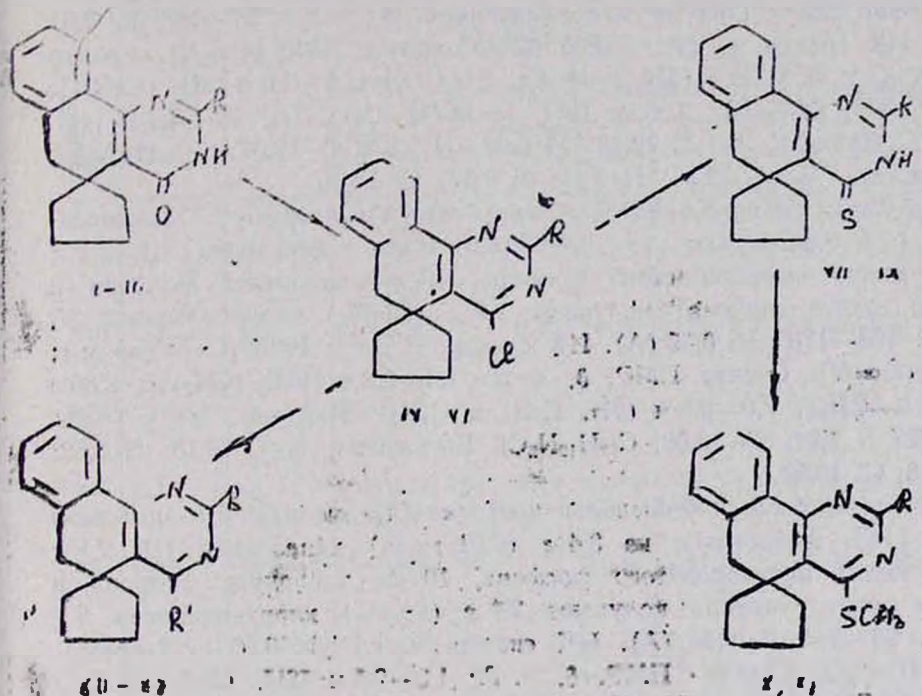
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 VI 1991

Взаимодействие 2-замещенных-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанов] со смесью пятихлористого фосфора и хлорокиси фосфора приводит к получению 2-замещенных-4-хлор-5,6-дигидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанов], на базе которых получены их 4-тио- и 4-аминопроизводные.
Табл. 1, библи. ссылок 1.

Недавно нами было сообщено о синтезе 2-замещенных-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h] хиназолин-5,1'-циклопентанов] [1]. Настоящее сообщение является продолжением этих исследований и посвящено разработке метода синтеза 2-замещенных-4-хлор-5,6-дигидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанов] на базе 2-замещенных-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопента-

нов] (I—III). Кипячение последних с хлорокисью фосфора в течение 20 ч не привело к положительным результатам. Реакцию удалось осуществить использованием смеси хлорокиси фосфора и пятихлористого фосфора. Полученные 4-хлорбензо[h]хиназолины IV—VI являются удобными исходными веществами для синтеза спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаков], содержащих в четвертом положении различные заместители. Показано, что в результате взаимодействия 4-хлорбензо[h]хиназолинов IV—VI с тиомочевинной и расщепления образовавшихся тиурониевых солей получают 4-тионобензо[h]хиназолины VII—IX, при алкилировании которых метилйодидом образуются исключительно 2-замещенные-4-метилтио-5,6-дигидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаны] (X, XI). 4-Хлорпроизводные бензо[h]хиназолинов IV—VI реагируют с вторичными циклическими аминами уже при комнатной температуре с образованием 4-аминобензо[h]хиназолинов XII—XX по схеме:



1. IV, VII, X R=C₂H₅; 2. V, VIII R=C₆H₅; 3. VI, IX, XI R=C₆H₅CH₂; XII R=C₂H₅, R^I=N ; XIII R=C₂H₅, R^I=N ; XIV R=C₂H₅, R^I=N  O; XV R=C₆H₅, R^I=N ; XVI R=C₆H₅, R^I=N ; XVII R=C₆H₅, R^I=N  O; XVIII R=C₆H₅CH₂, R^I=N ; XIX R=C₆H₅CH₂, R^I=N  O; XX R=C₆H₅CH₂, R^I=N  O.

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60» (60 МГц) в дейтерированном хлороформе с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах нонан—этилацетат, 2:1 (А), нонан—этилацетат—бензол, 2:1:1 (Б), гексан—этилацетат, 5:1 (В), проявитель—пары йода.

4-Хлор-2-этил-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан] (IV). Смесь 2,8 г (0,01 моля) хиназолина I, 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора, 10 мл хлорокиси фосфора и 10 мл толуола кипятят с обратным холодильником 7 ч. Отгоняют растворитель и избыток хлорокиси фосфора. К остатку прибавляют ледяную воду, экстрагируют толуолом, сушат сульфатом натрия. После отгонки толуола оставшиеся кристаллы перекристаллизовывают из гексана. Получают 2,3 г (76,6%) хлорхиназолина IV, т. пл. 77—78°, R_f 0,61 (А). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1640 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,36 т (3H, $J=8$ Гц, CH_2CH_3); 1,6—2,0 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$]; 2,86 с (2H, 6— CH_2); 2,96 кв (2H, $J=8$ Гц, CH_2CH_3); 7,0—8,4 м (4H, C_6H_4). Найдено, %: С 72,45; Н 6,62; N 9,23; Cl 12,07. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: С 72,35; Н 6,41; N 9,37; Cl 11,86.

2-Фенил-4-хлор-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан] (V). Аналогично из 3,3 г (0,01 моля) хиназолина II, 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора, 10 мл хлорокиси фосфора и 10 мл сухого толуола получают 2,2 г (62,8%) хлорхиназолина V, т. пл. 168—170°, R_f 0,65 (А). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$ аром.); 1635 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,3—2,4 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$]; 2,86 с (2H, 6— CH_2); 7,0—8,5 м (9H, C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: С 76,31; Н 5,72; N 7,94; Cl 10,06. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено, % С 76,18; Н 5,52; N 8,08; Cl 10,22.

2-Бензил-4-хлор-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан] (VI). Аналогично из 3,4 г (0,01 моля) хиназолина III, 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора, 10 мл хлорокиси фосфора и 10 мл сухого толуола получают 2,9 г (80,5%) хлорхиназолина VI, т. пл. 90—91°, R_f 0,56 (А). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1635 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,3—2,5 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$]; 2,8 с (2H, 6— CH_2); 4,2 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6,93—8,36 м (9H, C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: С 76,68; Н 5,68; N 7,93; Cl 9,66. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: С 76,55; Н 5,86; N 7,76; Cl 9,82.

4-Тионо-2-этил-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан] (VII). К раствору 2,9 г (0,01 моля) хлорпда IV в 20 мл абс. этанола прибавляют 0,9 г (0,012 моля) тиомочевины и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Охлаждают, осадок фильтруют, промывают водой, к осадку прибавляют раствор 1,1 г (0,02 моля) едкого кали в 50 мл 50% этанола. Кипятят в течение 10 мин, охлаждают, фильтруют и фильтрат подкисляют 18% соляной кислотой. Выпавший осадок промывают водой и сушат на воздухе. Получают 2,5 г (84,5%) тионохиназолина VII, т. пл. 227—229°, R_f 0,56 (Б). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1615

(C=N), 3100—3200 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,36 т (3H, J=8 Гц, CH₂CH₂); 1,3—2,2 м [8H, (CH₂)₄]; 2,8 кв (2H, J=8 Гц, CH₂CH₂); 2,86 с (2H, 6—CH₂); 7,03—8,3 м (4H, C₆H₄); 12,33 ш.с (1H, NH). Найдено, %: C 72,83; H 6,92; N 9,56; S 11,01. C₁₅H₁₂N₂S. Вычислено, %: C 72,93; H 6,80; N 9,45; S 10,82.

4-Тионо-2-фенил-3,4,5,6-тетрагидроспиро [бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан] (VIII). Аналогично из 3,5 г (0,01 моля) хлорида V, 20 мл этанола и 0,9 г (0,012 моля) тиомочевины получают 3,4 г (98,8%) тионохиназолина VIII, т. пл. 225—227°, R_f 0,60 (Б). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590 (C=C аром.), 1630 (C=N), 3100—3170 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20—2,20 м [8H, (CH₂)₄]; 2,90 с (2H, 6—CH₂); 7,0—8,80 м (9H, C₆H₄ и C₆H₅). Найдено, %: C 76,84; H 6,02; N 8,19; S 9,34. C₂₂H₂₀N₂S. Вычислено, %: C 76,71; H 5,85; N 8,13; S 9,31.

Таблица

4-Тионо-2-замещенные-3,4,5,6-дигидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан] (XII—XX)

Соединение	R	R _f	Выход, %	Т. пл., °C	R _f (система В)	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
XII	C ₂ H ₅		77,3	90—92	0,43	79,19	8,27	12,82	9,23	8,16	12,60
XIII	C ₂ H ₅		82,5	74—76	0,63	79,29	8,25	12,21	79,49	8,41	12,00
XIV	C ₂ H ₅		82,7	77—79	0,55	75,47	7,65	2,20	75,61	7,18	12,00
XV	C ₆ H ₅		50,0	158—162	0,70	81,89	7,05	11,16	81,85	7,33	11,01
XVI	C ₆ H ₅		45,2	160—162	0,77	81,98	7,49	10,71	81,99	7,39	10,62
XVII	C ₆ H ₅		47,7	170—172	0,48	78,42	6,91	10,43	78,55	6,55	10,57
XVIII	CH ₂ C ₆ H ₅		80,4	92—94	0,52	81,88	7,41	10,45	81,93	7,39	10,62
XIX	CH ₂ C ₆ H ₅		79,3	88—90	0,64	82,27	7,68	10,21	82,11	7,63	10,76
XX	CH ₂ C ₆ H ₅		83,9	130—132	0,47	73,76	7,25	10,33	78,89	7,10	10,21

2-Бензил-4-тионо-3,4,5,6-тетрагидроспиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан] (IX). Аналогично из 3,6 г (0,01 моля) хлорида VI, 20 мл этанола и 0,9 г (0,012 моля) тиомочевины получают 3,4 г (94,9%) тионохиназолина IX, т. пл. 234—236°. R_f 0,61 (Б). ИК

спектр, ν , см^{-1} : 1590 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1630 ($\text{C}=\text{N}$); 3080—3200 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,0—2,2 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$]; 2,8 с (2H, 6— CH_2); 4,26 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,13—8,5 м (9H, C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: C 77,21; H 6,08; N 7,76; S 9,09. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77,06; H 6,19; N 7,81; S 8,94.

4-Метилтио-2-этил-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан] (X). К раствору 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл абс. этанола прибавляют 3,0 г (0,01 моля) тионохиназолина VII и кипятят с обратным холодильником до растворения. Прибавляют по каплям 2,8 г (0,02 моля) йодистого метила и кипятят 7 ч. Охлаждают, прибавляют 20 мл воды, раствор декантируют и остаток перекристаллизовывают из 30 мл смеси изопропанол-вода, 2:1. Получают 2,3 г 74,2%) метилтионохиназолина X, т. пл. 46—48°, R_f 0,79 (нонан-этилацетат, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 ($\text{C}=\text{C}$ аром.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,40 т (3H, $\text{J}=8$ Гц, CH_2CH_3); 1,1—2,20 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$]; 2,56 с (3H, $\text{S}-\text{CH}_3$); 2,83 с (2H, 6— CH_2); 2,93 кв (2H, $\text{J}=8$ Гц, CH_2CH_3); 7,03—8,6 м (4H, C_6H_4). Найдено, %: C 73,73; H 7,27; N 9,14; S 10,25. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 73,51; H 7,14; N 9,02; S 10,33.

2-Бензил-4-метилтио-5,6-дигидроспиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан] (XI). Аналогично из 0,56 г (0,01 моля) едкого кали, 3,6 г (0,01 моля) тионохиназолина IX, 2,8 г (0,02 моля) йодистого метила и 20 мл абс. этанола получают 2,9 г (78,0%) метилтионохиназолина XI, т. пл. 84—86°, R_f 0,73 (нонан—этилацетат, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$ аром.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,0—2,0 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$]; 2,46 с (3H, $\text{S}-\text{CH}_3$); 2,80 с (2H, 6— CH_2); 4,2 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6,96—8,40 м (9H, C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: C 77,19; H 6,64; N 7,73; S 8,86. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77,38; H 6,49; N 7,52; S 8,61.

4-Амино-2-замещенные-5,6-дигидроспиро [бензо[*h*] хиназолин-5,1'-циклопентаны] (XII—XX). Смесь 0,01 моля хлорхиназолина и 5 мл амина кипятят с обратным холодильником 10 мин и оставляют при комнатной температуре 6 ч. Промывают 50 мл воды и получившуюся массу перекристаллизовывают из 40 мл этанола (табл.).

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-4-ՔԼՈՐ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈՍՊԻՐՈ[ԲԵՆԶՈ(h)ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆՆԵՐԻ] ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ի. ԾԱՐԿՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Բ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ

2-Տեղակաված-4-օրստ-3, 4, 5, 6-տետրահիդրոսպիրո [բենզո (h) խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտանների] փոխադրեցողությունը ֆոսֆորի պինտաքլորիդի և ֆոսֆորի օքսիդիդիդի խառնուրդի հետ բերում է 2-տեղակաված-4-քլոր-5,6-դիհիդրոսպիրո [բենզո (h) խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտանների] քստացման, որոնց հիման վրա ստացված են նրանց 4-թիո- և 4-ամինոածանցյալները:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-SUBSTITUTED-4-CHLORO-5,6-DIHYDROSPIRO[BENZO(h)QUINAZOLINE-5,1'-CYCLOPENTANES]

A. I. MARKOSSIAN, M. H. HOVHANNISSIAN and R. H. KUROYAN

The interaction of 2-substituted 4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro[benzo-[h]quinazoline-5,1'-cyclopentanes] with a mixture of phosphorus pentachloride and phosphorus oxychloride yielded 2-substituted-4-chloro-5,6-dihydrospiro[benzo(h)quinazoline-5,1'-cyclopentanes], which were subsequently used for the preparation of 4-thio- and 4-amino derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А., Григорян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1992, т. 45, с. 208.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 221—226 (1992 г.)

УДК 547.787:541+547.11.07

ХОЛИНОВЫЕ ЭФИРЫ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ

V. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА РЕАКЦИЮ О-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 1990

Изучено влияние некоторых добавок на реакцию О-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном. Установлено, что 1-оксисбензотриазол, N-оксисукцинимид, имидазол способствуют протеканию исследуемой реакции, тогда как *p*-нитрофенол ингибирует этот процесс.

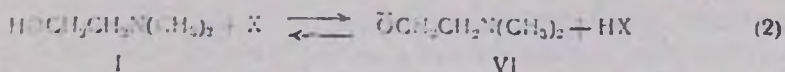
Табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Ранее было установлено, что реакции азлактонов с диалкиламиноалкиловыми спиртами приводят к аминоалкиловым эфирам N-замещенных аминокислот [1—3]. В настоящем сообщении приводятся экспериментальные результаты по влиянию некоторых добавок на реакцию О-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола (I) 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном (II).

В качестве добавок применялись 1-оксисбензотриазол (HOBt), N-оксисукцинимид (HOSu), *p*-нитрофенол (HONp) и имидазол (Im), известные как вещества, способствующие ацилированию нуклеофилов [4]. Реакцию О-ацилирования проводили в ацетонитриле и хлороформе в условиях кипячения реакционной смеси на водяной бане. За ходом реакции следили методом ТСХ до полного исчезновения пятна, соответствующего азлактону II.

В таблице представлены данные зависимости времени завершения реакции, ее относительной скорости, выхода целевого продукта от количества добавок в ацетонитриле (оп. 1—16) и хлороформе

опытов 1—3 показывают, что уменьшение количества аминспирта I приводит к увеличению времени расхода азлактона при взаимодействии этих веществ в отсутствие каких-либо добавок. В связи с этим из-за наличия равновесия I следует ожидать, что присутствие 0,5 эквивалента HOEt или HOSu уменьшит скорость процесса. Однако данные опытов (сравни 2 с 4, 9) показывают, что скорость расхода азлактона II высока. Аналогичное сокращение времени реакции наблюдается при сопоставлении также опытов 3 и 6. Таким образом, экспериментальные данные, представленные в таблице, указывают, что добавки HOEt и HOSu в количестве до одного эквивалента катализируют исследуемый процесс. Наблюдаемый эффект может быть объяснен возникновением в равновесии (1) основания $\bar{X}$, которое в условиях реакции наряду с катионом V может взаимодействовать также со свободным аминспиртом I.



Очевидно, что анион VI, образующийся в условиях равновесия (2), должен являться активной частицей для взаимодействия с азлактоном II. В пользу справедливости сделанного предположения свидетельствуют данные опытов 4—8, где увеличение в реакционной смеси количества HOEt более одного эквивалента приводит к уменьшению скорости завершения реакции О-ацилирования. То же самое наблюдается в случае HOSu (оп. 9—11). Это объясняется тем, что увеличение количества кислотных добавок HOEt и HOSu приводит к возрастанию количества соединения V в равновесии (1), уменьшая возможность реализации равновесия (2). Результаты опытов 12 и 13 показывают, что при применении в качестве добавки HONr скорость реакции ощутимо уменьшается. Такой результат объясняется сравнительно высоким значением pK_a этого вещества. По данным [6], pK_a HONr составляет 7,15. По-видимому, в этом случае затруднено образование X в виде ONr в равновесии (1).

При применении же в качестве добавки имидазола, который можно рассмотреть как основание, не протонирующее аминспирт I, наблюдается катализ исследуемого процесса. При этом, как показывают данные опытов 14—16, увеличение количества этого основания заметно увеличивает скорость расхода азлактона II. Естественно полагать, что в этом случае имеет место стимулирование равновесия (2), где вместо основания X с аминспиртом взаимодействует Im.

Результаты исследований, проведенных в хлороформе (оп. 17—20), также свидетельствуют в пользу приведенного выше механизма действия добавок на реакцию. Известно, что при увеличении диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя в результате увеличения возможности диссоциации ионных пар возрастает также возможность стабилизации ионной формы молекул [7]. В связи с этим можно было ожидать, что в ацетонитриле ($\epsilon=38,0$ [8]), по сравнению с хлороформом ($\epsilon=4,7$ [8]), равновесие (1) в результате высокой степени диссоциации увеличивает долю образования аниона X, и, тем самым, способствует реализации равновесия (2).

Таким образом, можно заключить, что HOEt , HOEt и Im способствуют протеканию реакции O -ацилирования аминокспирта I азлактоном II, выступая как основания, обеспечивающие основной катализ, в то время как HONr ингибирует этот процесс. Отметим также, что в случае HOEt и HOEt наблюдаемый катализ сравнительно ощутим в растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости как ацетонитрил.

Экспериментальная часть

2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолон получен по методу, описанному в работе [9]. Аминокспирт I очищен перегонкой, т. кип. $129-130^\circ$. ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian T-60», ИК спектры — на «UR-20». Использованные растворители очищены по [10]. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», проявление — парами йода.

Таблица

Влияние добавок на реакцию O -алкилирования аминокспирта I
2-фенил-4-бензаль-5-оксазоном (II) в среде ацетонитрила (1—15)
и хлороформа (17—20)

№ опыта	Соотношение II:I	Соотношение добавок по отношению к II				Время завершения реакции мин*	Относительная скорость**	Выход соединения IV, %
		HOEt	HOEt	HONr	Im			
1	1:2	—	—	—	—	360	—	82,1
2	1:3	—	—	—	—	240	100	90,4
3	1:4	—	—	—	—	45	—	85,7
4	1:3	0,5	—	—	—	120	50,0	—
5	1:3	1	—	—	—	70	29,2	76,5
6	1:4	1	—	—	—	30 (75***)	—	—
7	1:3	2	—	—	—	120	50,0	—
8	1:3	3	—	—	—	240	100	—
9	1:3	—	0,5	—	—	90	37,5	—
10	1:3	—	1	—	—	60	25,0	81,9
11	1:3	—	3	—	—	160	66,6	—
12	1:3	—	—	1	—	>360	>100	—
13	1:3	—	—	3	—	>360	>100	—
14	1:3	—	—	—	0,5	210	87,5	—
15	1:3	—	—	—	1	120	50,0	84,4
16	1:3	—	—	—	3	90	37,5	—
17	1:4	—	—	—	—	300	100	80,7
18	1:4	1	—	—	—	240	61,5	78,1
19	1:4	—	1	—	—	240	61,5	76,9
20	1:4	—	—	—	1	150	33,4	81,4

* Условия проведения реакции приведены в экспериментальной части.

** Значения принята скорость реакции при отсутствии добавок (опыты 2 и 17).

*** Данные опыта при $60 \pm 2^\circ$.

2-(Диметиламино)этиловый эфир N -бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (IV). Синтез проводили аналогично работе [2] при соотноше-

4. Гросс Э., Майенхофер Н. — Пептиды. М., Мир, 1983, с. 13, 151.
5. Несунц Н. С., Топузян В. О. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 7—8, с. 454.
6. Альберт А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований. М., Химия, 1964, с. 116.
7. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М. — Водородная связь. М., Наука, 1981, с. 212.
8. Рабинович В. А., Хавин З. Я. — Краткий химический справочник. М., Химия, 1977.
9. Crawford M., Little W. T. — J. Chem. Soc., 1959, p. 729.
10. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 226—233 (1992 г.)

УДК 547.831.632.722.821

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3-ДИГИДРОФУРО/3,2-С/ХИНОЛИНА

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЫАН и А. А. АВЕТИСЯН

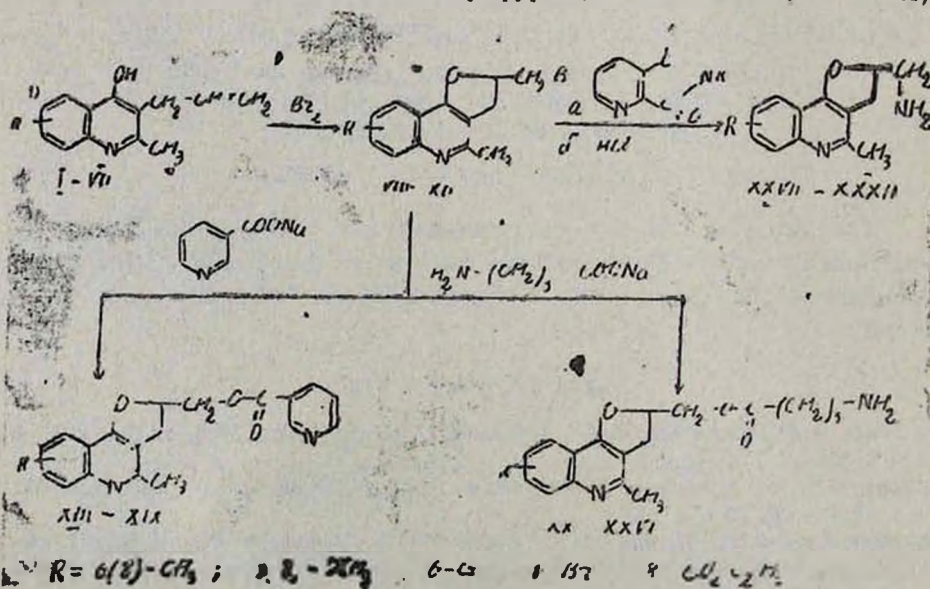
Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1989

Синтезированы 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с хинолины и изучены их взаимодействие с солями никотиновой и γ -аминомасляной кислот, приводящее к соответствующим эфирам никотиновой и γ -аминомасляной кислот, а также метод их аминирования, приводящий к соответствующим 2-аминометил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинам.

Табл. 4, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было установлено, что 2-метил-3-аллил-4-оксихинолины (I—VII) [1, 2] при взаимодействии с бромом в хлороформе при комнатной температуре подвергаются электрофильной внутримолекулярной гетероциклизации (ЭВГ) с образованием соответствующих 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинов (VIII—XII).



С целью синтеза новых биологически активных производных фурухинолинов в настоящей работе изучалось взаимодействие 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинов с натриевыми солями никотиновой и γ -аминомасляной кислот. Показано, что при нагревании в среде диметилформамида с высокими выходами получают (4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолит-2) метиловые эфиры никотиновой (XIII—XIX) и γ -аминомасляной (XX—XXVI) кислот.

В масс-спектрах этих соединений присутствуют характерные пики, однозначно доказывающие строение полученных дигидрофурухинолинов.

С целью получения 2-аминометил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинов (XXVII—XXXII) осуществлено взаимодействие 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолинов с фталимидом калия. Кислотный гидролиз продуктов указанной реакции приводит к аминопроизводным фурухинолинов XXVII—XXXII, строение которых доказано данными ПМР и ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Varian» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде, с внутренним стандартом ТМС. Масс-спектры сняты на приборе «МХ-1303-» с прямым вводом образца в область ионизации. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (окись алюминия II степени активности, проявитель— пары йода).

2-Бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолины (VIII—XII). К раствору 0,1 моля соответствующего 2-метил-3-аллил-4-оксихинолина (I—VII) [1, 2] в 100 мл хлороформа при комнатной температуре, перемешивая, добавляют по каплям 200 мл (0,1 моля) 0,5 М раствора брома в хлороформе. Раствор перемешивают еще 30 мин, получают бромистоводородные соли соответствующих дигидрофуро/3,2-с/хинолинов.

Продукт в виде основания выделяют тремя способами: а) по окончании реакции смесь экстрагируют водой. Водный раствор подщелачивают, выпавший осадок отфильтровывают; б) реакционную смесь нейтрализуют водным раствором бикарбоната натрия, хлороформный слой отделяют, хлороформ удаляют и остаток перекристаллизовывают; в) к реакционной смеси прибавляют эфир. Выпавшую бромистоводородную соль отфильтровывают, растворяют в воде. Водный раствор фильтруют и подщелачивают, выпавший осадок отфильтровывают.

Полученные фурухинолины перекристаллизовывают из гексана, четыреххлористого углерода или разбавленного водного спирта (1:1) (табл. 1). ПМР спектр соединения VIII, δ , м. д.: 2,20 с (3H, CH₃); 2,45 с (3H, CH₃); 3,24 д (2H, CH₂); 3,60 д (2H, CH₂Br); 5,18 м (H, CH); 7,4—7,8 м 3H, аром.). ПМР спектр соединения X, δ , м. д.: 2,45 с (3H, CH₃); 3,24 д (2H, CH₂); 3,62 д (2H, CH₂Br); 3,95 с (3H, OCH₃); 5,20 м (H, CH); 7,60—8,0 м (3H, аром.). Соединение VIII, M⁺ 292 (масс-спектрометрически).

Таблица 1

2-Бромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолины (VIII—XII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f [*]	Найдево, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl + Br	C	H	N	Cl + Br
VIII	6-CH ₃	93	125	0,71	57,35	4,70	4,65	27,29	57,53	4,79	4,79	27,40
IX	8-CH ₃	94	152	0,69	57,38	4,71	4,68	27,26	57,53	4,79	4,79	27,40
X	8-OCH ₃	94	135	0,51	54,65	4,73	4,43	25,61	54,56	4,74	4,54	25,97
XI	6-Cl	95	139	0,72	50,05	3,69	4,52	37,10	49,92	3,52	4,48	36,96
XII	8-CO ₂ C ₂ H ₅	96	118—119	0,50	54,99	4,72	4,18	22,61	54,86	4,57	4,00	22,85

* В системе хлороформ—гексан, 1:1.

Таблица 2

(4-Метил-2,3-дигидрофуран-3,2-с хинилид-2)метилловые эфиры никотиновой кислоты (XIII—XIX)

Соединение	R	Выход, %	T _{пл.} , °C	P _d	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	N	дигидрохлорид		C	H	N	дигидрохлорид	
								N	Cl + Br				N	Cl + Br
XIII	6-CH ₃	77	164	0,49	71,68	5,63	8,46	6,79	17,64	71,86	5,39	8,38	6,88	17,44
XIV	8-CH ₃	81	173	0,52	71,64	5,58	8,21	6,77	17,59	71,86	5,39	8,38	6,88	17,44
XV	6-OCH ₃	82	163—169	0,60	68,70	5,04	8,09	6,59	16,72	68,57	5,14	8,00	6,62	16,78
XVI	8-OCH ₃	79	190—191	0,62	68,49	5,22	8,17	6,57	16,81	68,57	5,14	8,00	6,62	16,78
XVII	6-Cl	80	159—160	0,59	64,43	4,37	8,01	6,69	25,03	64,41	4,23	7,90	6,55	24,91
XVIII	8-Br	76	151	0,61	57,28	3,93	7,24	5,76	32,20	57,14	3,76	7,02	5,93	31,99
XIX	8-CO ₂ C ₂ H ₅	71	160	0,68	67,46	5,24	7,01	6,29	15,08	67,75	5,10	7,14	6,02	15,27

* В системе хлороформ—гексан, 1:3.

Таблица 3

(4-Метил-2,3-дигидрофуран-3,2-с/хинолин-2)метилловые эфиры γ -аминомасляной кислоты (XX—XXVI)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f *	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	N	дигидрохлорид		C	H	N	дигидрохлорид	
								N	Cl + Br				N	Cl + Br
XX	6-CH ₃	80	192	0,51	68,68	7,20	9,06	7,44	18,18	68,79	7,01	8,92	7,23	18,35
XXI	8-CH ₃	70	201	0,64	68,94	7,17	8,81	7,11	18,47	68,79	7,01	8,92	7,23	18,35
XXII	6-OCH ₃	74	190—191	0,69	65,30	6,81	8,54	6,81	17,49	65,45	6,64	8,48	6,95	17,62
XXIII	8-OCH ₃	77	189	0,72	65,66	6,59	8,59	7,08	17,78	65,45	6,64	8,48	6,95	17,62
XXIV	6-Cl	75	144—145	0,68	61,19	5,78	8,44	6,75	25,00	60,99	5,68	8,37	6,87	26,13
XXV	8-Br	66	170	0,58	53,73	5,23	7,25	6,30	33,24	53,83	5,01	7,39	6,19	33,41
XXVI	8-CO ₂ C ₂ H ₅	68	159—160	0,62	64,39	6,57	7,41	6,08	16,11	64,52	6,45	7,53	6,29	15,96

* В системе хлороформ—гексан, 1:2.

Таблица 4

2-Аминометил-4-метил-2,3-дигидрофуран-3,2-с-хинолины (XXVII—XXXII)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	N	дигидрохлорид		C	H	N	дигидрохлорид	
								N	Cl				N	Cl
XXVII	6-CH ₃	85	115—116	0,57*	73,80	7,23	12,40	9,51	23,69	73,68	7,02	12,28	9,80	23,59
XXVIII	8-CH ₃	82	197	0,61*	73,75	7,20	12,36	9,49	23,48	73,68	7,02	12,28	9,80	23,59
XXIX	6-OCH ₃	86	207	0,59*	69,01	6,63	11,60	8,93	22,51	69,85	6,56	11,47	8,83	22,40
XXX	8-OCH ₃	81	192	0,63*	68,94	6,59	11,59	8,78	22,48	68,85	6,56	11,47	8,83	22,49
XXXI	6-Cl	80	143—146	0,60*	62,93	5,38	11,06	8,64	33,02	62,78	5,23	11,27	8,71	33,13
XXXII	8-COOH	65	360 (спирт)	0,47**	65,01	5,58	10,68	—	—	65,12	5,43	10,85	—	—

В системе ** хлороформ—спирт, 1:2, * хлороформ—гексан, 1:4.

(4-Метил-2,3-дигидрофуоро/3,2-с/хинолил-2) метиловые эфиры никотиновой кислоты (XIII—XIX). К раствору 1,45 г (0,01 моля) натривой соли никотиновой кислоты в 5 мл воды добавляют 30 мл ДМФА и 0,01 моля соответствующего бромметилфуорохинолина VIII—XII и кипятят 2—3 ч, затем под пониженным давлением отгоняют ДМФА. После охлаждения осадок обрабатывают разбавленной щелочью, отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного спирта (1:1) или нонана (табл. 2). ИК спектр соединения V, ν , см^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1270 ($\text{C}-\text{O}$). Соединение XV, M^+ 350 (349) (масс-спектрометрически).

(4-Метил-2,3-дигидрофуоро/3,2-с/хинолил-2) метиловые эфиры γ -аминомасляной кислоты (XX—XXVI). Аналогично предыдущему из 1,25 г (0,01 моля) натривой соли γ -аминомасляной кислоты и 0,01 моля соответствующего бромметилфуорохинолина VIII—XII получают соединения XX—XXVI (табл. 3). Выделение и очистку продуктов проводят как указано выше. Соединение XXI, M^+ 314 (масс-спектрометрически).

2-Аминометил-4-метил-2,3-дигидрофуоро/3,2-с/хинолины (XXVII—XXXII). К раствору 0,01 моля соответствующего бромметилфуорохинолина VIII—XII в 30 мл ДМФА прибавляют 1,85 г (0,01 моля) фталимида калия и кипятят в течение 7 ч, затем осадок бромистого калия отфильтровывают и ДМФА отгоняют. К остатку приливают 50 мл 20% соляной кислоты, кипятят 6—7 ч. Осадок фталевой кислоты отфильтровывают, фильтрат подщелачивают и выпавший осадок после фильтрования перекристаллизовывают из хлороформа или воды (табл. 4). ИК спектр соединения XXXII, ν , см^{-1} : 1710 ($\text{C}=\text{O}$ кисл.), 2750—3300 (OH кисл.). ПМР спектр соединения XXIX, δ , м. д.: 1,25 т (2H, NH_2); 2,45 с (3H, CH_3); 2,89 д (2H, CH_2); 3,21 кв (2H, CH_2NH_2); 3,95 с (3H, OCH_3); 4,8 м (H, CH); 7,4—7,8 м (3H аром.).

2,3-ԴԻԶԻԴՐՈՖՈՐՈՆ (3,2-С) ԽԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳԻԱՆ, Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Սինթեզված են 2-բրոմմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոֆուրոն (3,2-с)-խինոլիններ և նրանցից նիկոտինաթթվի և γ -ամինոնկարաթթվի համապատասխան էսթերներ, ինչպես նաև 2-ամինոմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոֆուրոն (3,2-с) խինոլինների ածանցյալներ:

PREPARATION OF THE DERIVATIVES OF 2,3-DIHYDROFURO/3,2-C/QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEXANIAN and A. A. AVETISSIAN

2-Bromomethyl-4-methyl-2,3-dihydrofuro-/3,2-c/quinolines have been synthesized and their interaction with salts of nicotinic and γ -aminobutyric acids has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Salzer W., Timmler H., Andersag H. — Chem. Ber., 1948, v. 81, p. 12.
2. Chudgar R. J., Trilverdi K. N. — J. Indian Chem. Soc., 1972, v. 49, № 6, p. 513.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 233—238 (1992 г.)

УДК 547.756.831.738

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-СТИРИЛХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1989

Осуществлен синтез 2-стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-фениламинохинолинов и 2-дихлорметил-4-стирил-2,3-дигидротено/3,2-с/хинолинов на базе 2-метил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хлорхинолинов.

Табл. 5, библи. ссылки 7.

Стирилхинолины составляют основу важных полиметиленовых или цианиновых красителей, которые применяются для повышения свето- и цветочувствительности фотографических эмульсий [1]. Некоторые из аминопроизводных стирилхинолина обладают антималярийной [2] и антимикробной [3, 4] активностью. Их синтез основан на реакционной способности атомов водорода алкильных заместителей, особенно во 2 или 4 положениях хинолинового цикла из-за воздействия гетероциклического азота.

Типичной реакцией получения стирилхинолинов является конденсация 2-метилхинолина с альдегидами. Свободное основание требует применения кислого катализатора, например, HCl или ZnCl₂, а четвертичные соли легко конденсируются даже в присутствии следов пиперидина. В настоящей работе разработан метод получения замещенных стирилхинолинов на базе 2-метил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-оксихинолинов и изучены химические превращения.

Поскольку указанные 4-оксихинолины — трудно растворимые вещества, мы нашли целесообразным оксигруппу заменить хлором и далее хлор заместить фениламиногруппой. Полученные 4-хлор-2-метил-3-(3',3'-дихлораллил)хинолины (I), а также их 4-фениламиноаналоги II при нагревании с бензальдегидом превращаются в соответствующие 2-стирилхинолины III, IV. С целью получения стирилхинолинов, содержащих меркаптогруппу, 2-стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хлорхинолины (IV) были подвергнуты взаимодействию с тиомочевинной в среде ацетона. Однако при подщелачивании растворов тиониевых солей вместо соответствующих 4-меркапто-2-стирилхинолинов были получены продукты их внутримолекулярной гетероциклизации, т. е. 2-дихлорметил-4-стирил-2,3-дигидротено/3,2-с/хинолины (VI). По-видимому, в этих условиях по мере получения меркаптогруппы синхронно протекает внутримолекулярная гетероциклизация.

Таблица 1

2-Метил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-фениламинохинолины (IIa-e)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl + Br	C	H	N	Cl + Br
IIa	H	74	228	0,5	66,32	4,59	8,00	21,84	66,47	4,46	8,16	20,69
IIб	6-CH ₃	84	128—130	0,54*	67,40	4,87	7,99	20,00	67,22	5,04	7,84	19,88
IIв	8-CH ₃	79	116—117	0,73**	67,05	5,20	7,59	21,05	67,22	5,04	7,84	19,88
IIг	8-OCH ₃	75	157—158	0,5*	64,48	4,68	7,78	18,79	64,34	4,82	7,50	19,03
IIд	6-Br	81	140—141	0,61*	53,87	3,35	6,80	35,62	54,02	3,55	6,63	35,80
IIe	6-COO C ₂ H ₅	80	110—111	0,63***	63,49	4,97	6,49	17,42	63,61	4,82	6,74	17,11

В системе * хлороформ—гексан, 2:1; ** хлороформ—гексан, 1:1; *** хлороформ.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian» с рабочей частотой 60 МГц, в четыреххлористом углероде с внутренним стандартом ТМС. ИК спектры сняты на приборе «UR20» в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

2-Метил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-фениламинохинолины (IIa-e). Смесь 0,05 моля соответствующего 2-метил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хлорхинолина (Ia-e) [5—7], 4,6 мл (0,05 моля) анилина, 5,6 капель соляной кислоты в 100 мл спирта нагревают на водяной бане 8 ч. Затем спирт отгоняют, к остатку прибавляют воду. После нейтрализации водного раствора полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 1).

2-Стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-фениламинохинолины (IIa-e). Смесь 0,01 моля соединения IIa-e, 1,6 мл (0,015 моля) бензальдегида, 4 капли пиперидина в 10 мл ксилола нагревают на масляной бане 145—150° 8 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют эфир, полученные желтые кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (1:1) (табл. 2). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1660 (HC=CCl₂); 1630 (HC=CH); 1560—1570 (C₆H₅).

Таблица 2

2-Стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-фениламинохинолины (IIa-e)

Соединение	R	Выход, %	t, °C	R _f *	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl + Br	C	H	N	Cl + Br
IIa	H	68	220	0,48	72,54	4,49	6,25	16,70	72,39	4,64	6,49	16,47
IIб	6-CH ₃	71	295	0,52	73,05	4,72	6,07	16,13	72,81	4,94	6,29	15,95
IIв	8-CH ₃	65	205	0,51	72,77	5,12	6,35	15,72	72,81	4,94	6,29	15,95
IIг	8-ОСН ₃	71	241	0,62	70,04	4,90	5,92	15,26	70,28	4,77	6,08	15,40
IIд	6-Br	70	255	0,55	61,33	3,60	5,60	29,82	61,17	3,72	5,49	29,60
IIe	6-COOC ₂ H ₅	69	211	0,57	59,03	4,59	5,72	13,97	69,18	4,77	5,56	14,11

* В системе хлороформ—гексан, 2:1.

2-Стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хлорхинолины (IVa-e). Аналогично предыдущему из 0,01 моля соответствующих замещенных 2-метил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хлорхинолина (Ia-e), 1,6 мл (0,015 моля) бензальдегида, 4 капель пиперидина в 10 мл ксилола получают IVa-e (табл. 3). Выделение и очистку продуктов проводят как указано выше. ИК спектры, ν , см⁻¹: 1655 (HC=CH); 1630 (HC=CH); 1560—1570 (C₆H₅).

Хлористые соли S-12-стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хинолил/тиуро-ния (Va-g). Смесь 0,05 моля IVa-г и 4,94 г (0,065 моля) тиомочевины в 100 мл безводного ацетона нагревают на водяной бане 8 ч. После охлаждения полученные желтые кристаллы отфильтровывают и промывают безводным ацетоном (табл. 4).

Таблица 3

2-Стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хлорхинолины (IVa-e)

Соедине- ние	R	Выход %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl + Br	C	H	N	Cl + Br
IVa	H	65	157—158	0,69*	63,83	3,90	3,55	28,34	64,08	3,73	3,72	28,43
IVб	6-CH ₃	68	168—169	0,50**	65,07	4,69	3,84	27,68	64,86	4,11	3,60	27,41
IVв	8-CH ₃	71	131—132	0,61*	64,77	4,28	3,49	27,76	64,86	4,11	3,60	27,41
IVг	8-OCH ₃	70	181	0,51***	62,45	4,16	3,62	26,54	62,29	3,96	3,46	26,33
IVд	6-Br	69	172	0,59**	53,07	2,70	3,20	40,62	52,92	2,86	3,03	41,00
IVe	6-COOC ₂ H ₅	67	146—147	0,63**	61,59	4,18	3,00	23,60	61,81	4,03	3,13	23,85

В системе * гексан-хлороформ, 2:1; ** гексан-хлороформ, 1:4; *** ацетон-гексан, 1:1,5.

Таблица 4

Хлористый 5-/2-стирил-3-(3',3'-дихлораллил)-4-хинолин тиуроний (Va-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				N	Cl	S	N	Cl	S
Va	H	91	212	9,46	21,75	8,94	9,32	23,64	7,10
VIb	6-CH ₃	89	245	9,23	23,12	6,95	9,04	22,92	6,88
VIв	8-CH ₃	88	153	9,16	23,06	6,98	9,04	22,92	6,88
VIr	8-OCH ₃	91	236	8,86	22,38	6,78	8,74	22,20	6,66

2-Дихлорметил-4-стирил-2,3-дигидротиено[3,2-с]хинолины (VIa-г). Водный раствор 0,01 моля тиурониевой соли Va-г подщелачивают до pH 10. Смесь нагревают 1 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (1:1) (табл. 5). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1630 (HC=CH); 1560—1570 (C₆H₅). ПМР спектр VIr, δ , м. д.: 3,5 д (2H, CH₂); 4,00 с (3H, OCH₃); 4,67 кв (H, CH); 6,00 д (H, CHCl₂); 7,00 д (HC=C); 7,20 д (C=CH); 7,60—8,10 м (8H, аром.).

Таблица 5

2-Дихлорметил-4-стирил-2,3-дигидротиено[3,2-с]хинолины (VIa-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _T [*]	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
VIa	H	82	171	0,59	3,92	18,79	8,74	3,76	19,08	8,60
VIб	6-CH ₃	86	202	0,64	3,70	18,34	8,42	3,62	18,39	8,29
VIв	8-CH ₃	75	158	0,69	3,45	18,56	8,11	2,62	18,39	8,29
VIr	6-OCH ₃	87	163	0,48	0,97	17,87	8,12	3,84	17,66	7,96

* В системе ацетон—гексан, 1:2.

2-ՍՏԻՐԻԼԽԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

Լ. Վ. ԳՅՈՒՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, Ի. Լ. ԱԼԲՍԱՆՅԱՆ Լ. Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

2-ՍԵՐԻԼ-3-(3',3'-դիքլորալիլ)-4-քլոր (ֆենիլամինո) խինոլինները բենզալդեհիդի հետ կոնդենսացվել են համապատասխան 2-ստիրիլխինոլինների, 4-քլոր-2-ստիրիլխինոլինները թիոմիզանյութի հետ առաջացնում են թիոտրոնիումային աղեր, որոնք ալկալի հիդրոլիզի պայմաններում փոխարկվում են 2,3-դիհիդրոթիենո(3,2-с) խինոլինների:

NEW DERIVATIVES OF 2-STYRYLQUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEXANIAN and A. A. AVETISSIAN

The synthesis of 2-styryl-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-phenylaminoquinolines and 2-dichloromethyl-4-styryl-2,3-dihydrothieno(3,2-C)quinolines starting from [2-methyl-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-chloroquinolines has been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. Венкатаражан К. — Химия синтетических красителей. Л., Госхимиздат, 1957, т. 2, 1353 с.
2. Kamei M. M., Nasr M. E. — Pharmazie, 1979, v. 74, № 7, с. 445.
3. Rubstov M. V., Pershin G. N., Yanbustan N. A., Potemkina L. A., Gurevich T. J., Novikova N. A., Milovanov S. N., Vlasovskiy S. A. — Изв. Акад. Наук Арм. ССР, 1960, в. 2, № 2, с. 113.
4. Урицкая М. Я., Анисимова О. С., Тубина И. С., Винокурова Т. Ю., Периш Г. Н., Москаленко Н. Ю., Гуськова Т. А., Кутчик С. Н., Стебаева Л. Ф., Соколова Н. Д., Шарова С. А., Чичерина Л. А., Яхонтов Л. Н. — Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 11, с. 1334.
5. Гюльбудагян Л. В., Чухаджян Э. О. — ХГС, 1968, № 5, с. 845.
6. Гюльбудагян Л. В., Кираниджян К. О., Дурсарян В. Г. — ХГС, 1970, № 7, с. 966.
7. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дурсарян В. Г. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 254.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 238—243 (1992 г.)

УДК 628.543:661.7

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИПОХЛОРИТ-ИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ И АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. С. ГРИГОРЯН, А. А. ДИЛАНЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 II 1992

Разработан новый метод восстановления гипохлорит-иона в водном растворе элементарной серой или активированным углем в присутствии катализаторов межфазного переноса.

Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Гипохлоритные сточные воды предприятий хлорной промышленности образуются в основном в производствах хлора и каустической соды [1]. В производстве хлорорганических продуктов гипохлоритные стоки образуются также при улавливании абгазов процесса сжигания хлорорганических отходов. По действующим нормативам присутствие в природных водоемах свободного хлора или гипохлорит-иона не допускается [2], поэтому разработка эффективных методов очистки воды от гипохлоритов особенно актуальна.

Сточные воды производства хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-дихлор-1-бутена НПО «Наирит» содержат 200—270 г.л.⁻¹ хлорида, 10—30 г.л.⁻¹ гидроксида натрия и 0,1—0,4 г.л.⁻¹ растворенных и мелкодиспергированных органических загрязнений. При очистке этих стоков раствором гипохлорита натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса для окисления растворенных органических примесей [3, 4] происходит вторичное загрязнение сточных вод гипохлоритами. Традиционные методы восстановления гипохлоритов требуют расхода дорогостоящих и дефицитных реагентов, таких, как сульфид, сульфит, гипосульфит, формиат натрия, аммиак, двуокись серы и др. [1]. Сравнительно более доступными и дешевыми восстановителями являются элементарная сера и активированный уголь [1].

В данной работе мы исследовали возможность восстановления гипохлорит-иона в водном растворе при 20—105° элементарной серой и активированным углем в присутствии катализаторов межфазного переноса.

Для экспериментов использовали модельный водный раствор с содержанием 240 г.л.⁻¹ хлорида натрия, 12 г.л.⁻¹ гидроксида натрия и 2,77 г.л.⁻¹ гипохлорита натрия. Модельный раствор практически идентичен сточным водам процесса дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена, подвергнутым обработке по методу [3]. В качестве катализаторов испытывали четвертичные аммониевые соли: диметилбензил(C₁₀—C₁₆-алкил)аммоний хлорид (I), ди(β-оксиэтил)бензил(C₁₆—алкил)аммоний хлорид (II), C₁₀-алкилпиридиний хлорид (III) и краун-эфиры: 18-краун-6-эфир (IV), дибензо-18-краун-6-эфир (V) и дициклогексил-18-краун-6-эфир (VI) (табл. 1).

При температуре кипения раствора (105°) элементарная сера эффективно разрушает гипохлорит натрия. При 10-кратном молярном избытке восстановителя реакция завершается без катализатора за 4 ч, а при 2-кратном требуется добавление 1 г.л.⁻¹ катализатора (оп. 1—5).

Полное восстановление гипохлорита в растворе при 70° без катализатора не удастся, а с 1 г.л.⁻¹ соединения I достигается при соотношениях сера:гипохлорит от 2 до 10 (оп. 6—9). При недостатке или отсутствии катализатора реакция протекает вяло (оп. 10, 11). Техническая сера разлагает гипохлорит эффективнее высокоочищенной, что может быть связано с присутствием следов более реакционноспособных сульфитов и сульфидов (оп. 9, 12).

При 70° катализаторы I и II имеют примерно равную активность, а катализатор III и краун-эфиры IV—VI значительно менее активны (оп. 9, 13—16).

Понижение температуры до 50° еще более замедляет реакцию, и полное разложение при 10-кратном избытке серы и содержании катализатора 1 г.л.⁻¹ достигается уже за 24 ч (оп. 18, 19). При дальнейшем снижении температуры до 20° катализируемая реакция протекает медленно, а некатализируемая практически останавливается (оп. 20, 21).

Восстановление гипохлорита натрия ($2,77 \text{ г.л}^{-1}$) серой
в присутствии катализаторов межфазного переноса

№ опыта	Температура, °С	Молярное отношение серы к гипохлориту, моль	Катализатор	Количество катализатора, г.л^{-1}	Время реакции, ч	Остаточная концентрация гипохлорита, г.л^{-1} *
1	103	—	—	—	4	1,3
2	105	2	—	—	4	0,41
3	105	10	—	—	4	отс
4	105	2	I	0,1	4	0,41
5	105	2	I	1,0	4	отс
6	70	10	—	—	4	0,61 (0,03)
7	70	10	I	1,0	4	отс
8	70	5	I	1,0	4 (12)	1,42 (отс)
9	70	2	I	1,0	4 (12)	1,03 (отс)
10	70	2	I	0,1	4 (12)	1,51 (0,93)
11	70	2	—	—	4 (12)	2,05 (1,33)
12**	70	2	I	1,0	4 (12)	0,41 (отс)
13	70	2	II	1,0	4	0,41
14	70	2	III	1,0	4	2,03
15	70	2	IV	1,0	4	1,03
16	70	2	V	1,0	4	1,33
17	70	2	VI	1,0	4	1,23
18	50	2	I	1,0	4 (24)	1,96 (0,58)
19	50	10	I	1,0	4 (24)	0,96 (отс)
20	20	10	—	—	4 (24)	2,78 (2,75)
21	20	10	I	1,0	4 (24)	2,17 (1,24)

* В скобках приводятся данные опытов с большим временем реакции.

** Опыт с технической серой.

Из приведенных данных видно, что каталитическая восстановительная система, включающая элементарную серу и поверхностно-активные четвертичные соли аммония, может эффективно восстанавливать гипохлориты в водных растворах при температурах от 50 до 105°.

В качестве дешевого восстановителя гипохлоритов в сточных водах химической промышленности при высоких температурах (не ниже 90°) может использоваться и активированный уголь [1].

Как и в случае элементарной серы, межфазный катализатор I существенно повышает эффективность разрушения гипохлорит-иона в водном растворе активированным углем (табл. 2).

Как видно из сравнения контрольных опытов (1—3) и опытов (4—6), катализатор I при температурах 50—105° существенно увеличивает скорость и глубину разложения гипохлорита натрия в сточных водах. Наиболее эффективно восстановление гипохлорита протекает при температуре кипения раствора (105°).

Вариации соотношения активированного угля (оп. 6—9) и количества катализатора (оп. 6, 10—13) с концентрацией гипохлорита указывают на положительную корреляцию этих параметров с эффективностью разложения гипохлоритов.

Сравнение данных табл. 1 (оп. 5) и 2 (оп. 6) показывает, что активности серы и активированного угля в процессе восстановления гипохлоритов при 105° сопоставимы. Понижение температуры процесса до 50—70° меньше влияет на восстановление гипохлорита серой, чем углем. Более высокая активность системы сера—катализатор I позволяет рекомендовать ее для очистки как нагретых, так и охлажденных гипохлоритсодержащих сточных вод.

Таблица 2

Восстановление гидрохлорида натрия (2,77 г/л)
активированным углем в присутствии катализатора I

№ опыта	Температура, °C	Молярное отношение актив угля к гипохлориду	Кол-во катализатора I, г·л ⁻¹	Остаточная концентрация гипохлорита натрия, г·л ⁻¹	
				4 ч	12 ч
1	30	1,0	—	2,6	2,12
2	70	1,0	—	2,07	1,39
3	105	1,0	—	0,89	0,45
4	50	1,0	1,0	2,40	1,95
5	70	1,0	1,0	1,89	0,68
6	105	1,0	1,0	0,26	отс
7	105	0,25	1,0	1,6	0,8
8	105	0,5	1,0	0,72	0,06
9	105	2,0	1,0	отс	отс
10	105	1,0	0,1	0,64	0,17
11	105	1,0	0,2	0,41	0,11
12	105	1,0	0,5	0,33	0,04
13	105	1,0	2,0	отс	отс

Следует также отметить, что в известной нам литературе по межфазному катализу, в том числе в монографиях [5—7], не встречалось сообщений о возможности использования межфазных катализаторов в реакциях с элементарными серой и углем. Можно предполагать, что активация как серы, так и угля межфазными катализаторами связана с образованием комплексов донорно-акцепторного типа на твердых поверхностях восстановителей [8].

Так как в результате очистки накопление в сточных водах сульфат- и карбонат-ионов незначительно и последние не токсичны, метод можно рекомендовать к внедрению на предприятиях хлорной и хлорорганической промышленности.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в термостатируемой колбе с магнитной мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром.

Концентрацию гипохлорита определяли нодометрическим методом по ГОСТ 1086-76. Использовали реактивную «ос.ч.» и техническую серу, а также активированный уголь марки АГ-Н.

Обработка гипохлоритсодержащего раствора системой сера—катализаторы I—VI. Образец гипохлоритсодержащего раствора (50 мл), содержащий $2,77 \text{ г.л.}^{-1}$ активного хлора, 250 г.л.^{-1} хлорида, 12 г.л.^{-1} гидроксида натрия, помещали в термостатируемую колбу с магнитной мешалкой, контактным термометром и обратным холодильником. Добавляли серу в количестве 2—10 моль/моль гипохлорита (0,14—0,7 г) и катализаторы I—VI $0,1—1,0 \text{ г.л.}^{-1}$ (0,005—0,05 г). Колбу герметично закупоривали и быстро нагревали. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой 4—24 г при термостатировании, затем определяли остаточную концентрацию гипохлорита натрия (табл. 1).

Обработка гипохлоритсодержащего раствора системой активированный уголь—катализатор I. Опыты выполняли аналогично. Вместо серы брали активированный уголь в количестве 0,25—2 моль/моль гипохлорита (0,04—0,34 г) и катализатор I $0,1—2,0 \text{ г.л.}^{-1}$ (0,005—0,1 г) (табл. 2).

ՀԻՊՈՔԼՈՐԻՏ-ԻՈՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԷԼԵՄԵՆՏԱՐ ԾԾՄԲՈՎ ԵՎ
ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ ԱՄԵՈՎ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՆԻՅԹՈՒՄ ՄԻՋՅԱԶ
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Ա. ԴԻԼԱՆԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍԻԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Մշակված է ջրային լուծույթում հիպոքլորիտ-իոնի վերականգնման նոր մեթոդ էլեմենտար ծծմբով և ակտիվացված ածխով, միջֆազային փոխանցման կառավարվող տրանսֆերի ներկայությամբ:

REDUCTION OF HYPOCHLORITE-ION IN AQUEOUS SOLUTION WITH ELEMENTAL SULPHUR AND ACTIVATED CARBON USING PHASE TRANSFER CATALYSIS

G. S. GRIGORIAN, A. A. DILANIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The new method of hypochlorite-ion reduction in aqueous solution with elemental sulphur and activated carbon in the presence of phase transfer catalysts has been developed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Киевский М. И., Евстратов В. Н., Семенюк В. Д. — Очистка сточных вод предприятий хлорной промышленности. М., Химия, 1978, с. 88.
2. Лазарева В. Н., Гадаскина И. Д. — Вредные вещества в промышленности. Справочник. Изд. 7, том 3. Неорганические и элементарноорганические соединения. Л., Химия, 1977, с. 608.
3. Авт. свид. 1323538 (1987), СССР/Г. С. Григорян, И. Л. Кароян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян—Бюлл. изобр., 1987, № 26.

4. Авт. свид. 1642462 (1991), СССР/Г. С. Григорян, А. И. Талогов, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян—Бюлл. изобр., 1991, № 15.
5. Небер В. А., Голель Г. В.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1989, с. 327.
6. Яковлева Л. А., Юфит С. С.—Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982, с. 184.
7. Демлов Э., Демлов З.—Межфазный катализ. М., Мир, 1987, с. 465.
8. Реакция сорб с органическими соединениями/Под ред. М. Г. Воронкова. Новосибирск, Наука, 1979, с. 368.

Армянский химический журнал, т. XVI, № 3—4, стр. 243—249 (1992 г.)

УДК 547.59.322.397

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. И. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 5-АЛКЕН-4-ОЛИДОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ 4- И 5-АЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. И. СТЕПАНИАН, А. Р. МИХАЕЛЯН, Э. М. ОВИНЯН, Ш. О. БАДМЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

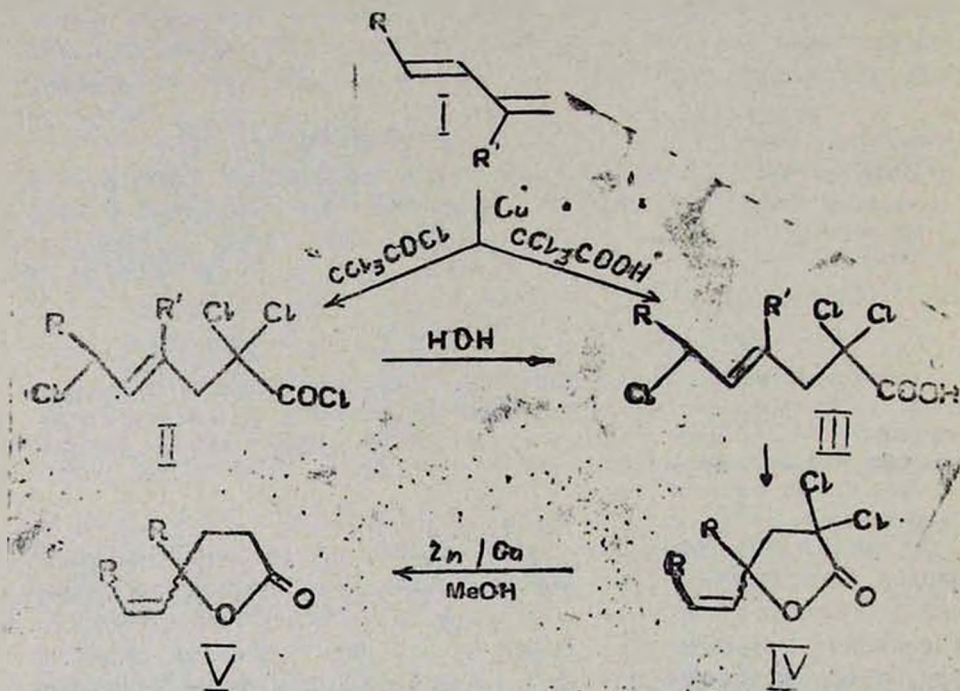
Поступило 23 VII 1991

Разработаны методы синтеза замещенных хлорсодержащих 4- и 5-алкеновых кислот, их хлорангидридов и 5-алкен-4-олидов. Показано, что при нагревании хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты претерпевают стереоселективную циклизацию, образуя 5-алкен-4-олиды.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Поиск новых, доступных путей синтеза производных 5-алкен-4-олидов представляет значительный интерес, поскольку некоторые из них входят в состав феромонов [1], другие являются полупродуктами в синтезе пиретринов [2]. Известно, что сернокислотный гидролиз эфиров 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (продуктов присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты к изопренилу) приводит к 4-метил-4-винилбутанолиду [3]. Очевидно, что с практической точки зрения более удобен синтез бутанолидов, исходящий из хлорангидридов соответствующих кислот или самой кислоты. Это побудило нас исследовать реакцию радикального присоединения трихлор-ацетилхлорида к трихлоруксусной кислоте к различным сопряженным диенам. Показано, что трихлор-ацетилхлорид, аналогично эфирам и нитрилам трихлоруксусной кислоты [4], в присутствии каталитических количеств ионов одновалентной меди в ацетонитриле присоединяется к сопряженным диенам с образованием хлорангидридов замещенных алкеновых кислот II и VII. Отметим, что региохимия присоединения зависит как от природы, так и от положения заместителя в диене. Показано, что электронодонорная метильная группа в изопрене и электроноакцепторный атом хлора в хлоропрене одинаково влияют на региохимию присоединения, направляя первоначальную атаку радикала на конечный углерод замещенной кратной связи диена. В итоге получаются продукты 1,4-присоединения—хлорангид-

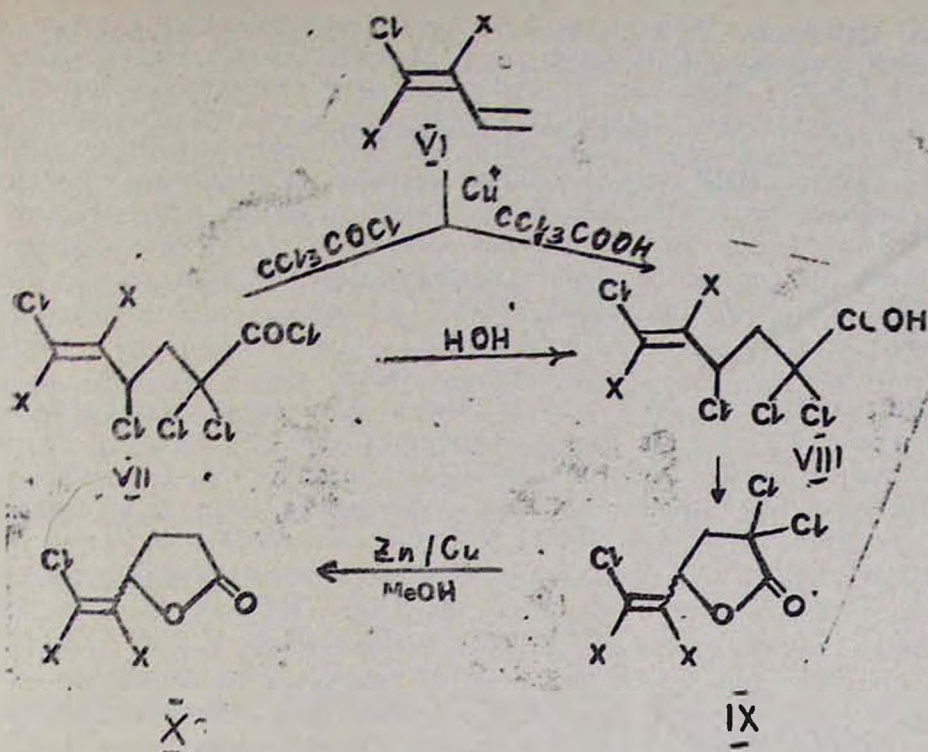
риды 2,2,6-трихлор-4-метил(хлор)-4-гексеновой кислоты (II б, в). Доказательством вышесказанного являются как данные ИК [ν C=C 1645 (1650) см^{-1}] и ПМР [5,70 мд (6,05 мд) т, (1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$)] спектров, свидетельствующие об образовании тризамещенной двойной связи, так и хим. сдвиги и мультиплетности характерных для соединений II б, в метиленовых протонов [4,05 мд (4,15 мд) д (2H, CH_2Cl , $J=7,5$ Гц) и 3,25 мд (3,55 мд) с (2H, CH_2CCl_2)]. В случае 1-алкилзамещенных диенов атака телогена направляется на терминальный углерод незамещенной двойной связи также с образованием продуктов 1,4-присоединения.



IIa, IIIa, IVa. $R=R'=\text{H}$; IIб, IIIб, IVб, Vб. $R=\text{H}$, $R'=\text{CH}_3$;
IIв, IIIв. $R=\text{H}$, $R'=\text{Cl}$; IIг, IIIг, IVг. $R=\text{C}_6\text{H}_{17}$, $R'=\text{H}$; IIд. $R=\text{Cl}$, $R'=\text{H}$.

В отличие от этого присоединение трихлорацетилхлорида к α -хлоропрену и 1,1,2-трихлорбутадиему в основном протекает по незамещенной кратной связи, приводя к продуктам 4,3-присоединения—хлорангидридам 2,2,4,6-тетрахлор-5-гексеновой (VIIa) и 2,2,4,5,6,6-гексахлор-5-гексеновой (VIIб) кислот, соответственно. В случае α -хлоропрена с выходом до 10% получается также продукт 4,1-присоединения—хлорангидрид 2,2,6,6-тетрахлор-4-гексеновой кислоты (IIд).

Анализ полученных результатов дает основание предположить, что регионарность присоединения трихлорацетилхлорида к 1,3-диенам в основном зависит от электронных факторов заместителей, находящихся в 1-положении диеновой системы, что согласуется с данными работы [7].



VIIa–IXa. X = H; VIIb–Xb. X = Cl

При обработке соединений II и VII водой выделены хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты III и VIII. Последние были идентифицированы в смеси сырых продуктов, т. к. при нагревании происходит внутримолекулярная циклизация, приводящая к 5-алкен-4-олидам IV и IX.

Результативным оказался также альтернативный путь синтеза 5-алкен-4-олидов реакцией 1,3-диенов непосредственно с трихлоруксусной кислотой. Отметим, что от замены телогена регионаправленность присоединения не меняется. Как и ожидалось, кислоты III и VIII в условиях реакции (60–80°) подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием 4-алкенилбутанолидов IV и IX. Исключение составляет 2,2,4-трихлор-4-гексеновая кислота (IIIb), которая даже при перегонке не циклизуется. Этот факт, по всей вероятности, объясняется наличием в α -положении электроноакцепторного атома хлора. Хлорсодержащие бутанолиды IV и IX гладко восстанавливаются в присутствии цинк-медной пары в бутанолиды V и X согласно [5].

Определенный интерес представляло также установление геометрии кратной связи полученных 5-алкен-4-олидов. В частности, это было связано с тем, что разработанная схема давала возможность синтезировать 5-тетрадецен-4-олид (Vr), z-изомер которого является половым феромоном японского жука. Однако сопоставление ПМР спектральных данных полученных нами 5-алкен-4-олидов с известными [1, 6] однозначно свидетельствует о том, что внутримолекуляр-

ная циклизация 4-, 5-алкеновых кислот III и VIII в основном приводит к образованию Е-5-алкен-4-олидов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе „Perkin-Elmer R-12B“ с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. ИК спектры записаны на спектрометрах «UR-20», «Specord 75IR». ГЖХ анализ проведен на хроматографе «ЛХМ-80», на колонке 2000 $\times$ 3 мм, заполненной 5% SE-30 на носителе „Chromaton N-AW-DMCS“ (0,160—0,200 мм).

Хлорангидрид 2,2,6-трихлор-4-гексеновой кислоты (IIa). В смесь 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила при 70—75° пропускают медленный ток бутадиена в течение 12 ч. Затем в охлажденную реакционную смесь добавляют 50 мл сухого эфира, выпавший осадок фильтруют и отделяют. После удаления растворителя органический остаток перегоняют под низким давлением и получают 9,67 г (41%) IIa. Т. кип. 80°/8 мм, n_D^{20} 1,4310, d_4^{20} 1,4642. Найдено, %: С 30,75; Н 2,90; Cl 60,47. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 30,50; Н 2,54; Cl 60,17. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1800 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,20—5,70 м (2H, CH=CH); 4,00 д (2H, CH_2Cl , $J=6,0$ Гц); 3,20 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$, $J=6,0$ Гц).

Хлорангидрид 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (IIб). Смесь 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила в атмосфере азота нагревают в течение 3 ч. После охлаждения добавляют 50 мл сухого эфира, фильтруют. После удаления растворителей перегонкой в вакууме получают 18 г (72%) хлорангидрида IIб. Т. кип. 88°/2 мм, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 1,4944. Найдено, %: С 33,54; Н 3,40; Cl 56,58. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 33,60; Н 3,20; Cl 56,80. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C), 1785 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,70 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц); 4,05 д (2H, CH_2Cl , $J=7,5$ Гц); 3,25 с (2H, CH_2CCl_2); 1,85 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$).

Хлорангидрид 2,2,4,6-тетрахлор-4-гексеновой кислоты (IIв). Вышеописанным способом из 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 8,85 г (0,1 моля) хлоропрена, 0,1 г закиси меди и 0,1 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила получают 19,82 г (73,3%) хлорангидрида IIв. Т. кип. 132°/9 мм, n_D^{20} 1,5298, d_4^{20} 1,5083. Найдено, %: С 26,90; Н 2,10; Cl 65,72. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 26,65; Н 1,87; Cl 65,56. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 (C=C), 1770, 1800 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,05 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц); 4,15 д (2H, CH_2Cl , $J=7,5$ Гц); 3,55 с (2H, CH_2CCl_2).

Хлорангидриды 2,2,4,6-тетрахлор-5-гексеновой кислоты (VIIa) и 2,2,6,6-тетрахлор-4-гексеновой кислоты (IIд). Аналогично из 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 8,85 г (0,1 моля) α -хлоропрена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила получают 19,6 г (72,5%) смеси VIIa и IIд. Т. кип. смеси 115°/5 мм, n_D^{20} 1,5180, d_4^{20} 1,4976. Найдено, %: С 26,33; Н 2,05 Cl 65,68. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$.

Вычислено, %: С 26,65; Н 1,87; Cl 65,56. После разделения 1 г смеси на колонке (силикагель, эфир:гексан—1:16) получают 0,89 г (89%) хлорагидрида VIIa. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1780 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,8—6,6 м (2H, $\text{ClCH}=\text{CH}$), 5,15 м (1H, CHClCH_2), 3,25 д (2H, CH_2CHCl , $J=6,75$ Гц). Получают 0,1 г (10%) хлорагидрида IIд. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C), 1775 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,8—6,65 м (3H, CHCl_2 , $\text{CH}=\text{CH}$), 3,20 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$).

Хлорагидрид 2,2,4,5,6,6-гексахлор-5-гексеновой кислоты (VIIб). Аналогичным образом из 18,2 г (0,1 моля) трихлорацетилхлорида, 15,75 г (0,1 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила получают 19,7 г (58%) хлорагидрида VIIб. Т. кип. $118^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5385, d_4^{20} 1,6165. Найдено, %: С 21,52; Н 1,15; Cl 73,38. $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 21,24; Н 0,89; Cl 73,15. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 (C=C), 1780, 1810 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,65 т (1H, CHCl , $J=7,5$ Гц) 3,15 д (2H, CH_2 , $J=7,5$ Гц).

Хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты III и VIII. Смесь 0,1 моля трихлорацетилхлорида, 0,1 моля диена, 0,5 г закиси меди, 0,5 г хлорида меди в 25 мл ацетонитрила нагревают при $70-75^\circ$ в течение 5—7 ч, затем добавляют 30 мл воды, поддерживая температуру $15-20^\circ$. После окончания экзотермической реакции органическую часть экстрагируют эфиром. Полученные после отгонки эфира 4- и 5-алкеновые кислоты III и VIII идентифицируют в смеси сырых продуктов (кроме IIIв), т. к. при перегонке они претерпевают внутримолекулярную циклизацию, образуя 5-алкен-4-олиды IV и IX (табл. I).

Таблица I

Соединения III, IV, IX

Соединение	Брутто-формула	Выход, %, по методу		Т. кип., $^\circ\text{C}/\text{мм}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
		а	б				С	Н	Cl	С	Н	Cl
IIIa	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_4$	65	48	156/3	1,5248	1,5182	28,75	2,32	56,20	28,60	2,41	56,29
IVa	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$	40,5	39	102/5	1,4892	1,4438	39,63	3,45	39,12	39,81	3,35	39,17
IVб	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$	70,5	64,6	89/5	1,4855	1,4923	42,90	4,30	36,45	43,10	4,14	36,36
IVг	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_2$	—	39,5	—	1,4833	—	57,42	7,65	24,35	57,33	7,58	24,18
IXa	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_3$	72	64,3	140/5	1,5160	1,4660	33,45	2,50	49,18	33,41	2,32	49,36
IXб	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_5$	58	42,7	150/3	1,5420	1,6471	25,15	1,29	62,18	25,34	1,07	62,34

5-Алкен-4-олиды IV и IX. Смесь 0,1 моля сухой трихлоруксусной кислоты, 0,1 моля диена, 0,5 г закиси меди и 0,5 г однохлористой меди в 25 мл ацетонитрила нагревают при $70-75^\circ$ в течение 5—7 ч. После обработки вышеописанным способом получают 5-алкен-4-олиды IV и IX (табл. I).

ИК и ПМР спектры кислот III и VIII и бутанолидов IV и IX

Соединение	ИК спектры, ν , см^{-1}	ПМР спектры, δ , м. д.
IIIa	1635 (C=C), 1750 (C=O), 2900–3500 (OH)	11,5 с (1H, OH), 5,90 м (2H, CH=CH), 4,05 д (2H, CH ₂ Cl, $J=6,5$ Гц), 3,20 д (2H, CH ₂ C=, $J=6,5$ Гц)
IIIб	1640 (C=C), 1740 (C=O), 3000–3500 (OH)	12,0 с (1H, OH), 5,75 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц), 4,10 д (2H, CH ₂ Cl, $J=7,5$ Гц), 3,25 с (2H, CH ₂ CCl ₂), 1,90 с (3H, CH ₃ C=)
IIIв	1650 (C=C), 1740 (C=O), 2900–3500 (OH)	12,0 с (1H, OH), 6,10 т (1H, CH=, $J=7,5$ Гц), 4,20 д (2H, CH ₂ Cl, $J=7,5$ Гц), 3,60 с (2H, CH ₂ CCl ₂)
VIIa	1620 (C=C), 1750 (C=O), 2900–3500 (OH)	11,50 с (1H, OH), 5,90–6,70 м (2H, CH=CH), 5,15 м (1H, CHCl ₂), 3,30 д ушир (2H, CH ₂ CHCl, $J=6,5$ Гц)
VIIIб	1580 (C=C), 1740 (C=O), 2900–3500 (OH)	11,5 с (1H, OH), 5,65 т (1H, CHCl, $J=7,5$ Гц), 3,15 д (2H, CH ₂ , $J=7,5$ Гц)
IVa	1060, 1120, 1190, 1220 (COC), 1620, 3100 (CH=CH ₂), 1800 (C=O)	6,2–5,2 м (3H, CH ₂ =CH), 5,00 т (1H, CHO, $J_1=10,5$ Гц, $J_2=J_3=6,75$ Гц), 3,20 дд (1H, CH ₂ , $J_1=6,75$ Гц, $J_2=16,5$ Гц), 2,65 дд (1H, CH ₂ , $J_1=10,5$ Гц, $J_2=16,5$ Гц)
IVб	1090, 1120, 1150 (COC), 1650 (C=C), 1780, 1790 (C=O)	6,25–5,10 м (3H, CH ₂ =CH), 3,20 д и 2,95 д (2H, CH ₂ , $J=16,5$ Гц), 1,60 с (3H, CH ₃)
IVг	1070, 1120, 1190, 1250 (COC), 1670 (C=C), 1800 (C=O)	6,10–5,20 м (2H, CH=CH), 4,95–4,40 м (1H, CHO), 3,05 дд и 2,50 дд (2H, CH ₂ кольца, $J_1=6,0$ Гц, $J_2=10,5$ Гц, $J_3=16,5$ Гц), 1,95 м (2H, CH ₂ C=), 1,20 с. ушир. (CH ₂) ₂ , 0,8 т (3H, CH ₃)
IXa	1670, 1100, 1170 (COC), 1620 (C=C), 1730 (C=O)	6,25 д (1H, C=CH, $J_1=15$ Гц), 6,05 дд (1H, CHCl=C, $J_1=15$ Гц, $J_2=7,5$ Гц), 5,15 м (1H, CHO, $J_1=9,0$ Гц, $J_2=6,7$ Гц, $J_3=7,5$ Гц), 3,35 дд (1H, CHCl ₂ , $J_1=16,5$ Гц, $J_2=6,7$ Гц), 2,80 дд (1H, CCl ₂ CH, $J_1=16,5$ Гц, $J_2=9,0$ Гц)
IXб	1090, 1120, 1190 (COC), 1590 (C=C), 1800 (C=O)	5,80 дд (1H, CHO, $J_1=6,75$ Гц, $J_2=9,5$ Гц), 3,20 дд и 2,90 дд (2H, CH ₂ , $J_1=6,75$ Гц, $J_2=9,5$ Гц, $J_3=16,5$ Гц)

4-Метил-5-гексен-4-олид (Vб). Из 1,95 г (0,01 моля) 2,2-дихлор-4-метил-5-гексен-4-олида (IVб) в присутствии цинк-медной пары, приготовленной из 2,5 г (0,04 моля) цинка и 5 мл 2% CuSO₄ в 10 мл метанола по методике [5], получают 0,9 г (69,2%) соединения Vб. Т. кип. 96°/2 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,5017. Найдено, %:

C 64,31; H 7,94. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено, %: C 64,61; H 7,94. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1090, 1140, 1150, 1210 (COC), 1650 (C=C), 1790 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,95 дд (1H, CH=, $J_1=12$ Гц, $J_2=19,5$ Гц); 5,25 дд и 5,10 дд (2H, CH₂=, $J_1=12$ Гц, $J_2=19,5$ Гц, $J_3=2,8$ Гц); 2,75—1,80 м (4H, CH₂CH₂), 1,4 с (3H, CH₃).

ՉԶԱԳԵՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

CLIII. 5-ԱԼԿԵՆ-4-ՕԼԻԴԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ, ՀԻՄՆՎԱԾ ՔԼՈՐՔՈՆՏԱԿԱՆ 4- ԵՎ 5-ԱԼԿԵՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ, Է. Մ. ՀՈՎԻՎՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆՅԱՆ

Մշակված են տեղակալված քլորպարունակող, 4- և 5-ալկենային թթուները, նրանց քլորանհիդրիդների և 5-ալկեն-4-օլիդների սինթեզի եղանակները:

Ցույց է տրված, որ տաքացնելիս քլորպարունակող 4- և 5-ալկենային թթուները ենթարկվում են ստերեոսեlexկտիվ ցիկլացման E-5-ալկեն-4-օլիդների առաջացմամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CLIII. A NOVEL SYNTHESIS ROUTE TO 5-ALKEN-4-OLYDES ON THE BASIS OF THE CHLOROCONTAINING 4- AND 5-ALKENOIC ACIDS

A. N. STEPANIAN, A. R. MIKHAELIAN, E. M. HOVYVIAN and Sh. H. BADANIAN

The synthesis of the substituted chlorocontaining 4- and 5-alkenoic acids, corresponding acid chlorides and 5-alken-4-olydes have been elaborated. It has been shown, that chlorocontaining 4- and 5-alkenoic acids under heating underwent stereoselective cyclization to form E-5-alken-4-olydes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Pirkle W. H., Adams P. E. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 13, p. 2169.
2. Klemmensen P. D., Anderson H. K., Madson H. B., Svedson A. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 3, p. 416.
3. Бадяян Ш. О., Степанян А. Н., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 6, с. 498.
4. Бадяян Ш. О., Степанян А. Н., Саркисян К. Л. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 6, с. 1974; Габриелян К. А., Степанян А. Н., Бадяян Ш. О. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Совр. состояние и перспективы развития теорет. основ. производства хлорорганических продуктов», Баку, 1985, т. 11, с. 139.
5. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Бадяян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 2, с. 122.
6. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паносян Г. А., Бадяян Ш. О. — ХПС, 1984, № 1, с. 98.
7. Старцев В. В., Зубрицкий Л. М., Петров А. А. — ЖОХ, 1988, т. 58, с. 1592.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОПАРГИЛЬНЫХ И АЛЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛАМИ, ИХ СОЛЯМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ ГИДРИДАМИ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 VII 1991

Химия пропаргильных и алленовых систем является предметом неослабевавшего внимания исследователей. Ряд аспектов превращений указанных систем был обобщен в виде многочисленных обзорных статей, однако в них не рассмотрены вопросы восстановления функциональных групп пропаргильных и алленовых систем.

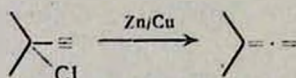
Настоящий обзор посвящен обобщению имеющихся в литературе данных по восстановлению указанных функциональных групп металлами, их солями и комплексными гидридами. Рассмотрены также возможные механизмы указанных реакций.

Библ. ссылок 71.

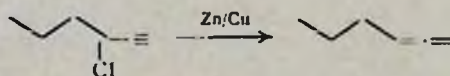
1.1. Восстановление галогенной функции

а) Цинк-медной парой

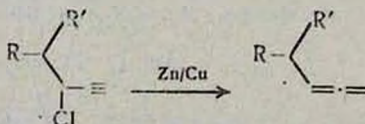
Впервые в 1940 г. Гинзбургом [1] было показано, что диметилэтинилхлорметан гладко взаимодействует с цинк-медной парой, образуя диметилаллен с приемлемым выходом.



В дальнейшем Генион и Шиган [2], а также Слободин [3] получили 1,2-гексадиен, применив метод Гинзбурга для восстановления 3-хлор-1-гексина.



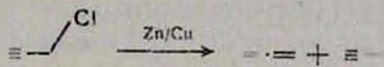
По данным Кромби, Дженкинса и Митчгарда, в реакции ряда пропаргильных хлоридов с цинк-медной парой аллены были единственными продуктами [4].



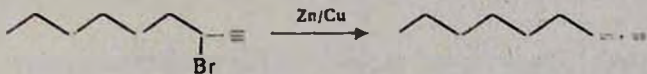
а) $\text{R}=\text{R}'=\text{нзо-Bu}$; б) $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Et}$, в) $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{нзо-Bu}$.

Однако Джакобс, Тич и Вейс [5] сообщили, что пропаргилхлорид восстанавливается цинк-медной парой в абс. этиловом спирте с об-

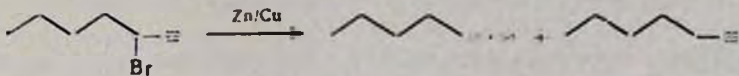
разованием смеси аллена и пропина в соотношении 2:1 с общим выходом 82%.



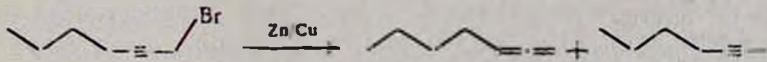
Было использовано действие цинк-медной пары на различные про-
паргиалбромиды. Так, например, Бертраном [6] показано, что при
восстановлении 3-бром-1-нонипа единственным продуктом реакции
является 1,2-нонадиен.



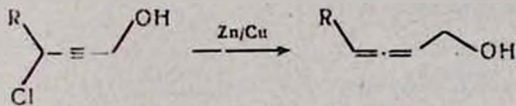
Этим же путем, исходя из соответствующих пропаргилбромидов, были разработаны методы синтеза 3-метил-1,2-гексан-, 3,4-диметил-1,2-пента-, 3,5-диметил-1,2-гекса- и 1,1-пентаметилен-1,2-пропадиенов. В отличие от этих авторов Уотиз [7] при восстановлении 3-бром-1-гептина установил, что наряду с алленовым углеродом получается также соответствующий ацетиленовый изомер.



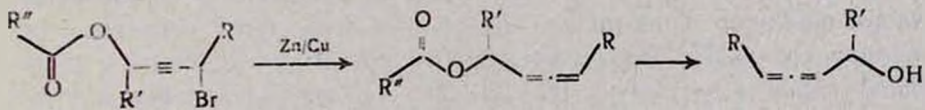
Сообщается, что при восстановлении 1-бром-2-гептина упомянутым способом [7] также образуется смесь 1,2-гептадиена и 2-гептина.



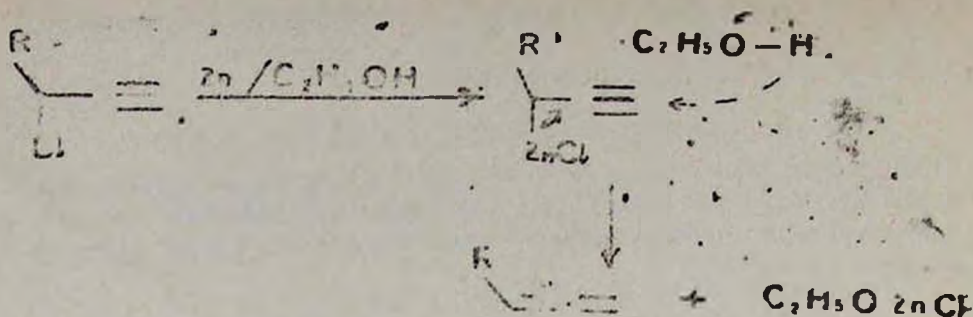
Вышеприведенный метод был использован для синтеза алленовых спиртов. При этом в качестве исходных субстратов были использованы галогенсодержащие ацетиленовые спирты [8].



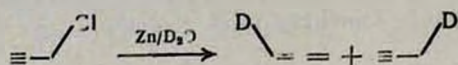
Другие авторы в синтезе α -алленовых спиртов исходили из эфиров бромашетиленовых спиртов. При этом продукты первоначального восстановления гидролизвались до соответствующих α -алленовых спиртов [9].



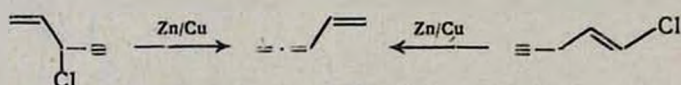
Вопрос о механизме реакции восстановления-перегруппировки обсуждается в работах Генниона и Шигана [2]. Ими предложена следующая схема взаимодействия пропаргилхлоридов с цинк-медной парой в спирте.



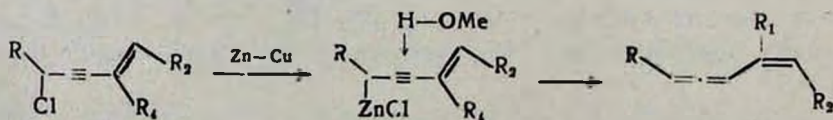
Как видно из приведенной схемы, авторы предполагают, что сначала образуются промежуточные интермедиаты—цинкорганические соединения, которые в дальнейшем, взаимодействуя со спиртом, превращаются в алленовые углеводороды. Это подтверждается фактом образования дейтеропродуктов при проведении реакции в тяжелой воде [10, 11].



Родоначальник класса сопряженных еналленовых углеводородов—1,2,4-пентатриен впервые был синтезирован путем восстановления смеси винилпропаргилхлорида и пропаргилаллилхлорида цинк-медной парой [12]. При этом еналлен был выделен с 94% чистотой и 75% выходом. Использование в качестве субстрата транс-изомера-1-хлор-2-пентен-4-ина дает возможность получить еналлен с чистотой 97%. Предполагается, что в процессе восстановления ениновых хлоридов цинк-медной парой первоначально промежуточно образуются интермедиаты—цинкорганические соединения еналленового строения. Последние затем взаимодействуют с растворителем—донором протонов с образованием винилалленов [13].

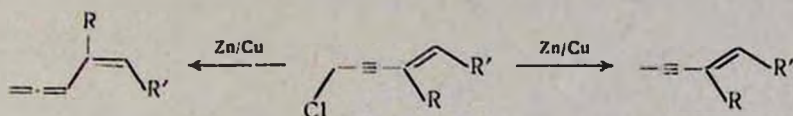


С целью выявления влияния заместителей в различных положениях винилпропаргильной системы на региохимию реакции, а также разработки общего метода синтеза производных еналленов, Баданьяном и Хримьяном систематически было исследовано восстановление 5-хлор-1-ен-3-инов цинк-медной парой [14—17]. Ими показано, что винилпропаргильные вторичные хлориды при взаимодействии с цинк-медной парой в метаноле при 25—30° образуют еналленовые углеводороды с выходом 50—70% [14].



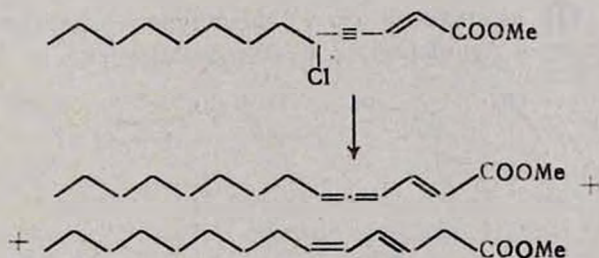
Следует отметить, что восстановление сопровождается частичной дегалодимеризацией исходных ениновых галогенидов. Выяснилось также, что повышение температуры реакции (40—50°) и замена этилового спирта *n*-бутиловым существенно понижают выходы продуктов дегалодимеризации.

Исследование зависимости региоселективности процесса восстановления от скелетных изменений субстрата показало, что винилпропаргильные первичные хлориды приводят к образованию смеси еналеновых и ениновых углеводов в соотношении 3:1.



Интересно, что восстановление винилпропаргильных третичных хлоридов цинк-медной парой гладко протекает только в метаноле, однако параллельно идет и алкоголиз исходных галогенидов, в результате чего образуется смесь еналеновых углеводов и ениновых простых эфиров.

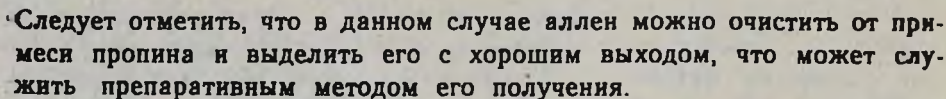
Было установлено, что побочная реакция—алкоголиз имеет место и в отсутствие цинк-медной пары [15]. Авторы предполагают, что алкоголиз, по-видимому, обуславливается устойчивостью третичного винилпропаргильного карбониевого иона. В согласии с этим находится тот факт, что в ряду растворителей метанол, этанол, бутанол доля эфира в смеси уменьшается. Как и ожидалось, степень участия π -электронов двойной связи хлоренина в стабилизации предполагаемого карбониевого иона зависит от заместителей у двойной связи. Действительно, она оказалась наибольшей в случае незамещенной винильной группы. По сравнению с этим дестабилизирующее действие оказывают метильная группа в α -положении по отношению к тройной связи и, особенно, карбометоксильная. В последнем случае сольволиз вообще не протекает [15]. Была сделана попытка использовать метод восстановления ениновых галогенидов в качестве ключевой стадии в синтезе метилового эфира 2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты—феромона паразитной фасоловой зерновки [17].



Однако восстановление хлорсодержащего сложного эфира протекает неселективно, приводя к смеси продуктов. По мнению авторов, причина неселективности восстановления кроется в электроотрицательности карбометоксильной группы, поскольку в случае хлоренинов с водородным атомом или алкильной группой у β -углеродного атома двойной связи образуются исключительно еналены.

CCCCC#CC(O)Cl >>[Zn/Cu] CCCCC#CC(O) + CCCCC#C

Превращению пропаргильных галогенидов в непредельные углеводороды под действием магния предшествует их переход в реагенты Гриньяра [7]. Как показал Годема [19], наряду с нормальным замещением при этом имеет место и аномальное замещение с образованием смеси аллена и метилацетилена.

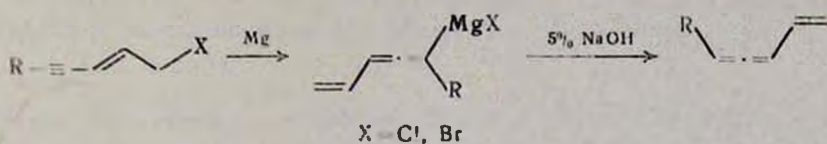

$$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \xrightarrow{1. \text{Mg}; 2. \text{H}_2\text{O}} \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 \diagup \\
 \equiv \text{C} - \text{Br} \\
 \diagdown
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{Mg}}
 \begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 \diagup \\
 \equiv \text{C} - \text{MgBr}
 \end{array}
 \rightleftharpoons
 \begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 \diagdown \\
 \equiv \text{C} - \text{MgBr}
 \end{array}$$

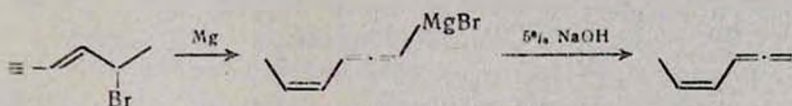
:254

На основе изучения ИК спектров промежуточных магниорганических комплексов, полученных из различных пропаргилгалогенидов, установлено, что из первичных галогенидов образуются комплексы с алленовой структурой, а из вторичных—смесь комплексов алленового и ацетиленового строения [23].

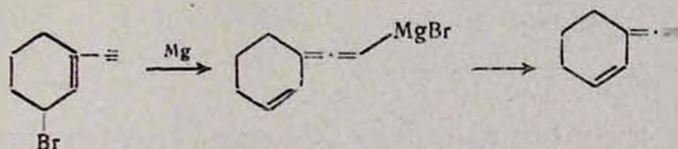
Сообщается, что восстановление пропаргилаллилгалогенидов посредством первоначального взаимодействия с магнием в эфире с последующим протонолизом протекает региоспецифично с образованием еналенов. Наиболее легко эта реакция идет с первичными галогенидами. Так, из аллилэтинилгалогенидов были получены еналены с приемлемыми выходами.



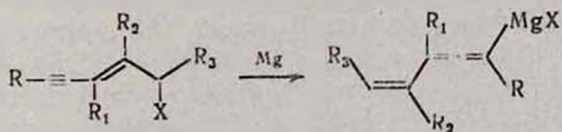
В отличие от первичных непредельных хлоридов, вторичные хлориды не реагируют с магнием ни в кипящем эфире, ни в ТГФ. Однако соответствующие бромиды легко образуют магниорганические соединения на холоду, в эфире, что продемонстрировано синтезом 1,2,4-гексатриена из 2-бром-3-гексен-5-ина.



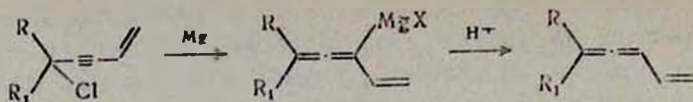
Аналогично протекает восстановление 1-бром-3-этинил-2-циклогексена..



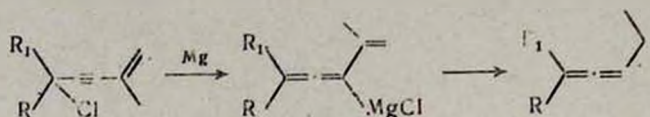
Установлено, что замещенные галогенпентенины в эфире при низкой температуре образуют с магнием производные, имеющие еналеновую структуру [24, 25].



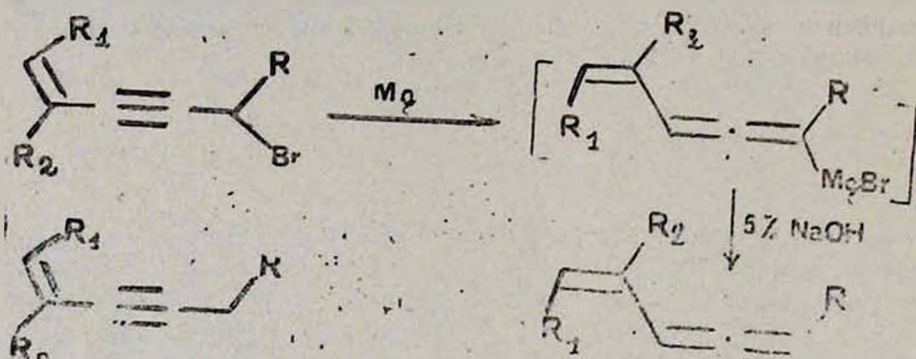
Серия работ посвящена выявлению возможности синтеза еналеновых углеводородов на основе третичных винилпропаргилгалогенидов [26—28]. Так, было показано, что комплексы Гриньяра, полученные на основе третичных винилпропаргильных хлоридов, при обработке водным раствором хлористого аммония образуют винилаллены с хорошими выходами. При этом наряду с основными продуктами выделены также димеры с углеродным скелетом исходных галогенидов.



Выходы эналленов в значительной мере зависят от характера заместителей R и R₁. Было установлено, что с увеличением размеров радикалов R и R₁ выходы винилалленов повышаются. Далее было показано, что протонолиз комплексов Гриньяра, полученных из изо-пропенилпропаргилгалогенидов, протекает региоспецифично с образованием эналленов с высокими выходами.



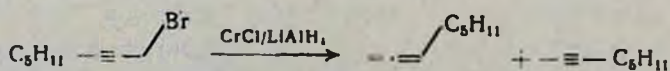
Иная картина наблюдается при протонолизе реактива Гриньяра, полученного из вторичных винилпропаргильных галогенидов, где имеет место региоселективное замещение с образованием эналленовых и ениновых углеводородов в соотношении 3,1:1 [29].



Аналогично протекает протонолиз реактивов Гриньяра, полученных из первичных винилпропаргильных галогенидов [29].

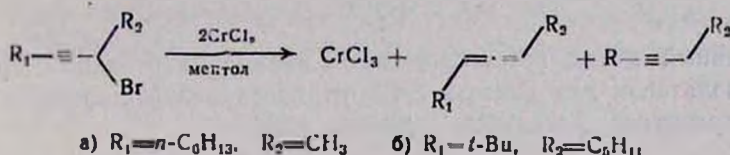
в) Низковалентными ионами хрома

Гори и сотрудники для восстановления пропаргильных бромидов использовали соли двухвалентного хрома [30]. Ими показано, что взаимодействие 1-бром-2-октина с реактивом Хиями (LiAlH₄/CrCl₃) приводит к смеси 1,2-октадиена и 2-октина, причем соотношение продуктов зависит от условий гидролиза. Количество алленового углеводорода достигает максимума (75%) при гидролизе 1,2 N раствором соляной кислоты, в то время как преимущественное образование ацетиленового углеводорода наблюдается при гидролизе водой.



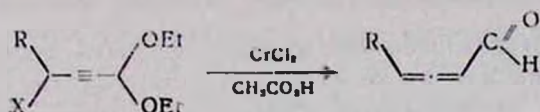
Было показано, что применение (+)-камфорной кислоты в качестве протонирующего агента приводит к образованию алленовых

углеводородов с низкой оптической чистотой, в то время как в случае (—)-ментола—со значительной чистотой [31, 33].



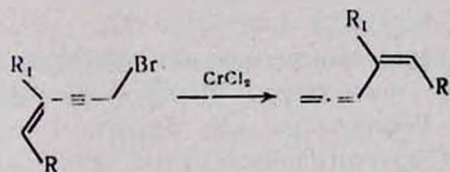
Предполагаемый путь реакции [32] сходен с механизмом восстановления пропаргильных галогенидов цинк-медной парой, предложенным Генионом [2].

Взаимодействие α -этинил- γ -галогенацеталей с хром(II)хлоридом было применено для синтеза α -алленовых альдегидов [34, 35].

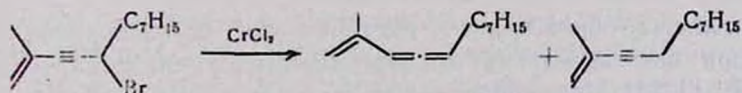


Последние получают с высокой селективностью при проведении реакции в смеси ТГФ—НМРТ в присутствии безводной уксусной кислоты [35]. Гидролиз реакционной смеси водой или соляной кислотой дает исключительно производные бутатриена.

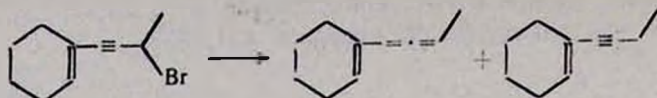
Более перспективным оказалось применение соединений хрома для восстановления винилпропаргильных бромидов. Так, изопропенил- и циклогексенилпропаргилбромиды реагируют региоспецифично с образованием еналленов с хорошими выходами [29].



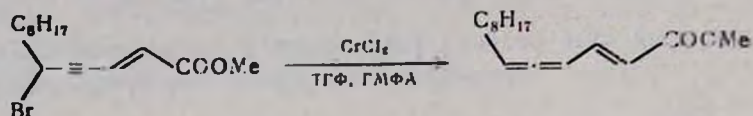
Региохимия восстановления меняется при переходе к вторичным винилпропаргильным бромидам, в случае которых продуктом взаимодействия является смесь еналлена и енина в соотношении 3:1 [29, 31, 32].



Введение в реакционную смесь ГМФА ведет к увеличению процентного содержания еналлена. Например, добавка 0,5, 1 и 2 мл ГМФА на 7,5 мл реакционной смеси, помимо возрастания общего выхода продуктов (до 97%), приводит и к увеличению количества еналлена в смеси до 80, 90 и 95%, соответственно. В аналогичных условиях действием реактива Хиями на нижеприведенный бромид получен продукт с 82% выходом, содержание еналлена в котором достигает 95% [31].



Приведенный метод восстановления винилпропаргильных бромидов был использован для синтеза 2,4,5-тетрадекадиеновой кислоты—феромона паразитной фасоловой зерновки [36].

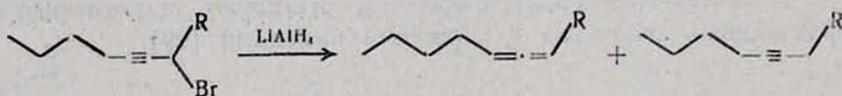


1.2. Восстановление различных функций пропаргильных систем с помощью комплексных гидридов металлов

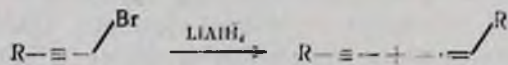
Среди восстанавливающих агентов функций пропаргильных систем наибольший интерес представляют комплексные гидриды металлов, поскольку их применение создает возможность выбора необходимых условий для региоселективного протекания реакции.

а) Восстановление галогенной функции

Еще в 50-х годах было показано, что при взаимодействии пропаргильных галогенидов с алюмогидридом лития получается смесь изомерных алленовых и ацетиленовых углеводородов [7].

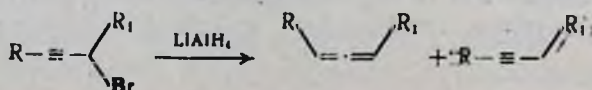


Впоследствии выяснено, что региохимия восстановления зависит от природы субстрата, температуры и характера восстанавливающих агентов [37—39]. Установлено, что первичные пропаргилбромиды при восстановлении алюмогидридом лития дают в основном ацетиленовые углеводороды [5, 7, 37, 44].

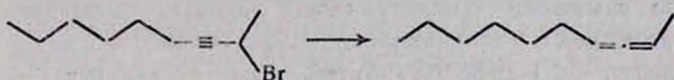


а) R=H; я) R=n-C₄H₉; а) R=C₈H₁₇

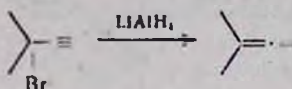
Исключительное образование ацетиленовых углеводородов наблюдается при восстановлении пропаргилбромидов триэтиллитийборгидридом (Et₃Li BH), при проведении процесса в присутствии триспалладийтрифенилфосфина [Pd(PPh₃)₃] [39]. Далее выявлено, что вторичные пропаргилбромиды при взаимодействии с алюмогидридом лития или триэтиллитийборгидридом также дают в основном ацетиленовые углеводороды [7, 39]. Примечательно, что при проведении восстановления в присутствии палладийтрифенилфосфина главным образом получают аллены [39, 46].



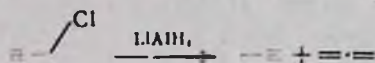
Любопытно, что вторичные пропаргилбромиды реагируют с высокой региоселективностью при использовании в качестве восстанавливающих агентов гидрида алюминия (AlH_3) или триметоксалиюмогидрида лития $[(\text{MeO})_3\text{LiAlH}]$ [38], приводя к алленовым продуктам.



Третичные пропаргилбромиды при взаимодействии с алюмогидридом лития образуют в основном алленовые углеводороды [40, 41].



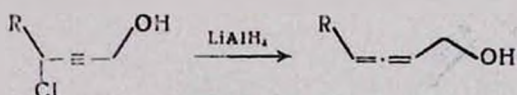
Алюмогидрид лития был применен и для восстановления ряда хлоридов пропаргильного типа [41—44]. Так, показано, что взаимодействие пропаргилхлорида с алюмогидридом лития в отличие от пропаргилбромидов приводит к образованию смеси пропина и аллена [44].



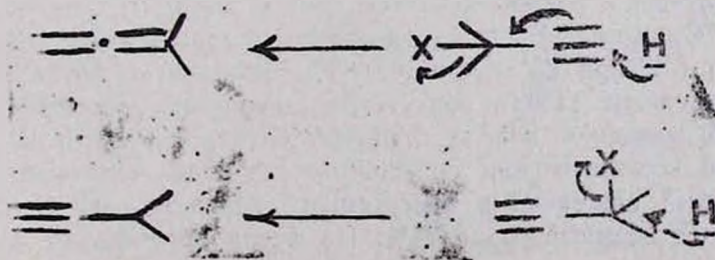
Вторичные пропаргилхлориды в аналогичных условиях также образуют смесь алленовых и ацетиленовых углеводородов [5, 41].



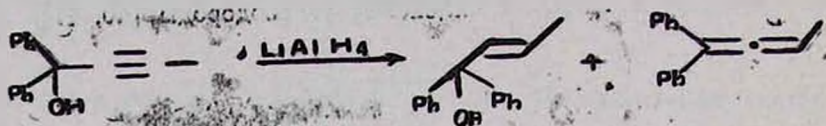
Следует отметить, что взаимодействие вторичных пропаргильных галогенидов нижеприведенного типа с алюмогидридом лития приводит к алленовым спиртам [4, 8, 45, 46].



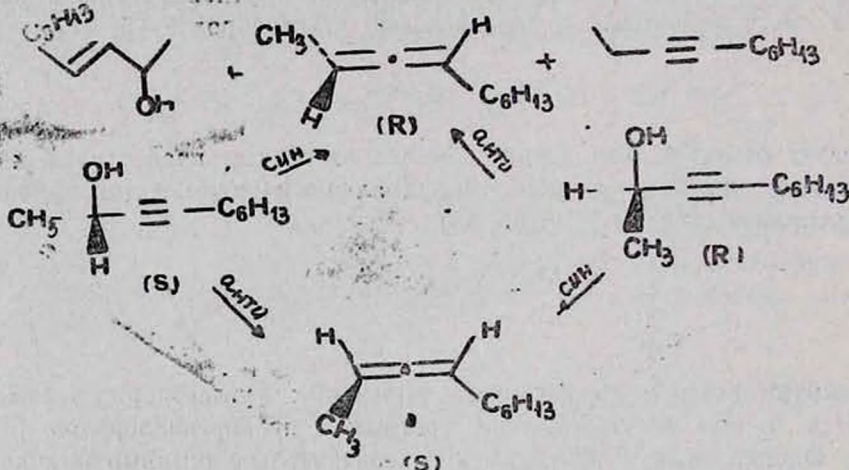
Преимущественное образование алленовых углеводородов наблюдается и при восстановлении третичных пропаргилхлоридов [41—44]. Однако аллены получаются со сравнительно низкими выходами. Образование алленовых и ацетиленовых углеводородов при взаимодействии пропаргильных галогенидов с алюмогидридом лития объясняется тем, что имеет место региоселективное или региоспецифичное нормальное или аномальное замещение [40].



Известно, что реакции пропаргильных спиртов с алюмогидридом лития являются удобным методом синтеза транс-алкеновых спиртов. Однако в некоторых случаях наряду с этим наблюдается также нуклеофильное замещение гидроксильной группы, приводящее к образованию алленовых углеводородов. Так, было показано, что при восстановлении 1,1-дифенил-2-бутин-1-ола с алюмогидридом лития ожидаемый алкенол образуется с примесью аллена [47].



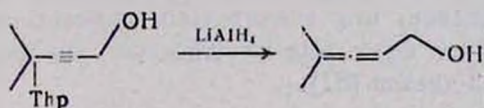
Региохимия реакции в основном зависит от природы восстанавливающего агента. Выяснено, что восстановление 2-децил-2-ола гидридом алюминия и смешанными гидридами [алюмогидрид лития-алюминий хлористый ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$) и алюмогидрид лития-хлористый алюминий-хлористый литий ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3/\text{LiCl}$)] протекает региоселективно с образованием смеси аллена (26—81%) и ацетилена (2—10%) [38]:



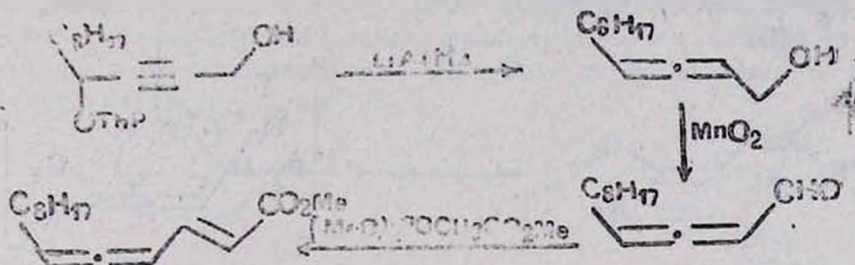
Для определения стереоселективности и механизма реакции восстановления использовано оптическое вращение выделенных алленов. Выяснено, что при восстановлении (S)-3-децин-2-ола гидридом алюминия получается (R)-2,3-декадиен, имеет место механизм син-замещения. Стереоселективность реакции возрастает с повышением температуры и при 65° достигает 80%. Реакция с алюмогидридом лития в кипящем ТГФ в присутствии хлористого алюминия протекает с образованием аллена с низкой оптической чистотой, а при проведении восстановления смешанным гидридом—алюмогидрид лития-хлористый алюминий в присутствии хлористого лития—оптическая частота повышается до 74%. Из факта образования алкенола

авторы заключают, что реакция протекает через металлоорганический интермедиат с транс-геометрией двойной связи. Они предполагают, что гидрид-ион атакует предпочтительно с той стороны пропаргильной системы, с которой отщепляется уходящая группа, т. е. доминирует син-отщепление. Наблюдаемые в некоторых случаях низкие выходы аллена являются следствием побочной реакции—частичного восстановления тройной связи исходных молекул до двойной [38].

В реакциях восстановления алкоксильные функции также являются хорошими уходящими группами. Так, например, Ландор и сотрудники [48], изучая взаимодействие эфиров ацетиленовых гликолей с алюмогидридом лития, обнаружили, что имеет место региоспецифичное аномальное замещение с образованием алленовых карбинолов с высокими выходами.

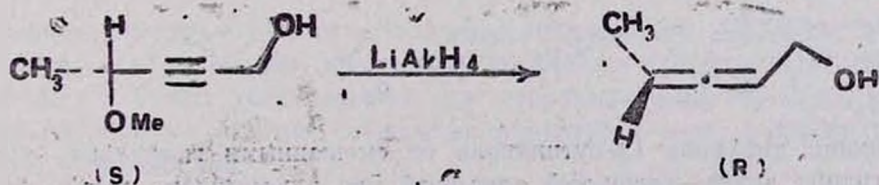


Этот метод конструирования алленовой группировки с успехом был применен в синтезе метилового эфира 2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты—феромона паразитной фасолевой зерновки по схеме [49]:



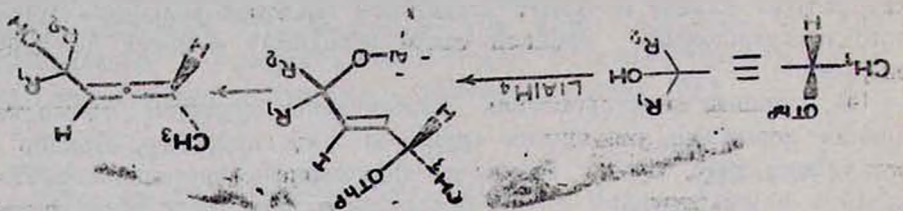
В реакцию с алюмогидридом лития были вовлечены также различные эфиры ацетиленовых карбинолов [50—60]. Показано, что во всех случаях получают исключительно алленовые углеводороды.

Методом ПМР спектроскопии с использованием парамагнитного хирального сдвигающего реагента исследована стереоселективность восстановления ацетиленовых моноэфиров алюмогидридом лития [38, 56]. Энантиомерная чистота полученных алленовых спиртов составляет 90—94%, причем предполагается, что аллен образуется вследствие син-замещения.

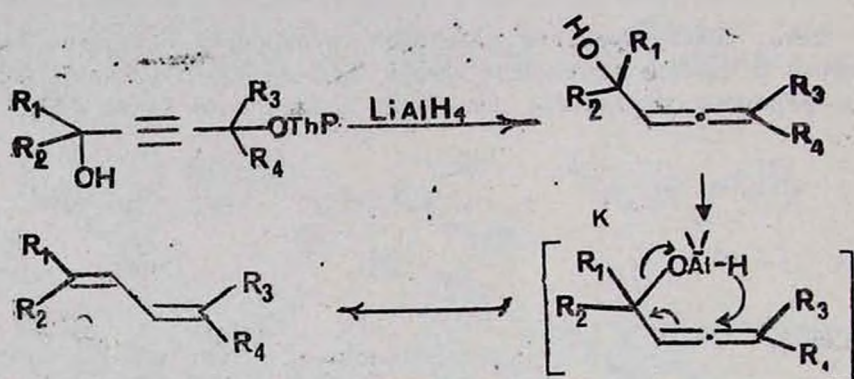


Аналогичный механизм замещения наблюдается в ряде других случаев [60]. Авторы полагают, что первоначально происходит транс-

присоединение алюмогидрида лития с образованием металлоорганического интермедната с транс-конфигурацией двойной связи, затем происходит 1,2-отщепление LiAlH_2O -фрагмента, которое вследствие сильного взаимодействия уходящей группы с атомом алюминия протекает почти исключительно по анти-механизму.



Интересно, что при восстановлении моноэфиров ацетиленовых спиртов в ТГФ наблюдается дальнейшее превращение алленолов до соответствующих диенов, что значительно снижает общий выход аллена [56—62]. Этот факт был использован для разработки нового метода синтеза 1,3-диенов [51].

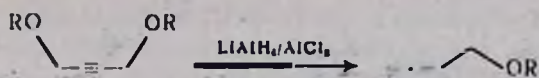


Различными спектроскопическими методами [56] (ИК, ПМР и масс-спектрометрии) исследованы реакции превращения 4-алкокси- и 4-(тетрагидро-2-пиранил-окси)-2-бутин-1-олов в сопряженные диены под действием алюмогидрида лития в ТГФ. Показано, что действительно, процессы протекают через образование промежуточных алленовых спиртов. Следует отметить, что большинство сопряженных диенов получается с низкой стереоселективностью.

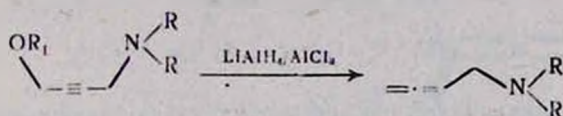
Установлено, что восстановление алюмогидридом лития моноэфиров ацетиленовых 1,5-гликолей с α -уходящими группами является удобным методом синтеза гомоалленовых спиртов [57, 59].



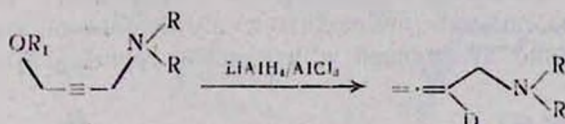
Реакция диэфиров 1,4-бутиндиола со смешанными гидридами—алюмогидрид лития—хлористый алюминий или алюмогидрид лития—бромистый алюминий—в кипящем эфире приводит к образованию эфиров алленовых спиртов с выходами 50—70% [58].



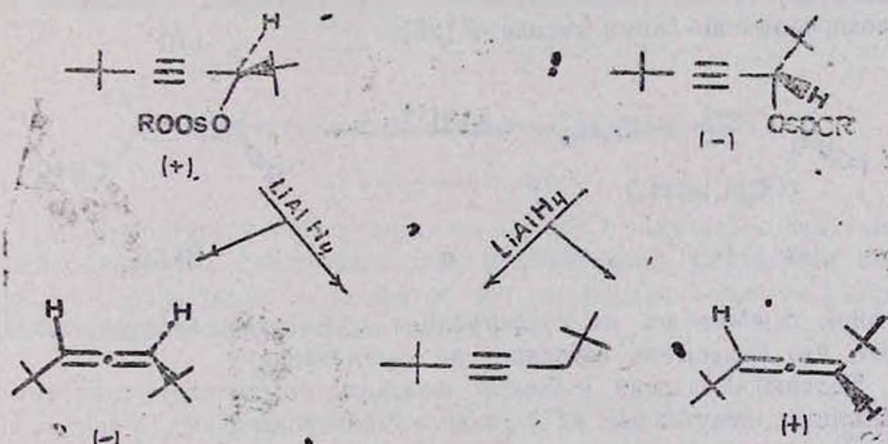
Ацетиленовые аминоэфиры в аналогичных условиях дают алленовые амины [54, 55, 58].



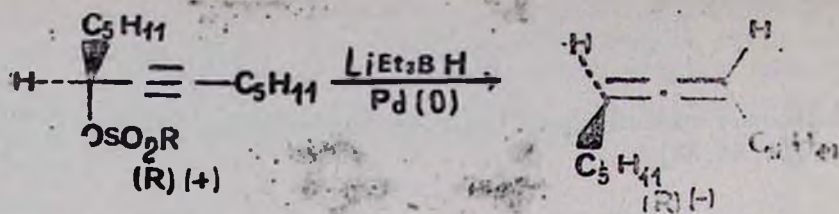
Сообщается, что применение комплекса дейтерийалюмогидрид лития-хлористый алюминий в качестве восстанавливающего агента позволяет получить дейтерированные производные алленоаминов [61].



Употребление алюмогидрида лития в качестве восстанавливающего агента сульфатов ацетиленовых спиртов [63, 64] положило начало развитию нового направления синтеза оптически активных алленов. Было показано, что хиральные пропаргильные сульфаты в реакции с алюмогидридом лития приводят к смеси алленового и ацетиленового углеводородов [64]. При этом оптическая чистота полученных алленов составляет 70%.

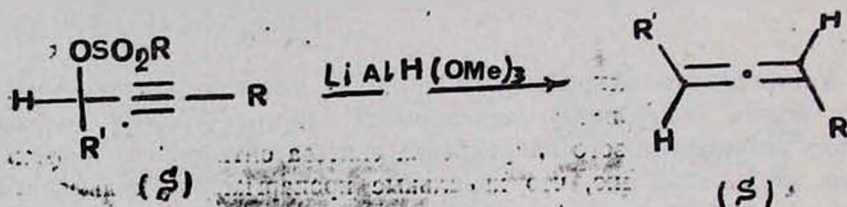


Реакции метилсульфонатов с алюмогидридом лития протекают аналогично с образованием в основном алленовых углеводородов [38]. Выход последних увеличивается при использовании в качестве восстанавливающих агентов смешанных комплексов типа: алюмогидрид лития-палладий [39].

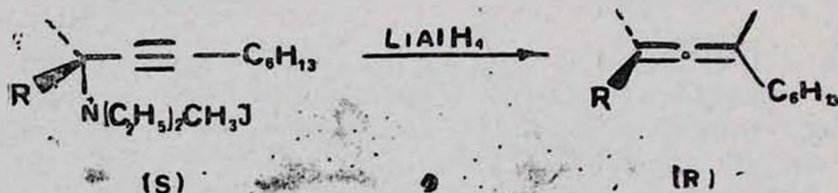


a) R = CH₃; R' = C₆H₁₃; б) R = R' = C₆H₅

Отметим, что взаимодействие (s)-метилсульфоната с тремя эквивалентами триметоксисилимогидрида лития в температурном интервале 20—65° приводит к образованию (S)-2,3-декадина по механизму анти-замещения. Разветленность реагента является причиной анти-стереохимии, поскольку в переходном состоянии, приводящем к син-замещению, должно наблюдаться значительное электростатическое отталкивание атакующей и уходящей групп [38].

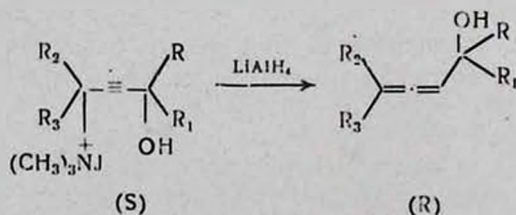


В последнее время было установлено, что ацетиленовые четвертичные аммониевые соли при взаимодействии с алюмогидридом лития восстанавливаются региоспецифично с образованием алленовых углеводородов с высокими выходами [38].

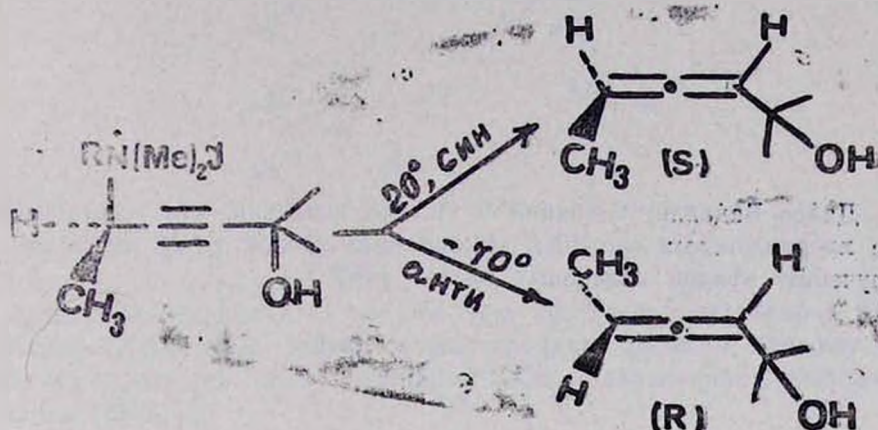


Авторы, основываясь на конфигурации полученных алленов, заключают, что замещение протекает по син-механизму.

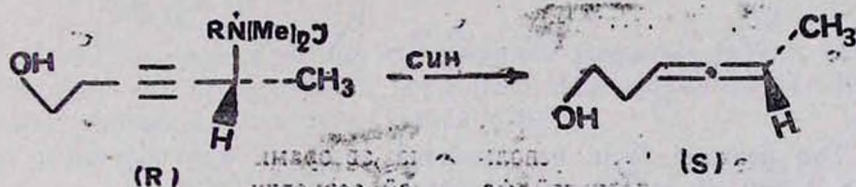
Недавно Келантай и Баксо показали, что четвертичные аммониййодиды, полученные из γ-диалкиламинопроизводных α-ацетиленовых спиртов, также гладко реагируют с алюмогидридом лития с образованием α-алленовых спиртов [61].



Исследование связи между стереохимией замещения и температурой реакции показало, что при 20° аллен образуется преимущественно по механизму син-замещения, тогда как при -70° в основном реализуется анти-механизм.



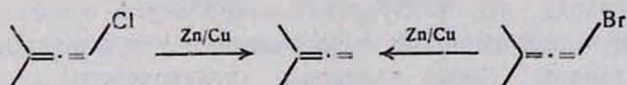
Сообщено также о том, что аммониевые производные с β -гидроксильной группой замещаются через син-механизм, при этом (S)-аллен образуется с низкой оптической чистотой.



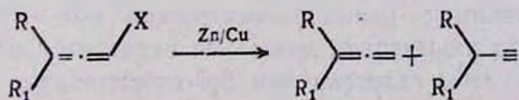
2. Восстановление алленовых галогенидов

а) Цинк-медной парой

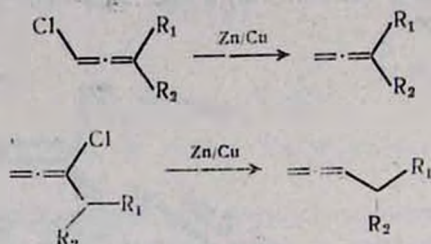
В литературе имеются скудные данные относительно восстановления алленовых галогенидов цинк-медной парой. Гинзбургом показано, что единственным продуктом восстановления 1-галоген-3-метил-1,2-бутадиена является диметилаллен [1].



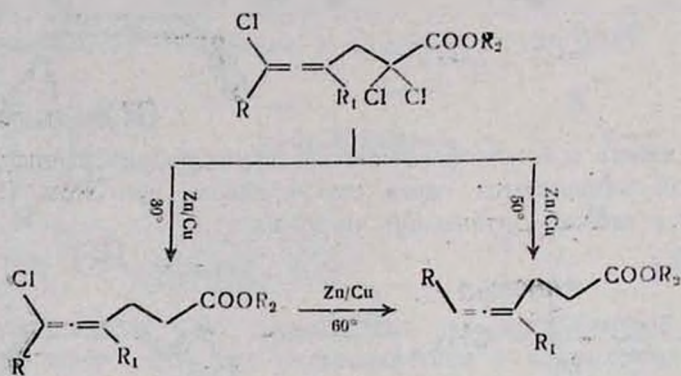
Аналогичный результат получен при восстановлении 1-бром-3-метил-1,2-бутадиена [65]. Однако Якобс, Тич и Вейс сообщили [5] о получении алленовых и ацетиленовых углеводородов при восстановлении замещенных галогенидов цинк-медной парой.



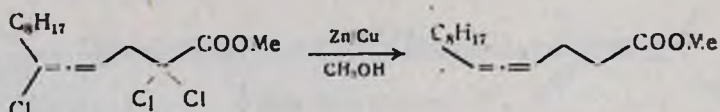
Образование алленов как единственных продуктов восстановления зафиксировано также Кромби, Дженкинсом и Митчгардом в реакции различных алленовых хлоридов с цинк-медной парой [4].



Далее Баданян, Степанян и Оганян показали, что восстановление хлоралленовых сложных эфиров цинк-медной парой приводит к получению эфиров алленовых кислот [66].

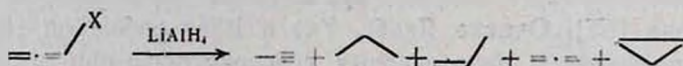


Эта реакция была использована авторами для получения синтона феромона паразитной фасоловой зерновки [66].



б) Алюмогидридом лития

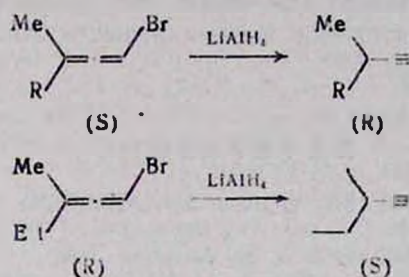
Интересные данные получены также при восстановлении алленовых галогенидов алюмогидридом лития [5, 40, 41, 44]. Якобс и сотрудники показали, что в случае галогеналленов основными продуктами являются ацетиленовые и насыщенные углеводороды. При этом идентифицированы также алленовые углеводороды и циклопропан [5, 40, 44].



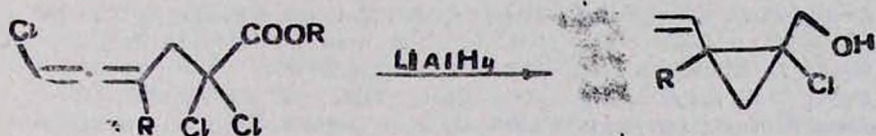
Такой исход взаимодействия авторами объясняется тем, что протекают две независимые реакции—замещение по SN2'-механизму и присоединение. По их мнению, последнее становится возможным благодаря тому, что атом галогена при Sp^2 -гибридизированном углероде

с трудом подвергается замещению и одновременно способствует присоединению алюмогидрида лития к алленовой системе [44].

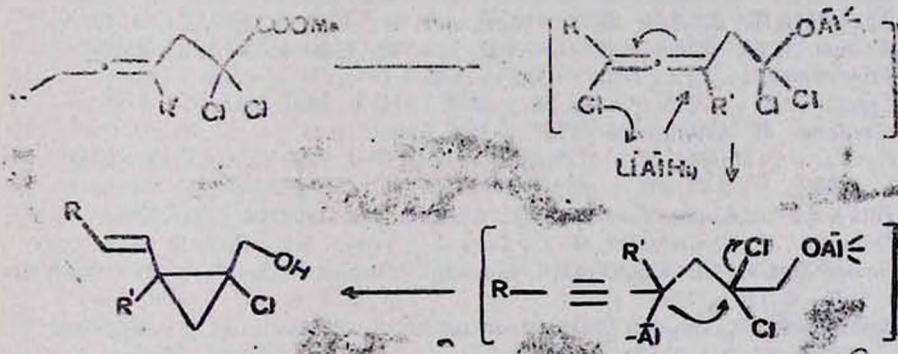
Капаруссо и сотрудники показали, что восстановление энантиомерно чистых 3,3-диметил-1-бромалленов алюмогидридом лития протекает с полной инверсией конфигурации [67, 68].



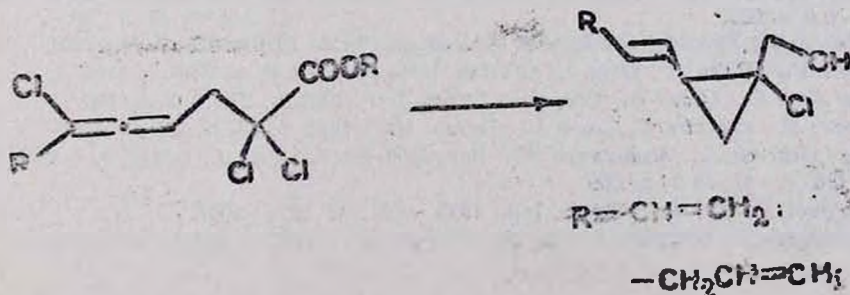
Сообщается также о том, что при восстановлении эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот алюмогидридом лития в качестве основных продуктов были выделены 1-хлор-3-алкенилциклопропилкарбинолы [69–71].



Такой, на первый взгляд неожиданный результат авторы объясняют тем, что промежуточно образовавшийся ацетиленовый интермедиат стабилизируется циклизацией [70].



Аналогичные результаты были получены и в случае еналленовых эфиров [71].



Из приведенного материала можно заключить, что металлы, их соли и комплексные гидриды могут быть успешно применены для восстановления функциональных групп в пропаргильных и алленовых соединениях, причем выбором реагентов и условий реакцию можно направить региоспецифично в сторону образования продуктов нормального или аномального замещения, что позволит разработать методы получения практически ценных веществ или ключевых соединений для их синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Я. И. — ЖОХ, 1940, т. 10, с. 513; ЖОХ, 1945, т. 15, с. 442.
2. Hennipon G. F., Sheehan J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 6, p. 1964.
3. Слободин Я. М. — ЖОХ, 1952, т. 22, № 11, с. 1958.
4. Gronble L., Jenkins P. A., Mitchard D. A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, Part 1, № 12, p. 1031.
5. Jacobs T. L., Teach E. G., Welss D. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 23, p. 624.
6. Bertrand M. — Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, p. 461.
7. Woltz J. A. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 2, p. 693.
8. Landor P. D., Landor S. R., Pepper E. S. — J. Chem. Soc. (c), 1967, p. 185.
9. Perriot P., Gaudemar M. — Bull. soc. chim. France, 1974, № 11, Part. 2, p. 2601.
10. Taylor D. R. — Chem. Rev., 1967, v. 67, № 3, p. 317.
11. Morse A. T., Lettich L. C. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 7, p. 990.
12. Jones E. R. H., Lee H. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1961, p. 341.
13. Левина Р. Я., Викторова Е. А. — Усп. хим., 1958, т. 27, № 3, с. 162.
14. Хримян А. П., Карапетян А. В., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 306.
15. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 7, с. 495.
16. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 682.
17. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 1, с. 70.
18. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 254.
19. Gaudemar M. — C. r., 1951, v. 132, p. 1945.
20. Lappin G. K. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2619, 3966.
21. Gaudemar M. — Ann. chim., 1955, v. 1, p. 161.
22. Ford J. H., Marvel C. S., Thompson C. D. — J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 2619.
23. Faure E., Gaudemar M. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 9, p. 3724.
24. Dulcere J. P., Roumestant M. L., Gore J. — Tetrah. lett., 1972, № 43, p. 4465.
25. Roumestant M. L., Malacria M., Gore J., Grimaldi J., Bertrand M. — Synthesis, 1976, № 11, p. 755.
26. Баданян Ш. О., Пашаян А. А., Аракелян С. В., Восканян М. Г. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 53.
27. Восканян М. Г., Пашаян А. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 10, с. 750.
28. Восканян М. Г., Пашаян А. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 6, с. 623.
29. Delbecq F., Baudouy R., Gore J. — Nouv. J. Chim., 1973, v. 3, № 5, p. 321.
30. Place P., Delbecq F., Gore J. — Tetrah. lett., 1978, № 49, p. 3301.
31. Verniere C., Cazes B., Gore J. — Tetrah. lett., 1981, v. 22, № 2, p. 103.
32. Gazes B., Verniere C., Gore J. — Tetrah. lett., 1982, v. 23, № 34, p. 3511.
33. Munnshreck A., Munninger W., Bargemester T., Gore J., Cazes B. — Tetrah., 1985, v. 42, № 1, p. 399.
34. Gorgues A., Coj A. — Tetrah. lett., 1930, v. 21, № 52, p. 5007.
35. Ledoussal B., Gorgues A., Coj A. — Tetrah. lett., 1985, v. 26, № 1, p. 51.

36. Doussal B., Coj A., Gorgues A., Mayer A. — *Tetrah.*, 1983, v. 39, № 13, p. 2185.
37. Sammul O. R., Hollingsworth C. A., Woltz J. H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, № 7, p. 4856.
38. Claesson A., Olsson J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, № 24, p. 7502.
39. Colas Y., Cazes B., Gore J. — *Tetrah. lett.*, 1984, v. 25, № 8, p. 845.
40. Jacobs T. L., Petty W. L. — *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, № 5, p. 1360.
41. Crandall J. K., Keytton D. J., Kohne J. — *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, № 9, p. 2655.
42. Bailey W. J., Pfeifer C. R. — *J. Org. Chem.*, 1955, v. 20, № 1, p. 95.
43. Morton A. A. — *J. Org. Chem.*, 1956, v. 21, № 5, p. 593.
44. Jacobs T. L., Wilcox R. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, № 12, p. 2240.
45. Bailey W. J., Pfeifer C. R. — *J. Org. Chem.*, 1955, v. 20, № 10, p. 1337.
46. Gorgues A., Coj A. — *Tetrah. lett.*, 1979, № 50, p. 4925.
47. Hartshorn M. P., Thompson R. S., Vaughan J. — *Austral. J. Chem.*, 1977, v. 30, № 4, p. 865.
48. Cowie J. S., Landor P. D., Landor S. R. — *Chem. Commun.*, 1969, № 10, p. 541.
49. Landor P. D., Landor S. R., Mukasa S. — *Chem. Commun.*, 1971, № 24, p. 1638.
50. Cowie J. S., Landor P. D., Landor S. R. — *J. Chem. Soc., Perkin. Trans 1*, 1973, p. 720.
51. Claesson A., Bogentoft C. — *Acta Chem. Scand.*, 1972, v. 26, p. 2540.
52. Claesson A., Olsson L. J., Bogentoft C. — *Acta Chem. Scand.*, 1973, v. 27, № 8, p. 2941.
53. Claesson A., Bogentoft C., Danielsson B., Paulow J. — *Acta pharm. succ.*, 1975, v. 12, № 4, p. 305.
54. Кругликова Р. Н., Бабаева Л. Г., Полтева Н. А., Упковский Б. В. — *ЖОрХ*, 1974, т. 10, № 5, с. 956.
55. Кругликова Р. Н., Упковский Б. В., Цой Е. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, Алма-Ата, 1972, с. 359.
56. Olsson L. J., Claesson A. — *Acta Chem. Scand.*, 1977, v. 31, № 7, p. 614.
57. Olsson L. J., Claesson A., Bogentoft C. — *Acta Chem. Scand.*, 1974, v. 28, № 7, p. 765.
58. Barbot F., Dauphin B., Miglinac P. — *Synthesis*, 1985, № 8, p. 768.
59. Doutheau A., Gore J., Malacria M. — *Tetrah.*, 1977, v. 33, № 18, p. 2393.
60. Bertrand M., Gil Gerard, Katar A. — *Nouv. J. Chim.*, 1980, v. 4, № 1, p. 69.
61. Galantay E., Bacso J., Coombs R. V. — *Synthesis*, 1974, № 5, p. 344.
62. Claesson A. — *Acta Chem. Scand.*, 1975, v. 29, № 5, p. 609.
63. Thompson H. W. — *J. Org. Chem.*, 1967, v. 32, № 11, p. 3712.
64. Borden W. Th., Gore E. J. — *Tetrah. lett.*, 1965, № 5, p. 313.
65. Apparu M., Grandall J. K. — *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, № 12, p. 2125.
66. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Баданян Ш. О. — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 2, с. 122.
67. Caporusso A. M., Rosini C., Lardicci L., Pollizzi C., Salvadori P. — *Gazz. chim. Ital.*, 1986, v. 116, № 8, p. 467.
68. Caporusso A. M., Zoppi A., Settimo F., Lardicci L. — *Gazz. chim. Ital.*, 1985, v. 115, № 5, p. 293.
69. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — *ЖОрХ*, 1984, т. 20, № 6, с. 1335.
70. Оганян Г. Б., Степанян А. Н., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 3, с. 177.
71. Оганян Г. Б., Степанян А. Н., Баданян Ш. О. — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 9, с. 541.

ВЫДЕЛЕНИЕ L-ПРОЛИНА ИЗ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ

А. С. САГИЯН, С. Р. КАГРАМАНЯН, Г. Ц. ОВСЕПЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН,
К. Е. БАССЕНЦЯН, Э. М. АКОПЯН, С. К. ГРИГОРЯН, В. Ф. СЕЛЕМЕНЬЕВ,
Э. Е. КАПАНЦЯН и Э. М. ОГАНЕСЯН

Научно-исследовательский технологический институт аминокислот, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1990

Разработан малоотходный способ выделения L-пролина из смеси аминокислот, основанный на способности сопутствующих L-пролину первичных аминокислот образовывать комплексы оснований Шиффа с салициловым- или 5-сульфосалициловым альдегидом и ионами двухвалентной меди из поверхности ионнообменных смол «ЭДЭ-10п» и «АВ-17». Способ позволяет в одну стадию без использования каких-либо токсичных и канцерогенных веществ с количественным химическим выходом очистить L-пролин от всех сопутствующих аминокислот.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

В последние годы в связи с созданием высокоактивных штаммов-продуцентов L-пролина микробиологический способ его получения находит все более широкое применение, вытесняя из практики такие промышленные методы, как химический синтез и выделение из белковых гидролизатов. Развитие микробиологического синтеза L-пролина в свою очередь ставит задачу разработки технологии выделения L-пролина из культуральной жидкости (ферментационных растворов), содержащей наряду с целевым продуктом и другие аминокислоты.

Особое место среди описанных в литературе способов занимают те, которые основаны на диазотировании сопутствующих L-пролину первичных аминокислот с последующим ионообменным отделением L-пролина от полученных оксикислот [1, 2].

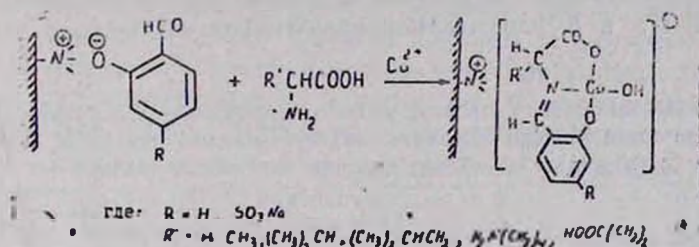
Однако указанные методы не обеспечивают полной очистки L-пролина, технологически сложны и связаны с использованием токсичных и канцерогенных нитрозосоединений и агрессивных кислот. Недостатками способов являются также невысокий выход целевого продукта (~50%) и полная потеря сопутствующих аминокислот, которые удаляются в составе сорбционных стоков в виде оксикислот.

Нами разработан лабораторный способ выделения L-пролина из смеси аминокислот, основанный на способности первичных аминокислот образовывать медные комплексы оснований Шиффа с альдегидами в динамическом режиме с использованием aminoобменных смол, четвертичные аммониевые группы которых нейтрализованы салициловым альдегидом или его производными.

Обсуждение результатов

При пропускании раствора смеси аминокислот, содержащей эквивалентное количество ионов меди по отношению к суммарному

количеству сопутствующих L-пролину аминокислот, через колонку со смолами «АВ-17» или «ЭДЭ-10п» в салицил- или 5-сульфосалицил-альдегидной форме аминокислоты с первичной аминогруппой образуют медные комплексы оснований Шиффа с фрагментом альдегида и задерживаются на поверхности смолы согласно схеме:



L-Пролин как иминокислота с вторичной аминогруппой не образует медные комплексы основания Шиффа с фрагментом альдегида смолы и не задерживается на поверхности смолы.

По мере расходования реакционноспособных альдегидных групп смол в выходящем из колонки растворе появляются сопутствующие L-пролину аминокислоты, суммарное количество которых увеличивается с увеличением объема пропускаемого раствора. Динамические кривые выхода отдельных аминокислот из колонки, заполненной смолой «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме, приведены на рисунке.

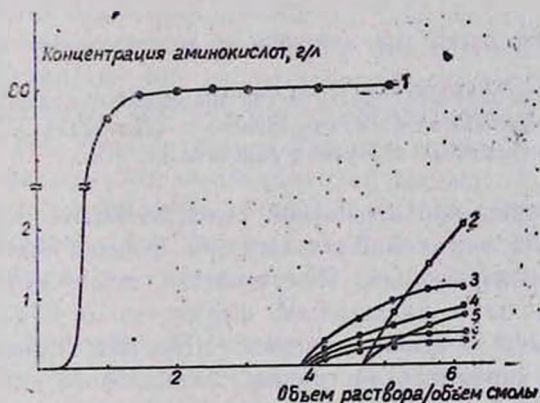


Рисунок. Кривые выхода аминокислот из колонки, заполненной смолой «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме: 1 — L-пролин, 2 — L-валин, 3 — L,D-аланин, 4 — L-глутаминовая кислота, 5 — L-лейцин, 6 — глицин, 7 — L-лизин

Как видно из рисунка, через один объем смолы «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме можно пропускать 3,5-4 объема раствора смеси аминокислот и получать полностью очищенный от сопутствующих аминокислот раствор L-пролина.

Результаты аналогичных экспериментов выделения L-пролина из смеси аминокислот в случае смол «АВ-17» и «ЭДЭ-10п» в салицил- и 5-сульфосалицилальдегидной формах представлены в таблице.

Сопоставление полученных результатов и теоретических расчетов показывает, что анионообменная смола «ЭДЭ-10п» в салицилальдегидной форме в процессе связывания первичных аминокислот в виде Cu (II) комплексов оснований Шиффа использует свою обменную емкость всего на 18—20% (табл.). Эффективно использует свою обменную емкость для связывания сопутствующих аминокислот только смола «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме.

Таблица

Результаты выделения L-пролина из смеси аминокислот при пропуске капли раствора смеси аминокислот через колонку в направлении снизу вверх и со скоростью 0,5 объема раствора на 1 объем смолы в час

№	Тип смолы, носитель	V смолы, мл	Расчетная обменная емкость 100 мл смолы, г-экв	V раствора Л-Пролина до проскока, мл	Суммарное количество задержанных сопутствующих аминокислот, г-экв	Эффективная обменная емкость, %
1	«ЭДЭ-10п» в салицилальдегидной форме	100	0,22	20—20	0,044	20
2	«ЭДЭ-10п» в 5-сульфосалицилальдегидной форме	100	0,11	80—100	0,01	10
3	«АВ-17» в салицилальдегидной форме	100	0,08	150—180	0,024	30
4	«АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме	100	0,04	350—400	0,04	100

* Учитывается количество задержанных сопутствующих аминокислот до и после «проскока»:

** Эффективная обменная емкость рассчитана по соотношению $E_{\text{эфф}}/E_{\text{расч}} \cdot 100\%$, где $E_{\text{расч}}$ — расчетная обменная емкость данного объема смолы, г-экв, $E_{\text{эфф}}$ — суммарное количество связанных первичных аминокислот, г-экв.

Для выявления причин низкой селективности смолы «ЭДЭ-10п» ее образцы в ОН- и салицилальдегидной формах были исследованы методом ИК спектроскопии. Полученные данные показали, что на поверхности смолы в альдегидной форме около 80% салицилового альдегида связаны с аминогруппами (NH_2 , NH) смолы ковалентной связью за счет карбонильной группы салицилового альдегида в виде основания Шиффа, что приводит к полной инактивации этих фрагментов альдегида в реакциях образования медных комплексов. Лишь 20% альдегида связано ионной связью за счет ОН-группы салицилового альдегида с четвертичными аммониевыми группами смолы.

По этой причине в процессе связывания сопутствующих аминокислот участвует только часть ($\sim 20\%$) нанесенного салицилового альдегида, которая связана с четвертичными аммониевыми группами смолы (доля последних в «ЭДЭ-10п», согласно данным [3], составляет 18—20%).

В случае 5-сульфосалицилового альдегида эффективная обменная емкость смолы «ЭДЭ-10п» уменьшается еще в 2 раза и составляет 9—10% (табл.). Это объясняется тем, что одна молекула

5-сульфосалицилового альдегида связывается с двумя четвертичными аммониевыми группами смолы за счет OH^- и SO_3^- групп, и в результате в 2 раза уменьшается количество реакционноспособных карбонильных фрагментов на матрице смолы.

Иная картина наблюдается в случае смолы «АВ-17», которая в отличие от «ЭДЭ-10п» на поверхности содержит только четвертичные аммониевые группы [3]. Как видно из таблицы, в 5-сульфосалицилальдегидной форме она полностью использует фрагменты альдегида для связывания сопутствующих аминокислот, а в салицилальдегидной форме—лишь 30%. Причиной низкой эффективности смолы «АВ-17» в салицилальдегидной форме является связывание салицилового альдегида со смолой поинной связью за счет только OH^- группы альдегида. Поэтому в процессе образования медных комплексов салициловый альдегид вымывается с поверхности смолы под действием SO_4^{2-} (CuSO_4) или CH_3COO^- [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], не успевая вступить в реакцию с аминокислотами. Спектрофотометрическим методом показано, что при этом 60—70% салицилового альдегида вытесняется с поверхности смолы в раствор L-пролина.

В случае смолы «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме фрагмент альдегида дополнительно связывается со смолой за счет сильноокислотной 5-сульфогруппы и не вымывается с поверхности смолы под действием минеральных анионов, что и приводит к эффективному использованию фрагментов альдегида для связывания сопутствующих аминокислот. 5-Сульфосалициловый альдегид не вымывается с поверхности смолы даже в процессе элюирования сопутствующих аминокислот под действием NH_4OH , что позволяет эту смолу использовать многократно без дополнительной регенерации. Для установления оптимальных режимных параметров процесса нами было изучено влияние pH, температуры, скорости и направления подачи исходного раствора, а также соотношения L-пролин: Σ сопутствующих аминокислот на эффективность отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот. Для этих целей были использованы смолы «ЭДЭ-10п» в салицилальдегидной и «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной формах.

Найдено, что эффективное отделение L-пролина происходит при значениях pH $5,5 \div 8,5$. Видимо, уменьшение или увеличение pH исходного раствора от указанного интервала приводит к частичному разложению комплексов и в выходящем растворе наблюдается «проскок» сопутствующих аминокислот раньше ожидаемого. Аналогичная ситуация наблюдается при повышении и понижении температуры; оптимальный температурный режим процесса находится в интервале $15-50^\circ$. Неполное отделение L-пролина при температуре выше 50° , по-видимому, связано с осмолением смолы, а при понижении температуры ниже 15° , очевидно, падает скорость образования комплексов.

Исследования показали, что эффективность отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот существенно зависит от суммарной концентрации сопутствующих аминокислот в исходном растворе. Эффективное разделение L-пролина от сопутствующих аминокислот про-

исходит при содержании сопутствующих аминокислот по отношению к общему количеству аминокислот не более 12—15%. Увеличение концентрации сопутствующих аминокислот в растворе в 2 раза приводит к уменьшению эффективной обменной емкости «АВ-17» в 5-сульфосалицилальдегидной форме примерно на 1,5—1,8 раз.

Установлено, что оптимальная скорость пропускания раствора смеси аминокислот составляет 0,4—0,8 объема раствора на 1 объем смолы на 1 ч; направление—снизу—вверх.

Таким образом, разработан приемлемый для технологии способ выделения L-пролина из смеси аминокислот, который позволяет в одну стадию без использования токсичных и канцерогенных веществ полностью очистить L-пролин от сопутствующих аминокислот практически без потерь целевого продукта.

Экспериментальная часть

Анализ аминокислот проводили методом ТСХ на пластинке «Silufol» и на автоматическом анализаторе аминокислот «ААА-339».

В работе были использованы: аминокислоты фирмы «Reanal» и производства НИТИА (СССР); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; салициловый альдегид, смолы «АВ-17», «ЭДЭ-10п» и «КУ-2Х8»—Реахим (СССР). 5-Сульфосалициловый альдегид был получен по методике [4]. Регенерацию смол «АВ17», «ЭДЭ-10п» в OH^- -форму и «КУ-2Х8» в H^+ -форму осуществляли согласно ГОСТ СССР № 10896-78, их обменная емкость составляла соответственно 0,8; 2,2; 1,9 г-экв/л. Анализ салицилового и 5-сульфосалицилового альдегидов проводили на спектрофотометре «Spesord М-40» при $\lambda_{\text{max}} = 255$ и 254 нм соответственно по корреляционным диаграммам.

ИК спектры образцов смолы «ЭДЭ-10п» в OH^- и салицилальдегидной формах получены на приборе «Spesord JR-75» в таблетках с КВг. В спектре «ЭДЭ10п» в OH^- -форме имеются следующие полосы поглощения, ν , см^{-1} : 3427—3294 с, 2880 ср, 2774 ср, 1641 ср, 1454 с, 1054 ср (колебания внутренней структуры смолы). В спектре «ЭДЭ-10п» в салицилальдегидной форме, кроме этих полос поглощения, имеются: 2280 с, 1687 с, 1643 ($\nu_{\text{C}=\text{N}^+}$ основания Шиффа салицилового альдегида и аминогруппы смолы); 1627 ср, 1454 с и 1267 ср ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и ν_{CNO} групп салицилового альдегида, связанного ионной связью со смолой).

Перевод анионообменных смол «ЭДЭ-10п» и «АВ-17» в салицилальдегидную или 5-сульфосалицилальдегидную форму осуществляли пропусканием 8% водно-спиртового раствора салицилового альдегида или 5% водного раствора 5-сульфосалицилового альдегида в направлении снизу-вверх через 10 мл смолы в OH^- -форме со скоростью 50 мл раствора за 1 ч. Пропускание раствора продолжали до полного сравнения концентраций альдегида в исходном и выходящем растворах. Расход салицилового альдегида при этом составлял 68 г для «ЭДЭ-10п» и 44 г для «АВ-17», а 5-сульфосалицилового альдегида—25 г для «ЭДЭ-10п» и 9 г для «АВ-17». Затем смолы промывали

дистиллированной водой до полного отсутствия следов альдегида в выходящем из колонки растворе.

Для изучения процесса отделения L-пролина от других аминокислот был использован стандартный раствор смеси аминокислот состава, г/л: L-пролин 80; L-валин 5; L-лейцин 0,8; L,D-аланин 1,4; глицин 0,5; L-лизин 0,4 и L-глутаминовая кислота 0,7 и соотношении L-пролин: Σ сопутствующих аминокислот, 9:1. Использованы также растворы смеси аминокислот с общим содержанием сопутствующих аминокислот, %: 5, 15, 20, 25 и 30.

В раствор смеси аминокислот добавляли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в эквимолярном количестве по отношению сопутствующих аминокислот и полученный раствор ($\text{pH}=6,3-6,6$) пропускали через колонку со 100 мл смолы. В отдельных случаях изготовленный раствор подкисляли или подщелачивали с помощью H_2SO_4 или NaOH для изучения влияния pH исходного раствора на эффективность процесса.

Для изучения влияния температуры на эффективность отделения L-пролина проводили процессы при температурах 5, 10, 15, 25, 30, 50, 60, 70° с использованием термостатированных колонок с рубашкой.

Для определения оптимальной скорости подачу раствора на колонку варьировали в диапазоне 0,2—1,5 объема раствора на один объем смолы в час.

Для расчетов эффективной емкости смол пропускание раствора продолжали до сравнения суммарного количества сопутствующих аминокислот в исходном и выходящем из колонки растворе, при этом раствор чистого L-пролина собирали отдельно. Очищенный от сопутствующих аминокислот раствор L-пролина обессоливали пропусканием через 10—15 мл смолы «КУ—2Х8» в H^+ -форме и 20—25 мл «АВ-17» в OH^- -форме. Полученный раствор упаривали досуха и кристаллизовали L-пролин из этилового спирта.

Раствор смеси аминокислот, собранный после «проскока» сопутствующих аминокислот, использовали для последующих опытов. Выход L-пролина с учетом количества, возвращенного обратно в цикл, составляет 96—98% от теоретического.

Далее смолы промывали дистиллированной водой до $\text{CB} < 1\%$ выходящего раствора и элюировали сопутствующие аминокислоты пропусканием 4—5 объемов 5% водного раствора аммиака. Из элюата смесь сопутствующих аминокислот выделяли ионообменным методом. Полученный раствор упаривали досуха и сушили при 50°. Выход сопутствующих аминокислот с учетом количества возвращенного в цикл составляет 85—90%.

С целью повторного использования смол в салицилальдегидной форме после элюции сопутствующих аминокислот смолы промывали 4—5 объемами дистиллированной воды, пропускали 2—2,5 объема 8—10% водно-спиртового раствора салицилового альдегида и промывали, как описано выше.

Смолы в 5-сульфосалицилальдегидной форме после элюции сопутствующих аминокислот промывали только дистиллированной водой (400—500 мл) до 7,5—8 и использовали повторно. Ощутимое уменьшение эффективной обменной емкости указанных смол в процессе 5—6-кратного использования не наблюдается.

Լ-ՊՐՈԼԻՆԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ԱՄԻՆՈԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻՑ

Ա. Ս. ՍԱԳԻԱՆ, Ս. Ռ. ՂԱԶՐԱՄՅԱՆ, Գ. Մ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ս. Մ. ԺԱՄՀԱՐՅԱՆ,
Կ. Ե. ԲԱՍԵՆՏՅԱՆ, Է. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ֆ. ՍԵԼԵՄՅԵՆՎ,
Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ և Է. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Մշակված է ամինոթթուների խառնուրդից Լ-պրոլինի անջատման փոքրածավալ թափոնային եղանակ, որը հիմնված է Լ-պրոլինին ուղեկցող առաջնային ամինոթթուների Շիֆի հիմքով կոմպլեքս առաջացնելու ունակության վրա՝ սալիցիլային և 5-սուլֆոսալիցիլային ալդեհիդների հետ, երկարժեք պղնձի իոնների հետ ЭДЭ—10П և АВ—17 անիոնափոխանակային խեցեղի մակերեսների վրա:

Եղանակը թույլ է տալիս մի փուլով, առանց որևէ թունավոր և կանցքորոգեն նյութ օգտագործելու, քիմիական քանակական ելքով Լ-պրոլինը անջատելու նրան ուղեկցող բոլոր ամինոթթուներին:

L-PROLINE ISOLATION FROM THE MIXTURE OF AMINO ACIDS

A. S. SAGHIYAN, S. R. GHANRMANIAN, G. Ts. HOVSEPIAN,
S. M. JAMHARIAN, K. Ye. BASSENTSIAN, E. M. HAKOPIAN, S. K. GRIGORIAN,
V. F. SELEMEN'YEV, E. Ye. GHAPANTSIAN and E. M. HOVHANISSIAN

An almost waste-free method of L-proline isolation from the mixture of amino acids has been developed. The method is based on the ability of amino acids with primary amino group (which accompany L-proline in the reaction mixture) to form stable complexes with Cu (II)-ion and salicylic or 5-sulfosalicylic aldehydes which are immobilized on EDE-10 or AV-17 anion exchange resins.

This method given an opportunity to isolate L-proline from the mixture of accompanying amino acids almost completely in one step without using toxic or cancerogeneous substances.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sander V. J., Hoppe Seyler's Z. — Physiol. Chem., 1967, Pd. 348, p. 852.
2. A. C. СССР № 639862, 1977.
3. Смирнов Н. Н., Волжский А. И., Константинов В. А. — Л., «Химия», 1984, с. 177.
4. Belokon' Yu. N., Tatarov V. I., Savel'eva T. F., Saporovskaja M. B., Belikov V. M. — Makromol. chem., 1986, N 167, p. 1065.

ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182.46+661.184

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОНОСТЕАРАТОВ ГЛИЦЕРИНА
В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ЭМУЛЬСИИ

Р. С. АРУТЮНЯН, Ф. А. САРКИСЯН, Г. Д. АКОПЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН,
Т. А. КОСТАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 I 1988

Изучены стабилизирующие свойства некоторых производных моностеаратов глицерина для эмульсий типа вода/масло. Показано, что эти свойства зависят от природы добавок и масляной фазы. Изученные моностеараты могут быть использованы в эмульсиях медицинского назначения и при полимеризации в обратных эмульсиях.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Эмульсии нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Важнейшим свойством эмульсий является их устойчивость, зависящая от природы стабилизатора-эмульгатора, водной и органической фаз, а также от их соотношения [1].

В данной работе изучена устойчивость эмульсий типа вода/масло, стабилизированных производными моностеарата глицерина (ПМГ), в зависимости от различных добавок (NaCl, сахар, алифатические спирты) и от природы масляной фазы. В качестве последних применялись толуол как модельное соединение, и подсолнечное масло, используемое с водным раствором сахара в пищевой промышленности.

Устойчивость эмульсий определена по сдвигу границы раздела фаз при комнатной температуре.

Как видно из данных таблицы, спирты значительно влияют на устойчивость эмульсии вода/толуол, стабилизированной 3-стеаратом ацетиляблочно-кислого глицерина (САГ). В ряду метанол-деканол она уменьшается, причем по сравнению с эмульсиями без спирта метанол и этанол повышают устойчивость, а остальные спирты — уменьшают её. Устойчивость эмульсии в основном зависит от межфазного натяжения и свойств адсорбционных слоев на каплях эмульсии. Чем меньше межфазное натяжение и чем лучше адсорбируются молекулы ПАВ на границе раздела фаз, тем стабильнее эмульсия [1]. Для САГ значения межфазного натяжения и адсорбции в присутствии спиртов приведены в работе [2]. Из них следует, что вышеприведенный вывод вполне приемлем и в случае наших исследований.

Влияние концентрации спиртов на устойчивость эмульсии изучалось только на примере метанола. Установлено, что с ростом концентрации метанола (от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) устойчивость системы увеличивается ($t_{1/2} = 80$ и 120 мин, соответственно, стабилизатор — САГ), однако выше 3 моль/л — уменьшается. Это, по-видимому, связано с увеличением взаиморастворимости фаз.

Сахар и NaCl также влияют на устойчивость эмульсии. С увеличением концентрации сахара она увеличивается, причем влияние сахара сильнее проявляется на устойчивости эмульсии вода/подсолнечное масло. Зависимость устойчивости эмульсии вода/толуол от [NaCl] проходит через максимум. Полученные данные по устойчивости эмульсии хорошо согласуются со значениями поверхностных характеристик системы толуол—вода [2, 3]. Устойчивость эмульсии увеличивается с уменьшением соотношения фаз вода—подсолнечное масло, что характерно для обратных эмульсий.

Таблица

Время полураспада эмульсий стабилизированных
3-стеаратом ацетил-яблочной кислоты и глицерина
[спирт] = $33 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соотношение фаз вода/масло = 1:1

Система	Добавки	$t_{1/2}$, мин
Вода/толуол	—	1
"	метанол	92
"	этанол	48
"	пропанол	2
"	бутанол	1
"	гексанол	50 сек
"	деканол	25 сек
"	сахар (1%)	34
"	сахар (2%)	48
"	сахар (10%)	55
"	NaCl (0,1%)	26
"	NaCl (0,5%)	34
"	NaCl (1%)	94
"	NaCl (2%)	78
"	NaCl (4%)	55
Вода/подсолнечное масло	—	5 сек
"	сахар (2%)	22
"	сахар (5%)	27
"	сахар (10%)	30
"	сахар (15%)	51
"	сахар (10%)	6
**	сахар (10%)	2 суток

* Соотношение фаз 2:1; ** соотношение фаз 1:2.

Ряд производных моностеаратов глицерина, а именно, 3-моностеараты формиллимонно-кислого, диацетилвинно-кислого и N-ацетил-DL-аспаргиновокислого глицеринов использованы в качестве эмульгаторов для изготовления эмульсии облепихового масла взамен твина-20. Эмульсии при применении ПМГ значительно стабильны—время расслоения составляет 1,5 года вместо 4 суток при использовании твина-20. Эти эмульсии с успехом применены в гидрофильном

слож бифильных медицинских пленок, причем пленки с их содержанием более равномерны и эластичны.

ПМГ нами применены в качестве эмульгаторов при полимеризации акриламида в обратных эмульсиях. Показано, что при использовании 3-моностеаратов формиллимонно- и малеиново-кислых глицеринов (соотношение фаз вода—бензол=1:4, температура 45°, инициатор—динитрил азонизомасляной кислоты) исходная эмульсия устойчива в течение 3—4 ч; во время полимеризации её качества не ухудшаются, при 100% конверсии полученный полиакриламид хорошо растворим в воде и имеет молекулярную массу выше 10⁶, что представляет несомненный практический интерес.

ՍՏԵԱՐԻՆԱԹՎԻ ՄՈՆՈԳԼԻԵՐԻԴԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՍԱՆՑՍԱԼՆԵՐԸ
ՈՐՊԵՍ ԷՄՈՒԼՍԻԱՅԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Յ. Ա. ՍԱՐԴՍՅԱՆ, Հ. Դ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ,
Բ. Հ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջր/յուղ ախպի էմուլսիաների համար ստեարինաթթվի մոնոգլիցերիդի մի քանի ածանցյալների (ՄՄԱ) կայունացնող հատկությունը: Յուրյ է տրված, որ դա կախված է հալելանյութերի և յուղային ֆազի բնույթից: ՄՄԱ-ի կիրառմամբ կարելի է ստանալ բժշկական նշանակության կայուն էմուլսիաներ: ՄՄԱ-ով կայունացված էմուլսիաներում ակրիլամիդի պոլիմերացման ժամանակ ստացված է բարձրամոլեկուլային և ջրում լավ լուծվող պոլիակրիլամիդ:

SOME DERIVATIVES OF MONOGLYCERIDE OF STEARIC ACID
AS DETERGENTS FOR EMULSIONS

R. S. HAROUTYUNIAN, P. A. SARGSIAN, H. D. HAKOPIAN,
S. M. GABRIELIAN, T. H. KOSTANIAN and N. M. BEYLERIAN

Stabilizing properties of some derivatives of glycerol monostearate (GM) concerning to water/oil emulsions have been studied. It has been shown that they depend on the nature of the additions and the oil phase. The obtained stabile emulsions may be used in medicine as well as in emulsion polymerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмульсии/под ред. Ф. Шермана. Л., Химия, 1972, с. 439.
2. Арутюнян Р. С., Костанян Т. А., Магакян Р. Г., Габриелян С. М., Кочеткова А. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 603.
3. Арутюнян Р. С., Миңсян С. Г., Костанян Т. А., Габриелян С. М., Аветисян А. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 82.

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА—ТРЕТИЧНЫЙ АМИН, ОТ СТРОЕНИЯ АМИНА

Г. С. СИМОНЯН, Э. Г. КАРАМЯН, Р. С. АРУТЮНЯН,
Р. Л. ВАРДАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Горисское отделение Армянского филиала ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ»

Поступило 5 VI 1991

Исследованы кинетические закономерности полимеризации акрилонитрила (АН) в растворе диметилформамида (ДМФ) при $T\ 313\text{K}$, инициированной системой пероксид бензоила (ПБ)—триэтил- (ТЭА), диэтилбутил- (ДЭБА), диэтилгексил- (ДЭГА) и диэтилоктиламина (ДЭОА). Показано, что указанные амины влияют на скорости полимеризации и инициирования, причем с удлинением алкильного радикала в молекуле амина увеличиваются скорость и более существенно эффективность инициирования. Найдена корреляция между логарифмом эффективности инициирования и потенциалом ионизации амина.

Определен коэффициент передачи цепи через указанные амины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Ранее было изучено влияние третичных аминоспиртов на скорость полимеризации АН в растворе ДМФ, инициированной ПБ [1]. Было установлено, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина эффективность инициирования (F) увеличивается. Интересно было изучить влияние длины алкильного радикала в молекуле амина на кинетические закономерности полимеризации АН в ДМФ. С этой целью в данной работе в паре с ПБ исследованы четыре третичных амина—ТЭА, ДЭБА, ДЭГА и ДЭОА.

АН, ПБ, ДМФ и азоизобутиронитрил (АИБН) очищали по известным методикам [2]. Амины очищали согласно [3]. Критерием чистоты аминов служило отсутствие пиков посторонних веществ при анализе методом ГЖХ («ЛХМ-80», колонки $2\text{ м} \times 4\text{ мм}$, инертон «Super 5% OV-17», температуры колонки, детектора и испарителя соответственно 323—393, 363—423 и 393—443) различных образцов исследованных аминов.

Полимеризацию проводили в растворе ДМФ при 313 K , когда можно пренебречь скоростью термического разложения ПБ. Скорость полимеризации определяли dilatометрически, скорость инициирования—методом ингибиторов в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида.

Концентрация АН варьировалась в интервале $1,5 \div 6,0\text{ M}$ (в этих условиях соблюдается гомогенность системы).

Средняя молекулярная масса ($\bar{M}$) полиакрилонитрила определялась вискозиметрически в ДМФ при 298 K по формуле $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} [\bar{M}]^{0,75}$ [4].

Ввиду того, что макрокинетические закономерности, полученные относительно четырех примененных нами аминов, идентичны, ниже приводятся только данные, относящиеся к иницирующей системе ПБ—ДЭОА. В условиях стационарности скорость процесса описывается уравнением

$$W_{им} = K_{ф} [ПГ]^{0.5} [Амин]^{0.5} [АН]. \quad (1)$$

Отсюда следует, что иницирование протекает по бимолекулярному механизму и описывается уравнением второго порядка, что подтвердилось экспериментально. Скорость иницирования не зависит от концентрации АН и описывается уравнением второго порядка:

$$W_{ин} = K_{ин} [ПБ] [Амин]. \quad (2)$$

Значения $K_{ин}$ в зависимости от природы амина приведены в таблице, из которой следует, что с удлинением алькольного радикала в молекуле амина скорость иницирования увеличивается.

Таблица

Амин	ТЭА	ДЭБА	ДЭГА	ДЭОА
$10^4 \cdot K_{ф} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	3.7	4.2	3.9	4.1
$10^3 \cdot K_{ин} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	2.2	3.1	3.5	3.75
$F \%$	0.9	2.7	3.1	3.15
$10^4 \cdot K_{расп} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	12.2	5.7	5.6	5.4
$I, \text{ э. в.} \%$	7.5 [8]	6.76	6.54	6.35

Ввиду того, что $K_{ин} = 2FK_{расп}$ (3), возникает необходимость определения F и $K_{расп}$ в отдельности.

Для определения F системы пероксид—амин нами использован метод, предложенный в работе [5]. В основе метода лежит принцип полимеризации «не доходящей до конца», предложенный Тобольским. При определенном соотношении $[ПБ]/[Амин]$ наблюдается некое «запределывание» полимеризации. Предельное значение конверсии (M) зависит от $[Амин]/[ПБ]$ [5—7].

Из работы [5] следует:

$$\frac{[M]_{\infty}}{[M]} = \left[\frac{\left(\frac{[A]}{2[ПБ]} \right)^{0.5} + 1}{\left(\frac{[A]}{2[ПБ]} \right)^{0.5} - 1} \right] K_p / K_{об}^{0.5} (F/2K_{расп})^{0.5} \quad (4)$$

При совместном решении (3) и (4) можно рассчитать F и $K_{расп}$ [5]. Из приведенных в таблице данных следует, что использованные нами амины по эффективности иницирования располагаются в ряд:

$$\text{ДЭОА} > \text{ДЭГА} > \text{ДЭБА} > \text{ТЭА}.$$

В работе [1] была установлена корреляция между логарифмом эффективности иницирования системой ПБ—третичные аминокиспирты и потенциалом ионизации амина. В литературе отсутствуют данные

по значению потенциалов ионизации для ДЭБА, ДЭГА и ДЭОА. Исходя из известных значений $J_{\text{эв}}$ ТЭА и некоторых соединений [8], и после оценки влияния на них каждой алкильной группы нами определены значения $J_{\text{эв}}$ для ДЭБА, ДЭГА и ДЭОА (табл.), в допущении, что они изолированные молекулы.

Как видим, удлинение алкильного радикала в молекуле амина приводит к снижению $J_{\text{эв}}$. Расчеты показывают, что для этих аминов также существует корреляция между логарифмом эффективности иницирования и потенциалом ионизации. Результаты, изложенные в данной работе, недостаточны для обсуждения причин зависимости F от длины алкильного радикала.

Следует отметить, что с удлинением алкильного радикала в молекуле амина $K_{\text{расп.}}$ уменьшается (табл.).

Так как $K_{\text{расп.}}$ складывается из энергетического и энтропического факторов, то можно предположить, что с удлинением алкильного радикала в молекуле амина уменьшение предэкспонента имеет более существенное влияние, чем энергия активации процесса. В дальнейшем после исследования температурной зависимости $K_{\text{расп.}}$ данное предположение может быть проверено.

При применении системы амин—пероксид в качестве инициатора полимеризации возможно дополнительное влияние продуктов окисления аминов на все элементарные акты. Естественно, что это обстоятельство осложнит выяснение механизма действия аминов, поэтому целесообразнее изучить влияние аминов в отсутствие пероксида. В этой связи применение АИБН в качестве инициатора упростит решение вопроса о роли амина в различных актах полимеризации из-за отсутствия непосредственного взаимодействия между аминами и АИБН [1, 9, 10], кроме того, передачей цепи АИБН можно пренебречь [11].

Изучение влияния указанных аминов на скорость полимеризации АН, иницированной АИБН, показало, что они практически не влияют на неё. Значение коэффициента передачи цепи через амин порядка $3,75 \cdot 10^{-2}$. Следует отметить, что средняя молекулярная масса образцов полиакрилонитрила, полученных нами в присутствии указанных иницирующих систем (амин—ПВ), порядка $10^4 \div 10^5$, что значительно меньше, чем в отсутствие аминов. По-видимому, причиной этого являются высокая скорость иницирования и передача цепи на амины. Полиакрилонитрил с такой молекулярной массой применяется в производстве искусственных волокон [12].

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕԶՍԻԴ—ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՆՎԱՍՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻՑ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Է. Գ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում 313K ջերմաստիճանում ուսումնասիրված են բենզոնի պերօքսիդ-տրիէթիլ-, դիէթիլբուտիլ-, դիէթիլհեքսիլ- և

դիէթիլօկտիլամին համակարգերով հարուցված ակրիլոնիտրիլի պոլիմերման կինետիկական օրինաչափությունները: Յույց է տրված, որ ամինները ազդում են պոլիմերման ընդհանուր ու շղթայի հարուցման տարրական ակտի արագությունների վրա:

$$W_{i.p.} = K_{i.p.} [R^{\bullet}] [Amin]$$

$$W_{t.p.} = K_{t.p.} [R^{\bullet}] \cdot [Amin] \cdot [AN]$$

Հաստատված է, որ ամինի մոլեկուլում ալիլի արդիկալի երկարացմամբ հարուցման արագությունը մեծանում է: Գտնված է կորրելացիա հարուցման էֆեկտիվության լոգարիթմի և ամինի իոնիզացման պոտենցիալի միջև:

Արդված են նշված ամիններով շղթայի փոխանցման գործակիցները:

DEPENDENCE OF KINETIC REGULARITIES OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE—TETRARY AMINE ON STRUCTURE OF AMINES

G. S. SIMONIAN, E. O. KARAMIAN, R. S. HAKOUBYANIAN,
R. L. VARDANIAN and N. M. BEYLERIAN

Kinetic regularities of acrylonitrile (AN) polymerization in DMF solutions at 313K initiated by systems benzoyl peroxide—triethyl-, diethylbutyl-, diethylhexyl- and diethyloctylamines have been studied.

It has been shown that above mentioned amines influence on the over-all rate of polymerization as well as on the elementary act's rate of chain initiation in the following way

$$W = K_{ic} [PB] [Amin]$$

$$W_{pm} = K_{et} [PB]^{0.5} [Amin]^{0.5} [AN].$$

It has been established that with the increase alkyl radical length R_1 the chain initiation rate increases. A correlation between the logarithm of initiation efficiency and the ionization potential of amines has been found. Chain transfer coefficients of the studied amines have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Симонян Г. С.— Кинетика, полимеризации акрилонитрила в растворе, иницированной окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила—аминоспирты. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1988.
2. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М.— Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
3. Александров А. Л., Кирсанов Л. Д.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1930, № 11, с. 2469.
4. Опуш П. F — J. Polymer. Sci., 1956, v. 22, № 10, p. 13.
5. Бейлерян Н. М.— Системы амин—перекись как источник свободных радикалов в своеобраз. инициат. радикал. полимеризация. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
6. Tobolsky A. — J. Am. Chem. Sci., 1958, v. 80, p. 5927.
7. O'Driscoll K. F., Smidt J. F. — J. Polymer. Sci., 1960, v. 45, p. 189.

8. Справочник химика—Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 329
9. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К.—Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 3, с. 72.
10. Meltzer Th., Tobolsky A.—J. Am. Chem. Sci., 1954, v. 76, № 20, p. 5178.
11. Pihles L. H.—J. Polymer Sci., 1965, A1, т. 3, № 2, p. 353.
12. Зильберман Е. Н.—Усп. хим., 1986, т. 55, № 1, с. 62.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4 стр. 284—286 (1992 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.128+546.55

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ПРОЛИНАТА КОБАЛЬТА В ВОДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, К. Р. ГРИГОРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН,
Е. Я. ВАРДАНЫАН и Ш. А. МАРКАРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 30 X 1990

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК) под влиянием хелатного комплекса пролина кобальта (П) в водной среде в интервале температур 45—60°.

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе «Tesla BS-497» (100 МГц) в D_2O . В качестве внутреннего стандарта использован трет-бутиловый спирт. Исследование спектров пролина показало, что в присутствии КОН ($\text{pH} \approx 10$) добавление солей Co^{2+} приводит к значительному уширению сигналов протонов, находящихся рядом с атомом азота.

Наблюдения свидетельствуют о том, что в щелочной среде устанавливается цвиттер-ионное состояние и ион металла может координироваться не только с атомом кислорода карбоксильной группы (электростатическое взаимодействие), но и с атомом азота.

Именно координация с атомом азота с участием неподеленной пары электронов ответственна за парамагнитное уширение линий сигналов. В работе [1] на основании моделей Драйдинга показано, что ряд парамагнитных ионов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) с пролином и оксипролином образуют комплексы с жесткой структурой, в которых можно рассчитать расстояние (r) между водородами пролина и ионом металла. Найденные из анализа ширины линий ЯМР ^1H сигналов этих комплексов значения r находятся в соответствии с предложенной структурой комплекса состава 1:1. Следует отметить, что возможно также образование комплекса состава 1:2. Однако кинетические исследования (метод йодометрии) распада ГПК в присутствии комплекса пролината кобальта показывают, что каталитическую активность проявляет комплекс состава 1:1. Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада ГПК под действием хелатных комплексов глицина, аланина, лизина с ионами металлов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [2—4]. С целью обобщения результатов проведено детальное

исследование каталитического распада ГПК под влиянием пролинов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Показано, что аминокислота—пролин и ион металла— Co (II) в отдельности, а также совместно на распад гидропероксида практически не влияют. Эти данные согласуются с данными работ [2—4]. В присутствии щелочи комплекс пролината кобальта действует как гомогенный катализатор. После полного распада пероксида добавленные новые порции ГПК распадаются с одной и той же скоростью.

Таблица 1

Влияние различных солей кобальта (а) и КОН (б) на распад гидропероксида.

$t = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[\text{Про}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,3 \text{ моль/л}$.

$[\text{CoCl}_2]_0 = [\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = 10^{-3} \text{ моль/л}$

а				б			
$[\text{CoCl}_2]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$		$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = 10^{-3} \text{ моль/л}$		$[\text{KOH}]_0 = 0,3 \text{ моль/л}$		$[\text{KOH}]_0 = 0 \text{ моль/л}$	
$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$
0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,0120	10	0,0110	10	0,0110	10	0,0020
20	0,0160	20	0,0168	20	0,0168	20	0,0040
30	0,0220	30	0,0230	30	0,0230	40	0,0050
40	0,0250	40	0,0240	40	0,0240	60	0,0050
50	0,0290	50	0,0294	50	0,0294	90	0,0048
70	0,0310	70	0,0304	70	0,0304	120	0,0050
60	0,0300	90	0,0314	90	0,0314	—	—

Изменение типа аниона солей практически не оказывает влияния на скорость каталитического распада ГПК (табл. 1 а). В отсутствие КОН реакция не протекает (табл. 1, б). Однако скорость распада гидропероксида зависит от катиона-комплексобразователя. Существует линейная зависимость между скоростью каталитического распада гидропероксида и нормальными редокс-потенциалами металлов ($\pi_{\text{Ni}^{2+}} = +6,8$; $\pi_{\text{Co}^{2+}} = +2,8$; $\pi_{\text{Cu}^{2+}} = -3,4$), указывающая на то, что с увеличением редокс-потенциала металлов увеличивается активность образовавшегося комплекса металла с АК (аминокислотой):

$$W_{\text{Cu}^{2+}} > W_{\text{Co}^{2+}} > W_{\text{Ni}^{2+}}.$$

Замедляющее действие кислорода воздуха и ингибитора пероксидных радикалов ($\text{RNO}\cdot$) свидетельствует о том, что наряду с радикальным распадом ГПК происходит также распад по радикально-цепному механизму (табл. 2).

Сравнительный расход гидропероксида в атмосфере гелия в отсутствие и присутствии $\text{RNO}^{\cdot}$ и на воздухе в отсутствие и присутствии $\text{RNO}^{\cdot}$.
 $t = 6^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0.04 \text{ моль/л}$, $[\text{Про}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0.3 \text{ моль/л}$, $[\text{CoAc}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$

На воздухе				В атмосфере He			
$[\text{RNO}^{\cdot}]_0 = 0 \text{ моль/л}$		$[\text{RNO}^{\cdot}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$		$[\text{RNO}^{\cdot}]_0 = 0 \text{ моль/л}$		$[\text{RNO}^{\cdot}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	
$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$
10	0.0110	10	6.6*02	10	0.0222	10	0.0620
20	0.0163	20	5.0046	20	0.0281	20	0.0934
30	0.0230	30	0.0051	30	0.0321	30	0.0140
40	0.0240	40	0.0140	40	0.0340	40	0.0191
50	0.0294	50	0.0160	50	0.0346	50	0.0230
70	0.0304	70	0.0180	60	0.0350	60	0.0200

Определен кинетический закон скорости распада гидропероксида под действием пролината кобальта (II) как на воздухе, так и в атмосфере гелия, выражающийся уравнением:

$$W_0 = - \frac{d\text{ROOH}}{dt} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Про}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0,$$

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Про}]_0$.

Рассчитаны $K_{\text{эфф}}$ и их температурные зависимости, удовлетворяющие уравнению Аррениуса (энергия активации в Дж/моль):

$$K_{\text{эфф}} = (6,58 \pm 0,04) \cdot 10^9 \exp[-(9200 \pm 500/RT)], \text{ мин}^{-1} \\ (\text{на воздухе})$$

$$K_{\text{эфф}} = (6,11 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \exp[-(73000 \pm 500/RT)], \text{ мин}^{-1} \\ (\text{в атмосфере He}).$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Natusch D. F. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 5, p. 1688.
2. Чшмаритян Дж. Г., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 356.
3. Григорян С. К., Чшмаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
4. Григорян С. К., Григорян К. Р. — Уч. зап., ЕГУ, 1990, № 1, с. 74.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НУКЛЕОФИЛАМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С 4-ФЕНИЛ-3-АЗАБУТЕН-3-ИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

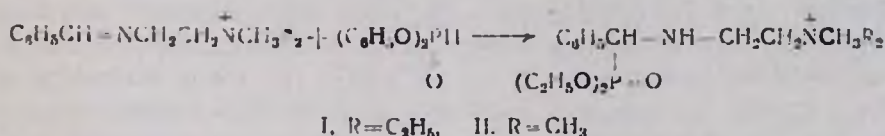
Армянский институт прикладной химии, Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 II 1992

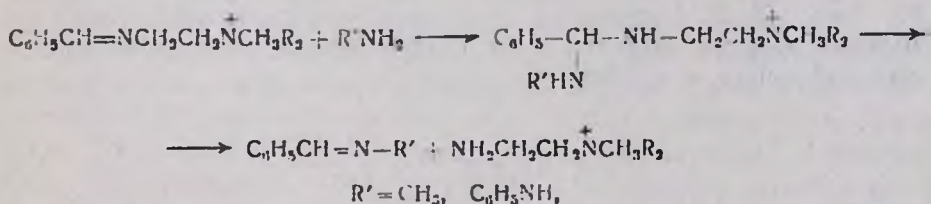
Ранее нами был разработан метод синтеза и изучены некоторые превращения N,N,N-диэтилметил- (I) и N,N,N-триметил-(4-фенил-3-азабутен-3-ил)аммониййодидов (II) [1, 2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие солей I и II с некоторыми нуклеофилами.

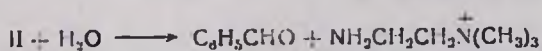
Исследования показали, что соли I и II гладко реагируют при нагревании с диэтилфосфитом с образованием продуктов присоединения по C=N связи с выходами 82 и 79%, соответственно.



По той же связи реагируют также соединения I и II с азотными нуклеофилами—метиламином и фенилгидразином с той разницей, что продукты присоединения разрываются по C—N связи с образованием метилимина или фенилгидразона бензальдегида и N,N,N-диэтилметил- или N,N,N-триметил-β-этиламмониййодидов, соответственно.



Осуществлено также взаимодействие соединения II с водой, приводящее, как и следовало ожидать, к бензальдегиду.



Экспериментальная часть

Взаимодействие соли I с диэтилфосфитом. К 17,3 г соединения I прикапывали 13,8 г диэтилфосфита. После нагревания реакционной массы в течение 2 ч промывали абс. эфиром, затем ацетоном. По-

лучено 19,9 г (82%) белых кристаллов с т. пл. 123—124°. Найде-
но, %: J 26,85; P 6,32. $C_{18}H_{34}JN_2O_3P$. Вычислено, %: J 26,23; P 6,40.

Взаимодействие соли II с диэтилфосфитом. Аналогично предыду-
щему из 15,9 г соединения II и 13,8 г диэтилфосфита получено
18,1 г (79,3%) белых кристаллов, с т. пл. 210—211°. Найдено, %:
J 28,26; P 6,91. $C_{16}H_{30}JN_2O_3P$. Вычислено, %: J 27,85; P 6,79.

Взаимодействие соли I с метиламином. Через смесь 17,3 г соеди-
нения I в 25 мл бензола в течение 4 ч пропускали ток сухого метил-
амина, декантировали бензольный раствор, бензол отгоняли. Полу-
чили 5,9 г (99,1%) метилимина бензальдегида, т. кип. 40°/4 мм;
 n_D^{20} 1,5500 [1, 3]. Из остатка выделили 13 г (100%) N,N,N-диэтил-
метил-2-аминоэтиламмонийиодида в виде некристаллизующегося мас-
ла [2].

Взаимодействие соли II с метиламином. Через 83 г соединения
II в 50 мл бензола в течение 10 ч при 60° пропускали ток сухого
метиламина. После фильтрования получили 5,6 г (93,6%) гидроско-
пичных кристаллов N,N,N-триметил-2-аминоэтиламмонийиодида, т. пл.
58° [2]. Отгонкой бензола из фильтрата получили 28,8 г (93%) ме-
тилимина бензальдегида, т. кип. 40°/4 мм; n_D^{20} 1,5500 [1, 2].

Взаимодействие соли II с фенилгидразином. Смесь 75 г соедине-
ния II, 64,8 г фенилгидразина и 200 мл эфира оставили на 6 дней.
Эфирный слой декантировали, остаток неоднократно промывали
эфиром до обесцвечивания. Получили 52 г (98%) N, N,N-триметил-
2-аминоэтиламмонийиодида, т. пл. 58° [2]. Из эфирного экстракта
после отгонки растворителя выделили 45 г (100%) желтых кристал-
лов бензальфенилгидразона, т. пл. 156° [4]. Проба смешения с за-
ведомо известным образцом не дает депрессии температуры плавлe-
ния.

Взаимодействие соединения II с водой. Смесь 9 г соединения II,
100 мл воды и 2 мл 36% соляной кислоты нагревали при 90° 10 ч.
Воду отгоняли, отгон экстрагировали эфиром. После отгонки раст-
ворителя получили 2,2 г (83%) бензальдегида, т. кип. 56°/12 мм;
 n_D^{20} 1,5456 [5, 6]. Оставшееся после отгонки воды масло дважды про-
мывали эфиром, получили 5,1 г (84%) N,N,N-триметил-2-аминоэтил-
аммонийиодида, т. пл. 59° [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОРХ, 1989, т. 25, вып. 4, с. 749.
2. Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Бабаян М. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 3—4, с. 190.
3. Apovers K. V., Oitens B. — Ber., 1924, Bd 57, № 3, s. 446.
4. Справочник химика. М., Химия, 1964, т. 2, с. 470.
5. Справочник химика. М., Химия, 1964, т. 2, с. 471.
6. Справочник химика. М., Химия, 1964, т. 4, с. 874.

ИК СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ ПРОПИН-2-ИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. С. КУРТИКЯН, А. В. ГАСПАРЯН, С. А. ОВСЕПЯН,
Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА НПО «ИРЕА»

Поступило 28 VI 1990

Известно, что фосфорильная группа является хорошим акцептором протонов, а терминальные ацетилены, являющиеся СН-кислотами, способны быть их донорами [1]. Таким образом, возможна реализация межмолекулярной водородной связи между соединениями, содержащими терминальный ацетилен, и соединениями с фосфорильной группой. Такая связь действительно была обнаружена в [2] между ацетиленом и $O=P[N(CH_3)_2]_3$. В то же время мы располагали синтезированным нами соединением—пропин-2-иловым эфиром диэтилфосфиновой кислоты $(C_2H_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$ [3], содержащим в одной молекуле обе эти группы. Поэтому можно было предположить, что оно находится в водородно-связанной самоассоциированной форме.

Настоящая работа посвящена исследованию такой возможности методом ИК спектроскопии, информативность которого в области изучения водородной связи хорошо известна. Измерения велись на спектрофотометре «UR-20» в термостатируемых кюветах разной толщины в температурном диапазоне 20—70° с применением в качестве растворителя тщательно обезвоженного CCl_4 .

ИК спектр I, снятый в виде раздавленной капли, в области $\nu(\equiv C-H)$ обнаруживает две полосы поглощения в области 3210 и 3315 cm^{-1} (рис. а). Такую картину можно было бы ожидать, если предположить, что концевая ацетиленовая группа вступает в водородную связь с какой-либо протоно-акцепторной группой молекулы, и существует равновесие между свободной и ассоциированной формами. Из концентрационной зависимости ИК спектров в растворе CCl_4 при $c \cdot d = const.$ (c —концентрация, d —толщина кюветы) видно (рис. б-г), что в ходе разбавления наблюдается рост интенсивности относительно узкой высокочастотной полосы и понижение интенсивности обладающей значительной полушириной полосы в области меньших частот.

Полученные данные являются свидетельством реализации межмолекулярной водородной связи между молекулами I с участием терминальной ацетиленовой группы. При этом первую из перечисленных полос следует отнести к свободной ацетиленовой группе, а вторую—к водородно-связанной. Интересно, что в процессе разрыва водородной связи в высокочастотную область примерно на 12 cm^{-1} смещается и валентное колебание тройной связи $\nu(C\equiv C)$ (рис. а-г).

Этот факт, однако, не может быть целиком отнесен к росту силового коэффициента тройной связи в свободной форме, поскольку в водородно-связанной форме, очевидно, происходит растяжение связи $C-H$ и уменьшение кинематического взаимодействия между соседними $C\equiv C$ и $C-H$ связями, что также должно вести к понижению частоты $\nu(C\equiv C)$. Последний эффект, однако, вследствие малой массы протона, должен быть небольшим.

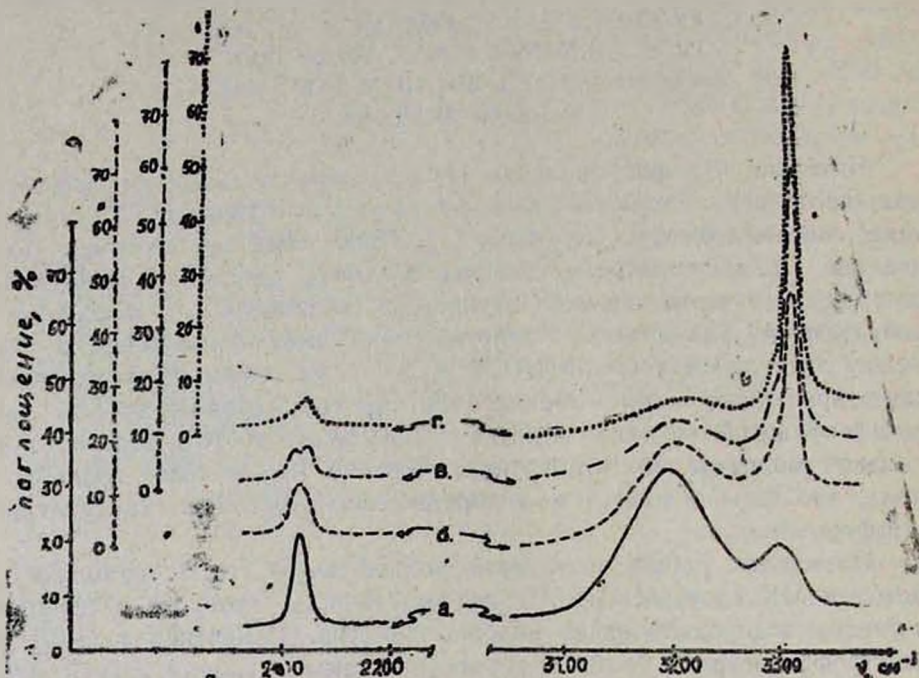


Рис. ИК спектры соединения I в области $\nu(C\equiv C)$ и $\nu(C\equiv C-H)$: а — в виде раздавленной капли, б — в растворе CCl_4 ; с = 0,66 моль/л, d = 0,03 мм, в — $C=0,153$ моль/л, d = 0,125 мм, г — $C=0,043$ моль/л, d = 0,412 мм.

Из рис. б-г также видно, что интенсивность полосы $\nu(C\equiv C)$ в свободной форме заметно уступает интенсивности того же колебания в водородно-связанной форме. Такое поведение коэффициента экстинкции колебания $\nu(C\equiv C)$ свидетельствует о том, что вступление концевой протона ацетилена в водородную связь приводит к большей поляризации связи $C\equiv C$ и росту ее дипольного момента.

Как показала концентрационная зависимость ИК спектров, в качестве протон-акцепторной группы при образовании межмолекулярной водородной связи выступает фосфорильная группа. Об этом свидетельствует поведение полосы $\nu(P=O)$, которая в чистом I располагается при 1194 см^{-1} , а в разбавленном растворе смещается до 1206 см^{-1} .

Величина смещения $\Delta\nu(C\equiv C-H)$ при образовании водородной связи в нашем случае равна 105 см^{-1} , тогда как в отмеченной выше работе [2] она достигает 131 см^{-1} . На первый взгляд такая разница могла бы служить свидетельством большей основности фосфорильной группы в исследованном нами соединении по сравнению с

$O=P[N(CH_3)_2]_3$. Тем не менее приводимые в работе [1] данные говорят о том, что такие выводы надо делать с большой осторожностью при неизменном доноре и в пределах ряда родственных соединений.

Следует отметить, что в ИК спектрах разбавленных растворов соединения I мономерная полоса $\nu(=C-N)$ имеет со стороны низких частот явно выраженное плечо. Появление этой полосы могло быть обусловлено водородно-связанной СН-группой другого типа, например, с π -электронным облаком тройной связи, либо внутримолекулярной водородной связью с той же фосфорильной группой. Однако в обоих случаях надо было ожидать понижения интенсивности этой полосы с ростом температуры, чего не было замечено при самых тщательных измерениях. Следует поэтому предположить, что эта полоса имеет Ферми-резонансную природу, как это отмечено в литературе для ряда соединений с терминальным ацетиленом [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 283, 308, 87.
2. Иогансен А. В. — Интенсивности инфракрасных спектров и водородные связи. Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук. М., МГУ, 1969.
3. Овсепян С. А., Гюламирян Ш. Г., Хачатрян Р. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1989, т. 59, № 2, с. 480.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 291—294 (1992 г.)

УДК 547/826.1+783+57+466.3.318

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1991

Известно, что производные никотиновой кислоты обладают ценными биологическими и фармакологическими свойствами [1, 2].

Данная работа является продолжением исследований по разработке методов синтеза новых неконденсированных бигетероциклических систем—производных никотиновой кислоты.

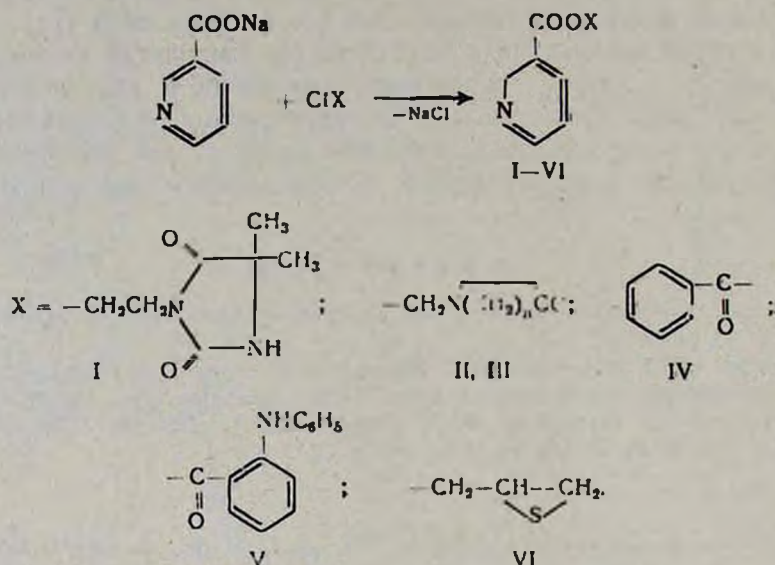
Взаимодействием эквивалентных количеств 3-[2'-хлорэтил]-5,5-диметилгидантоина [3], N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама с натриевой солью никотиновой кислоты в среде спирта при нагревании получены эфиры 5,5-диметилгидантоино-3-N-этил-, 1-[2'-оксопирролидинометил]- и 1-[N-метилкапролактил]-никотиновых кислот (I—III).

Изучено также взаимодействие натриевой соли никотиновой кислоты с хлористым бензоилом и хлорангидридом N-фенилантрапиновой кислоты в среде апротонного растворителя. Показано, что

взаимодействие эквимольных количеств компонентов при нагревании приводит соответственно к ангидридам никотиновой и бензойной (IV) или N-фенилантраниловой кислот (V).

Взаимодействием калиевой соли никотиновой кислоты с теоэпи-хлоргидрином в абсолютном диметилформамиде получен тноглицидиловый эфир никотиновой кислоты (VI), который был охарактеризован через гидрохлорид VII.

Строение полученных веществ установлено данными физико-химического анализа.



Биологическими исследованиями соединений II и III обнаружена антивирусная активность, граничащая с токсическим воздействием на клетки в отношении вируса герпеса простого.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектро스코пах «ИКС-14» и «ИКС-22» в тонком слое в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре „Hitachi Perkin-Elmer R-20B“ с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведена на пластинках „Sullfol UV-254“, проявитель—пары йода.

3-[2'-Хлорэтил]-5,5-диметилгидантоин был получен нами ранее [3]. N-Хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактам получены по известному методу [4].

Эфир 5,5-диметилгидантоино-3-N-этилникотиновой кислоты (I). 0,02 моля натревой соли никотиновой кислоты, растворенной в 50 мл абс. этанола, нагревают 20 мин, затем при комнатной температуре добавляют спиртовый раствор 0,02 моля 3-N-[2'-хлорэтил]-5,5-диметилгидантоина. Смесь нагревают 5 ч. После удаления осадка и растворителя остаток перегоняют под вакуумом, т. кип. 162—165°/4 мм, R_f 0,44 (гексан-хлороформ-1,4-диоксан, 7:5:6). ИК спектр,

ν , см^{-1} : 1730—1770 (гидантоиновое кольцо); 1595 (Ag); 3320 ($>\text{NH}$). ПМР спектр (в ацетоне- d_6), δ , м. д.: 0,98 с (6H, CH_3); 3,33 м (4H, $>\text{N}/\text{CH}_2/\text{N}<$); 8,5—8,9 (4H, пиричин. кольцо).

Эфир 1-[N-2'-оксопирролидинометил/]никотиновой кислоты (II). К 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 30 мл метанола, при комнатной температуре по каплям добавляют 0,02 моля N-хлорметилпирролидона. Смесь нагревают 2 ч на водяной бане. После удаления осадка и растворителя к остатку добавляют абс. эфир. Выпадают светлые кристаллы соединения II (табл.), R_f 0,42 (четырехлористый углерод-этанол, 5:2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1775 ($\text{C}=\text{O}$ лактам); 1595 (Ag); 1725 ($\text{C}=\text{O}$ слож. эфир). ПМР спектр (в ацетоне- d_6), δ , м. д.: 1,7 м (2H, CH_2-CO); 2,5 м (2H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$); 2,9 м (2H, $>\text{N}-\text{CH}_2-$); 8,9—8,5 м (4H, пиридин. кольцо).

Эфир 1-[N-метилкапролактил]никотиновой кислоты (III). Опыт проведен аналогично вышеописанному. Получено белое кристаллическое вещество III (табл.), R_f 0,41 (четырехлористый углерод-этанол, 5:2).

Смешанный ангидрид никотиновой и бензойной кислоты (IV). К раствору 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты в 50 мл абс. диметилформамида медленно добавляют 0,025 моля хлористого бензоила. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 5—6 ч. После удаления осадка (NaCl) и растворителя к остатку добавляют эфир. Осаждаются белые кристаллы соединения IV, которые несколько раз промывают холодной водой (растворяется натриевая соль никотиновой кислоты), затем эфиром. Получают белые кристаллы соединения IV (табл.) R_f 0,51 (гексан-хлороформ-1,4-диоксан, 7:5:6). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (Ag); 1720 ($\text{C}=\text{O}$ слож. эфир). ПМР спектр (в ацетоне- d_6), δ , м. д.: 8,2—8,4 м (4H, пиридиновое кольцо); 7,4—7,6 м (5H, Ag).

Смешанный ангидрид никотиновой и N-фенилантраниловой кислоты (V). К 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 25 мл абс. диметилформамида, по каплям добавляют 0,02 моля хлорангидрида N-фенилантраниловой кислоты, растворенного в 25 мл абс. диметилформамида. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 8—10 ч. После удаления осадка и растворителя остаток промывают теплым абс. этанолом. Соединение V осаждается в виде светло-коричневых кристаллов (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (Ag); 1630 ($\text{C}=\text{N}$); 1735 ($\text{C}=\text{O}$ слож. эфир). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,5 с (H, $>\text{NH}$); 7,6—7,4 (5H, Ag); 8,2—8,4 м (4H, 2Ag).

Тиоглицидиловый эфир никотиновой кислоты (VI). К 0,02 моля калиевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 30 мл абс. диметилформамида, добавляют 0,02 моля тиоэпихлоргидрина. Смесь нагревают на водяной бане 5 ч. После удаления осадка и растворителя остаток растворяют в абс. метаноле. Осаждаются светло-коричневые кристаллы VI, которые несколько раз промывают водой, затем метанолом и эфиром (табл.). R_f 0,47 (CCl_4 —этанол 5:7). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (пиридиновое кольцо); 1730 ($\text{C}=\text{O}$ слож.

эфир); 3080 ($=C-H$ в пиридине); 920, 860 (эпоксидное кольцо).
 ПМР спектр, δ , м. д.: 1,8—2,9 м ($3H$, $\text{CH}-\text{CH}_2$) 3,5-4,0 м ($2H$, OCH_2); 7,5—9,2 м ($4H$, пиридиновое кольцо).

Таблица

Выходы и данные элементного анализа соединений I—VI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	57,5	210—212	$C_{13}H_{16}N_2O_4$	56,31	5,41	15,16	55,93	5,17	14,89
II	55,0	192—194	$C_{11}H_{12}N_2O_3$	60,00	5,45	12,72	59,60	4,94	12,50
III	49,0	198—200	$C_{13}H_{16}N_2I_2$	62,89	6,45	11,29	62,40	6,15	11,62
IV	64,5	102—103	$C_{13}H_9N_2O_3$	68,70	3,90	6,16	67,97	4,15	6,50
V	58,0	250—252	$C_{13}H_9N_2O_3$	64,73	3,73	11,61	64,11	4,71	11,19
VI	85,5	198—200	$C_9H_9NO_2S$	55,38	4,61	7,17	54,94	4,54	7,05

ЛИТЕРАТУРА

1. Windmuiler H. G., Ackerman C. I., Bickerman H., Mickelsen D. — J. Biol. Chem., 1953, v. 243, № 4, p. 889.
2. Ensign J. C., Rittenberg S. C. — J. Biol. Chem., 1964, v. 239, p. 947.
3. Месропян Э. Г., Мартirosян Э. В., Амбарцумян Г. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 613.
4. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Рогова З. В., Колсдкин Ф. Л., Ибрагимов Ф. — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 6, с. 1111.

Армянский химический журнал т. XLV, № 3—4, стр. 294—296 (1992 г.)

УДК 541.127:541.64.43:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ПРЯМОЙ ЭМУЛЬСИИ В ОБРАТНУЮ

С. А. АПОЯН, Г. Д. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VII 1991

Радикальная полимеризация в обратных эмульсиях является малоизученным способом получения водорастворимых полимеров. В работах [1, 2] описана полимеризация метакриловой кислоты (МАК) и акриламида (АА) в обратных эмульсиях. Установлены кинетические закономерности, которые отличаются от закономерностей как эмульсионной, так и полимеризации в растворах. Пока не ясен механизм полимеризации в обратных эмульсиях. В настоящей работе изучена зависимость скорости полимеризации двух водорастворимых

мономеров АА и МАК в присутствии анионактивного эмульгатора от добавки различных комплексов CaCl_2 , обеспечивающих переход прямой эмульсии в обратную, с целью установления экстремума в точке инверсии эмульсии.

Кинетические измерения выполнены dilatометрическим методом (объем dilatометра—9,5 мл, диаметр капилляра—0,72 мм). В работе использовали АА фирмы „Lee Dawson Chemicals LMT“, МАК—дважды перегоняли в токе инертного газа, после чего отбирали фракцию с $n_D = 1,4314$ [3]. Бензол марки «ч.д.а». Эмульгатор Е-30 (пентадецилсульфонат натрия). Использован микроскоп серии «Биолам Р1». Молекулярные массы определяли вискозиметрическим методом в воде при 25° по уравнению Марка-Хаувинка-Куна $[\eta] = K \cdot M^\alpha$, где $K = 6,8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,66$ [4].

Для выявления инверсионной точки смесь, состоящую из воды и бензола в соотношении 1:1, АА и водорастворимого эмульгатора, после ее взбалтывания рассматривали под микроскопом (бензол был окрашен). Как и предполагалось, эмульсия была типа масло в воде. После добавления CaCl_2 в эту смесь получилась смешанная эмульсия (смесь прямой и обратной эмульсии). Растворимый в воде пентадецилсульфонат натрия (Е-30), реагируя с хлоридом кальция, превращается в нерастворимый пентадецилсульфонат кальция. Это и приводит к переходу прямой эмульсии в обратную. В таблице даны концентрации CaCl_2 , при которых прямая эмульсия переходит в обратную. При концентрации CaCl_2 0,035N наблюдается точка инверсии. Полимеризацию МАК и АА проводили в интервале, указанном в табл. 1.

Таблица 1

CaCl_2	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Тип эмульсии	прямая	прямая	смешанная	обратная	обратная

Нами определены типичные кинетические кривые прямолинейной зависимости выхода полимера от времени при полимеризации АА и МАК в водно-бензольной среде (1:1) в присутствии инициатора ДАК при 323 К. В реакционной смеси концентрация МАК = 0,9 г·моль/л, концентрация АА = 0,43 г·моль/л. По тангенсу угла наклона определяли начальные скорости реакции. Определены также зависимости скорости полимеризации АА (1) и МАК (2) от концентрации CaCl_2 (табл. 2). До концентрации CaCl_2 , при которой эмульсия переходит из прямой в обратную, т. е. до точки инверсии, скорость полимеризации уменьшается.

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации АА и МАК от концентрации CaCl_2

$[\text{CaCl}_2]$, г·экв/л	0,01	0,02	0,035	0,05	0,06
АА dV/dt , см ³ /мин	0,21	0,17	0,12	0,22	0,35
МАК dV/dt , см ³ /мин	0,25	0,16	0,075	0,10	0,15

После точки инверсии скорость полимеризации увеличивается. В случае полимеризации АА эта закономерность выражалась более четко, чем в случае МАК. Полученная полиметакриловая кислота (ПМАК) нерастворима, а полиакриламид (ПАА) растворим. Полимеры АА осаждали из смеси ацетоном и промывали этиловым спиртом. Нами определены также зависимости молекулярной массы ПАА от концентрации CaCl_2 . Самая высокая молекулярная масса ПАА наблюдалась в точке инверсии (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость молекулярной массы ПАА от концентрации CaCl_2

$[\text{CaCl}_2]$, г-экв/л	0,01	0,02	0,035	0,05	0,06
$M_n \times 10^{-6}$	0,69	0,82	1,08	0,91	0,80

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Апоян С. А., Аполян Г. Д., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1990, № 1, с. 153.
2. Куренков В. Ф., Байбурдов Т. А., Гарипова И. С. — Химия и хим. техн., 1986, т. 29, вып. 8, с. 92.
3. Баерас Г. И., Алишаускене Т. И., Славицкая Н. Н., Эльсон В. Г., Егоров Б. А. — ВМС, 1981, т. 23, № 2, с. 86.
4. Энциклопедия полимеров. М., Химия, 1972, т. 1, с. 30.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 296—299 (1992 г.)

УДК 612:015:547.932.547.932

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВОЗНИКАЮЩИХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМАХ СОРБЕНТ—СОРБИРУЕМОЕ ВЕЩЕСТВО И РАСТВОРИТЕЛЬ—СОРБИРОВАННОЕ ВЕЩЕСТВО МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

М. С. МАЦОЯН, Л. Р. ГАЛСТЯН, Л. А. СААКЯН,
Ф. С. КИНОЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

Поступило 1 XI 1991

В последние годы в клинической медицине на первый план выходят методы, позволяющие селективно очищать внутреннюю среду человека, выводя из организма избыточные, вредные, чужеродные вещества.

Ранее методом суспензионной сополимеризации нами был изготовлен трехмерный гранулированный сополимер на основе стирола и дивинилбензола в соотношении компонентов 98:2, затем хлорметилированием и последующим аминированием получены имидазолсодержащий полимер (СИ) и 3(5)—метилпиразолсодержащий полимер (СМП) со степенью аминирования 61,1 и 56,2%, соответственно. Кватернизацией хлорметилированного сополимера 1-бензилимидазо-

лом получен четвертичный аммониевый анионит—сорбент. Полученные сорбенты были после охарактеризованы, изучены их физические и механические свойства [1—3].

Целью нашей работы является изучение причин высокой сорбционной способности этих полимеров по отношению к медиалу. В течение 1 ч сорбент с бензилимидазолом (СБИ) почти полностью сорбирует медиал из сыворотки крови, начальная концентрация которого в несколько раз превышает смертельную дозу [4]. Как известно [5], при контакте сорбента с раствором происходит перераспределение растворенных компонентов в зависимости от степени их сродства к развитой поверхности или активным группам. При контакте с развитой поверхностью или с активными группами сорбентов токсические компоненты взаимодействуют с ними. Одним из факторов связывания токсичных компонентов является образование водородных связей между атомами-донорами и атомами-акцепторами. К донорам принадлежат амино- и гидроксильные группы, к акцепторам—атомы кислорода карбонильных и гидроксильных групп.

Нами проведено исследование процессов в системах сорбент—сорбируемое вещество методом ИК спектроскопии как в брикетах с КВг, так и в вазелиновом масле. В спектре чистого медиала обнаружены следующие характерные полосы поглощения: $\nu_{\text{C=O}}$ —1670, 1695; $\nu_{\text{COO-}}$ —1560—1570; ν_{NH} —3190, 3120, 3060 см^{-1} . Спектр сорбента СИ содержит характерные полосы поглощения 1495, 1510, 1570, 1605 и 840 см^{-1} , соответствующие имидазолу и *n*-замещенному бензольному кольцу. В ИК спектре аддукта сорбента СИ с медиалом обнаружены полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ —1670, 1605, $\nu_{\text{COO-}}$ —1560, 840, 1520 см^{-1} . Наблюдается частичный сдвиг в области полос поглощения ν_{NH} медиала, сохранена полоса поглощения 3190 см^{-1} , а полосы поглощения 3120 и 3060 см^{-1} не обнаружены. Вместо них в спектре обнаружена широкая полоса поглощения ν_{NH} в области 3140—3190 см^{-1} , что дает основание говорить об образовании водородной связи между пиридиновым атомом азота имидазола и NH-группой медиала. О том же свидетельствует сдвиг в области полос поглощения имидазола, что также говорит об образовании водородной связи.

В спектре сорбента СМП обнаружены характерные полосы поглощения 3050, 1500, 1520, 1605, 840, 1530, 3190 см^{-1} , соответствующие пиразольному и *n*-ароматическому кольцам. В ИК спектре сорбента СМП с медиалом имеются следующие полосы поглощения: 1500, 1520, 1550, 1560, 1605, 1670, 1695, 3040, 3060, 3190 см^{-1} .

При сравнении этого спектра со спектром сорбента СМП и медиала оказалось, что имеет место частичный сдвиг в области полос поглощения NH группы, т. е. сохранена полоса поглощения в области 3190 см^{-1} , а полоса поглощения 3120 см^{-1} не обнаружена, имеются также изменения в области полос поглощения пиразольного кольца. Это подтверждает факт образования водородной связи между пиридиновым атомом азота пиразольного кольца и N-H группой медиала. Однако здесь следует отметить, что эта водород-

ная связь выражена слабее, чем в случае с сорбентом СИ, что объясняется меньшей основностью пиразола по сравнению с имидазолом и поэтому меньшим сдвигом полос в случае аддукта сорбента СМП по сравнению с аддуктом сорбента СИ.

Образование водородной связи можно объяснить тем, что один из атомов азота (пиридиновый) обладает относительно свободной электронной парой и является нуклеофильным центром. Другой атом азота (пиррольный), участвующий в сопряженной кольцевой системе, характеризуется дефицитом электронной плотности, чем и объясняется участие пиридинового азота в имидазоле и в 3(5)-метилпиразоле в образовании водородной связи.

Кроме того, рассматривая сорбцию в системе растворитель—сорбированное вещество, можно отметить, что вода в разбавленных растворах образует упорядоченную структуру, которая нарушается негидратированными ионами и молекулами. Переход таких соединений в фазу сорбента, где структура связей воды нарушена гидрофобными полимерными цепями и активными группами, энергетически выгоден, т. к. он способствует восстановлению упорядоченной структуры воды во внешнем растворе. Этот эффект характерен для гидрофобных матриц типа сополимеров стирола (СТ) и дивинилбензола (ДВБ) [5].

Таким образом, полимеры, полученные на основе СТ и ДВБ с имидазольными, 3(5)-метилпиразольными группами должны потенциально обладать высокой сорбционной способностью не только к медиалу, но и к другим соединениям, имеющим карбоксильные или гидроксильные группы. С этой целью синтезированные сорбенты были использованы для селективной сорбции холевой кислоты. Нами было уже опубликовано и защищено авторским свидетельством использование полученных соединений в качестве энтеросорбентов для сорбции холевой кислоты в кишечнике, которое приводит к уменьшению уровня холестерина в крови [6].

Аналогичное исследование в системе растворитель—сорбированное вещество выявило, что в спектре холевой кислоты имеются следующие характерные полосы поглощения: 1715, 1200, 1260, 1290 см^{-1} (COOH). В ИК спектре аддукта сорбента СИ с холевой кислотой обнаружены полосы поглощения 1695, 1660, 1210, 1225, 1270 (COOH), 1500, 1525, 1550, 1600 см^{-1} (имидазол и бензольное кольцо). Исходя из изменений, имеющих место в области частот поглощения характерных групп, а именно, 1695, 1660 и 1210, 1225, 1270 см^{-1} , можно заключить, что между пиридиновым атомом азота имидазольного кольца и карбоксильной группой холевой кислоты образуется водородная связь.

Образованием водородной связи объясняются также и те смещения полос поглощения, которые имеются в спектре аддукта сорбента СМП с холевой кислотой, а именно, в области 1710, 1210, 1270 см^{-1} (—COOH). Однако здесь, как и в предыдущем случае, водородная связь выражена слабее, что также объясняется меньшей основностью 3(5)-метилпиразола по сравнению с имидазолом.

Таким образом, данные ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что в системе холевая кислота—сорбент наряду с физической сорбцией имеет место и хемосорбция, чем и объясняется активность и селективность вышеуказанных сорбентов по отношению к холевой кислоте.

Эффективность селективной сорбции этих веществ объясняется тем, что они являются пористыми сорбентами, имеющими активные группы, способные к образованию ковалентной иммобилизации биологически активных веществ, а также к образованию водородных связей между азотсодержащими группами сорбента и карбоксильной или гидроксильной группами сорбируемых веществ, находящихся в биологических жидкостях.

Экспериментальная часть

Исследование сорбционной способности и моделирование сорбционных процессов проводили в условиях, близких к физиологическому эксперименту. Термостатирование проводилось при 37° в интервале рН 6—8, в течение 24 ч. Мединал, холевая и мочева кислоты определялись общепринятыми методами, по взятым пробам на автоанализаторе «Olli, FP-9», фирма КОНЕ. ИК спектры снимались в виде таблеток с КВг, а также в вазелиновом масле в области 840—3200 см⁻¹ на спектрометре «UR-20».

ЛИТЕРАТУРА

1. Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Будагян А. Л., Саакян Л. А., Габриелян Э. С.— Сб. научных трудов «Применение полимеров и других вспомогательных веществ в медицине». Ереван, 1986, с. 12.
2. Чухаджян Г. А., Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Церунян В. В., Саакян Л. А., Габриелян Э. С.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 12, с. 755.
3. Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Церунян В. В., Саакян Л. А., Чухаджян Г. А., Габриелян Э. С.— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 532.
4. Бакин Ю. С., Машков О. А.— Экстракорпоральная гемосорбция при острых отравлениях барбитуратами в эксперименте. Трансплантация эндокринных органов в клинике и эксперименте. М., Медицина, 1972, с. 82.
5. Горчаков В. Д., Сергиенко В. И., Владимиров В. Г.— Селективные гемосорбенты. М., Медицина, 1989, с. 224.
6. Галстян Л. Р., Мацюян М. С., Саакян Л. А., Чухаджян Г. А., Габриелян Э. С.— Тезисы докладов VIII Всесоюзного симпозиума по синтетическим полимерам медицинского назначения. Киев, 1989, с. 34.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.126+541.64

КОМПЛЕКСЫ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ
С СОЛЯМИ—ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Синтезированы комплексы диалкилсульфоксидов с солями переходных металлов и изучена их иницирующая способность при полимеризации стирола, акрилонитрила и акриламида.

Ранее было выявлено ингибирующее действие диалкилсульфоксидов на полимеризацию виниловых мономеров—хлоропрена, метилметакрилата и акриламида [1]. В некоторых работах используются ионы металлов переменной валентности, в частности Co (III) , как инициаторы полимеризации мономеров винилового ряда [2]. Однако такие ионы, как Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} , действуют как ингибиторы полимеризации этих же мономеров [3]. Особенности строения комплексов диалкилсульфоксидов с парамагнитными ионами [4] обосновывают необходимость изучения их реакционной способности.

Методом дилатометрии в присутствии комплекса $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ при температуре 60° изучена полимеризация стирола, акрилонитрила в массе и в смеси с такими растворителями, как диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил (АН), диоксан и этиловый спирт. Комплекс получен путем смешения стехиометрических количеств соли и ДМСО. Брали 10^{-4} моля ($7 \cdot 10^{-2}$ г) комплекса $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ на 10 мл раствора. За степенью превращения следили в течение 2 ч, за это время отклонений от первоначальной зависимости не было обнаружено. И использованный комплекс практически не растворяется в стироле и акрилонитриле, а также в смесях этих мономеров с вышеуказанными растворителями, кроме ДМФА. Фактически полученная система является гетерогенной, и вопрос выяснения механизма возникновения активных центров (на поверхности или в растворе) будет рассмотрен в дальнейшем. Ход кинетических кривых полимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии добавок комплекса $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ показал, что скорость полимеризации увеличивается примерно в 8—10 раз по сравнению с термополимеризацией этих мономеров [5]. Наибольшая степень превращения наблюдается при проведении полимеризации в массе мономера.

Для выявления возможного иницирующего свойства компонентов, входящих в состав использованного комплекса, были проведены опыты с добавкой $\text{Fe(NO}_3)_3$. Оказалось, что отдельно эта соль практически не влияет на степень превращения стирола. Более того, в сравнении со скоростью термической полимеризации (60°), скорость полимеризации в присутствии $\text{Fe(NO}_3)_3$ в массе и растворе ДМФА уменьшается (стремится к нулю).

Для изучения полимеризации акриламида комплекс был растворен в ДМСО и растворах вода/ДМСО ($[\text{комп.}] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{акриламид}] = 0,25$ м/л). В этом случае практически полимеризации акриламида не происходит. Возможной причиной этого может быть конкурирующее взаимодействие молекул акриламида с ионами металла в растворе, приводящее к уменьшению способности мономера к полимеризации. Исследования в этой области продолжаются.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Ш. А. — Межмолекулярные взаимодействия и реакции сульфоксидов, сульфидов, эфиров и аминов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1989, с. 36.
2. Ревельская Л. Г., Курлакина В. И. — ВМС, 1987, 29А, № 5, с. 1086.
3. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Иванова В. И. — ВМС, 1989, 31А, № 7, с. 1436.
4. Маркарян Ш. А. — ЖСХ, 1988, т. 29, № 5, с. 70.
5. Полимеризация виниловых мономеров/под ред. Д. Хема, Химия, 1973, с. 121.

Ш. А. МАРКАРЯН, Э. Р. САРУХАНЯН,
Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Г. М. СЕФЕРЯН,
Е. А. КАЗОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 1991

ՀԵՂԻՆԱԿՆԵՐԻ ԵՎ ՀՈԳՎԱԾՆԵՐԻ ՑԱՆԿ

Աբրաե Շ. Ս., տե՛ս Ղազարյան Ա. Հ.	80
Ալեքսանյան Ի. Լ. տե՛ս Գյուլբաղդյան Լ. Վ.	226, 233
Անտոնյան Ա. Ս., տե՛ս Ղազարյան Ժ. Վ.	61
Վաղանյան Ռ. Ս.	55
Ավետիսյան Ա. Ա., տե՛ս Գյուլբաղդյան Լ. Վ.	226, 233
Ղազարյան Ա. Հ.	75, 80
Մեհրապյան Է. Գ.	291
Արիստով Ի. Վ., տե՛ս Գյուլբաղդյան Ա. Խ.	48
Ափոյան Ս. Հ., Հակոբյան Հ. Դ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Աղբյուրաբերի և մետաղաբեր- թիվի պոլիմերումը ուղիղ էմուլսիայից շրջված էմուլսիայի անցման հատ- վածում	3—4—294
Բաբայան Ա. Բ., տե՛ս Գյուլբաղդյան Ա. Խ.	48
Բաբայան Մ. Ա., տե՛ս Նիկողոսյան Լ. Լ.	190
Բաղանյան Շ. Հ., տե՛ս Ստեփանյան Ա. Ն.	243, 250
Բաղդասարյան Հ. Բ., Սարկիսովա Ն. Ա., Իճեկյան Մ. Հ. — Սմիթոնների և տետ- րարուտիլիերոմանի հետ ա-ամինոնիթերների համեմատական ուսումնասիրու- թյուններ	1—3—140
Բառնեյան Կ. Ն., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Բառնեյան Ս. Կ. տե՛ս Հովակիմյան Մ. Ժ.	32
Բեյլերյան Ն. Մ., տե՛ս Ափոյան Ս. Հ.	291
Հարությունյան Ռ. Ս.	277
Սիմոնյան Գ. Ս.	280
Գաբրիելյան Ս. Մ., տե՛ս Հարությունյան Ռ. Ս.	277
Գալստյան Լ. Խ., տե՛ս Ղազարյան Ա. Հ.	75, 80
Գալստյան Լ. Ռ., տե՛ս Մացոյան Մ. Ս.	296
Գայբալյան Ա. Գ., Խալաթյան Ի. Բ. — Ներքինիս օպեկտրաչափական որոշումը	3—4—179
Գայբալյան Դ. Ս., Համբար Դ. Ի. — Շրջադաշին ներաշերտ ճրոմատոգրաֆիա, Ոսկու, սելենի և տելուրի բաժանումը իոնիտային շերտերի վրա	3—4—186
Գայբալյան Դ. Ս., Համբար Դ. Ի. — Հակաշրջադաշին ներաշերտ ճրոմատոգրա- ֆիա, Ոսկու, սելենի և տելուրի բաժանումը իոնիտային շերտերի վրա	3—4—188
Գայբալյան Ռ. Դ., տե՛ս Ստաշուկ Գ.	163
Գասպարյան Ա. Վ., տե՛ս Կուրաիկյան Տ. Ս.	289
Գասպարյան Գ. Մ., տե՛ս Մինասյան Գ. Գ.	37
Գեղեցյան Ա. Ն., տե՛ս Ղազարյան Հ. Ց.	89
Գյուլբաղդյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — ՅՅ-Դիհիդրո- ֆուրոյՅ, Յ-Շ/խինոլինների ածանցյալների ստացումը	3—4—220
Գյուլբաղդյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2-Ստիբիլիտիո- լինների նոր ածանցյալները	3—4—233
Գյուլբաղդյան Ա. Խ., Մարգարյան Ն. Հ., Ստեփանյան Տ. Ա., Գինոյան Յ. Ս., Եվա- թուրով Ա. Ն., Խուրդունգովա Ջ. Գ., Շալաբովա Օ. Վ., Արիստով Ի. Վ., Նիկոլին Ն. Ռ., Ցավորովսկայա Վ. Ն., Բաբայան Ա. Բ. — Հետադուրու- թյուններ մոլիբդենի և ածխածնային միացությունների բնագավառում, CCXVIII, Յ, Յ-Դիքորմալուրիլ խումբ պարունակող ածխածնային աղերի փոխադրությունը նուկլեոֆիլ առաջնությունների հետ, Յ-Բրոմ-Յ-Իպոթիո- քիանադո, -Յ-ուրոնիտումային և -Յ-թիուրոնիտումային խումբ պարունա- կող ածխածնային աղերի փոխադրությունների հակափոխություններ որոշումը	1—3—49
Գրիգորյան Գ. Դ., տե՛ս Ստաշուկ Գ.	163
Գրիգորյան Գ. Լ., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Կ.	284
Գրիգորյան Գ. Ս., Դիլանյան Ա. Ա., Մալխասյան Ա. Ց., Մարտիրոսյան Գ. Բ. — Հիպոքլորիտ-իոնի վերականգնումը էլեմենտար օքսիդ և ակտիվացված ածխով ջրային լուծույթում միջֆազ կատալիզի պայմաններում	3—4—238
Գրիգորյան Կ. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Կ.	284

Գրիգորյան Ն. Յու., տե՛ս Խաչատրյան Ռ. Հ.	43, 200
Գրիգորյան Ռ. Թ., տե՛ս Մարկոսյան Ա. Ի.	208
Գրիգորյան Ս. Կ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Գրիգորյան Ս Կ., Գրիգորյան Կ. Ռ., Գրիգորյան Դ. Լ., Վարդանյան Ի. Յա., Մարգարյան Շ. Լ. — Կորալաբ պրոլինատի խելատային կոմպլեքսի կատա- լիտիկ աղդեցությունը կուսմոյի հիպոթեզներից ճայքայման վրա ջրային միջավայրում	3—4—284
Դաբաղյան Ա. Վ., Զատիկյան Հ. Ա., Խառատյան Ա. Լ. — Ներբերումի ռիլեցիդաց- ման օրինաչափությունները սիլանի միջավայրում	1—2—3
Դանիելյան Ն. Գ., տե՛ս Թորոսյան Ա. Ռ.	21
Դիլանյան Ա. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Դ. Ս.	238
Դամբովսկի Ա., տե՛ս Ստաշուկ Պ.	163
Դավարյան Վ. Վ., տե՛ս Համազասպյան Գ. Ս.	84
Եվստրատով Ա. Ն., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ.	48
Երիցյան Ի. Լ., Բարամյուն Ռ. Ա., Հայկունի Տ. Վ. — սիմ-Տերագիչային օղակ պարունակող օլիգոմերների	1—2—143
Թանձալյան Կ. Մ., տե՛ս Մացոյան Գ. Պ.	17
Թորոսյան Ա. Մ., տե՛ս Մինասյան Գ. Գ.	37
Թորոսյան Ա. Ռ., Դանիելյան Ն. Գ. — Մեխանիկական մշակման աղդեցությունը մետաղական մագնիսումով մոլիբդենի սուլֆիդի ջերմային վերականգ- նման պրոցեսի վրա	1—3—21
Թափուլյան Վ. Ս., տե՛ս Նեսունց Ն. Ս.	221
Ինճիկյան Մ. Հ., տե՛ս Բաղդասարյան Հ. Բ.	140
Խաչատրյան Ռ. Հ.	43, 200
Կաւտիկյան Տ. Ս.	289
Հովակիմյան Մ. Ժ.	32
Նիկողոսյան Լ. Լ.	190, 287
Խալաթյան Ի. Թ., տե՛ս Գայրեկյան Ա. Գ.	179
Խաչատրյան Գ. Գ., տե՛ս Հակոբյան Ռ. Ե.	26
Խաչատրյան Ռ. Հ., տե՛ս Կաւտիկյան Տ. Ս.	289
Մինասյան Գ. Գ.	37
Խաչատրյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ն. Յու., Ինճիկյան Ի. Լ. — Դիֆուզիոսֆինոք- սիդի և դիֆուզիոսֆինի փոխադրեցությունը 1,1- և 1,2-դիքլորէթիլեն- ների հետ միջֆազային կատալիզի պայմաններում կամ գերհիմնային մի- ջավայրում	1—2—43
Խաչատրյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ն. Յու., Ինճիկյան Մ. Հ. — Ֆոսֆինների և բի- ֆոսֆինօքսիդների օտապումը չափավացրած աղետիլենային միացու- թյուններից և քլորսուլֆոններից միջֆազային կատալիզի պայմաններում կամ գերհիմնային միջավայրում	3—4—200
Խառատյան Ա. Լ., տե՛ս Դաբաղյան Ա. Վ.	3
Խոսրոնազավ Զ. Պ., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ.	48
Կոստանյան Թ. Հ., տե՛ս Հորաքոնյան Ռ. Ս.	277
Կոստյան Ռ. Հ., տե՛ս Մարկոսյան Ա. Ի.	208, 211, 216
Կուրտիկյան Տ. Ս., Գառապարյան Ա. Վ., Հովսեփյան Ս. Ա., Խաչատրյան Ռ. Հ., Ին- ճիկյան Մ. Հ. — Դիֆուզիոսֆինաթթվի պրոպիլ-2-իլ եթերի ինքնափոք- վորման ուսումնասիրությունը Ին սպեկտրալ եղանակով	3—4—290
Հակոբյան Է. Մ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Հակոբյան Հ. Դ., տե՛ս Ափայան Ս. Հ.	294
Հորաքոնյան Ռ. Ս.	277
Հակոբյան Ռ. Ե., Միրզախանյան Ռ. Մ., Խաչատրյան Գ. Գ. — Կեղծ հեղուկացված չեքոսով ալիմատոզ ապարատում բենտոնիտի չորացման կինետիկայի հե- տադրումը	1—3—20

Համագաղայան Գ. Ս., Համարաձուլյան է. Ն., Դովարյան Վ. Վ. — սիմ-Տբի- Յիլիմիզ-գուլիզ-հիշատակ-թիվի է-թերհերի սինթիզը և որոշ փոխ- կապերը	1-2-84
Համարաձուլյան Գ. Ք., տե՛ս Մեսրոպյան է. Գ.	291
Համարաձուլյան է. Ն., տե՛ս Համագաղայան Գ. Ս.	84
Համալի Գ. Ի., տե՛ս Գալստյան Գ. Ս.	183, 186
Հայկունի Յ. Վ., տե՛ս Ներսիսյան Մ. Լ.	143
Հասարակյան Գ. Վ., տե՛ս Մարտինյան Ի. Ա.	100
Հարությունյան Ա. Ա., Սահակյան Ա. Գ., Ստեփանյան Հ. Մ., Ղազարյան է. Վ., Մելիք-Սեմեդյանյան Ռ. Գ. — Տեառահիզրույթ-հիշատակ-Տ-մեթիլ-Ս-ցիտակիտի- ուլի-Փոքիզի սինթիզի նոր մեթոդ	1-2-70
Հարությունյան Ռ. Ս., տե՛ս Սիմոնյան Գ. Ս.	280
Հարությունյան Ռ. Ս., Սարգսյան Ֆ. Ա., Հակոբյան Հ. Դ., Գաբրիելյան Ս. Մ., Կոստանյան Ք. Հ., Ռիչերյան Ն. Մ. — Ստեղծագործական հայտնաբերումներ գրանի տեղեկությունները որպես էմուլսիան հայտնաբերումներ	3-4-277
Հովակիմյան Մ. Ժ., տե՛ս Մինասյան Գ. Գ.	87
Հովակիմյան Մ. Ժ., Բարսեղյան Ս. Կ., Մինասյան Գ. Գ., Իգնիկյան Մ. Հ. — Տոս- ֆիկսիկի փոխադրությունները ֆենիլ- և մեթիլ-ուլի-հիշատակի հետ	1-3-32
Հովակիմյան է. Մ., տե՛ս Ստեփանյան Ա. Ն.	243
Հովանեմիսյան է. Ն., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Հովանեմիսյան Մ. Հ., տե՛ս Մարկոսյան Ա. Ի.	208, 211, 216
Հովանիսյան Գ. Մ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Հովանիսյան Ս. Ա., տե՛ս Կոստանյան Ս. Ս.	289
Ղազարյան է. Վ., տե՛ս Հարությունյան Ա. Ա.	70
Ղազարյան Ժ. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ռ. Ս.	55
Ղազարյան Ժ. Վ., Շեյրանյան Մ. Ա., Վարդանյան Ռ. Ս., Ամարոնյան Ա. Ա., Ստե- փանյան Ն. Օ. — Տբի-Յիլիմիզ-գուլիզ-հիշատակ-թիվի սինթիզը և իզոմերիզացիան	1-3-81
Ղազարյան Հ. Յ., Գեղեցյան Ա. Ն., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — Ն-Տիկուլի-հիշատակ- և Ն-ցիկուլի-հիշատակ-թիվի սինթիզի փոխադրությունները բուտադիենի հետ նախադրություններ	1-3-89
Ղազարյան Ե. Հ., տե՛ս Մարգարյան Շ. Ա.	300
Ղազարյան Ս. Ռ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	276
Ղափանցյան է. Ե., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Ղափասյան Ա. Հ., Գալստյան Լ. Խ., Աբրահամ Շ. Ս., Ավետիսյան Ա. Ա. — Ուսում- նախադրություններ (տե՛ս Կապուլի-հիշատակ-թիվ) հարաբերությունները բնագաղափարում XI. Տեղեկություններ (2,3H) իզոմերիզացիաների նոր սինթիզը	1-2-80
Ղուկասյան Ա. Հ., Ղուկասյան Ն. Ք., Գալստյան Լ. Խ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Պատճառ (քլոր-բրոմ) հեռահալոգենիզացիայի ներքին սինթիզը և նրանց գերհարաբերությունները	1-3-78
Ղուկասյան Ն. Ք., տե՛ս Ղափանցյան Ա. Հ.	75
Ջրմարիտյան Զ. Հ., տե՛ս Մարգարյան Շ. Ա.	300
Մալխասյան Ա. Յ., տե՛ս Գրիգորյան Գ. Ս.	238
Մանվելյան Մ. Գ., տե՛ս Վարդանյան Ա. Ա.	168
Մանուկյան Գ. Գ., տե՛ս Վարդանյան Ա. Ա.	168
Մարգարյան Ն. Հ., տե՛ս Գալստյան Ա. Խ.	48
Մարգարյան Շ. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Կ.	284
Մարգարյան Շ. Ա., Սարգսյանյան է. Ի., Ջրմարիտյան Զ. Հ., Սեֆիրյան Գ. Մ., Ղա- զարյան Ա. Հ. — Դիպոլի-ուլի-Փոքիզի-հիշատակ-թիվի սինթիզի նոր սինթիզը գերհարաբերությունները որպես էմուլսիան հայտնաբերումներ	3-4-300
Մարտիրոսյան Ի. Ա., Հարությունյան Գ. Վ., Սարգսյան Ի. Գ. — Եթիլի-հիշատակ- թիվի սինթիզի շարժման ալ-ճի-հիշատակ-թիվի սինթիզի հարաբերությունները սինթիզացիայի ներքին սինթիզի հետ հարաբերությունները	1-3-100
Մարկոսյան Ա. Ի., Հովանեմիսյան Մ. Հ., Կոստանյան Ռ. Հ. — Տեղեկություններ- քլոր-Տ-Փ-հիշատակ-թիվի սինթիզի (h) իզոմերիզացիաների սին- թիզը և հապոսիտությունները	3-4-212

Մարկոսյան Ա. Ի., Հովնանցիոյան Մ. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ. — 2-Տեղադրութեամբ 4-ըտր-3, 6-գիհիդրոսուլիթ (բենզո [h] խինազուլին-5, 1'-ցիկլոպենտաններէ) սինթէզը և հասկումը յայտնաբերելու	3-4-316
Մարկոսյան Ա. Ի., Հովնանցիոյան Մ. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ռ. Ս. — 4-Օքսո-3, 6, 8, 6-տետրահիդրոսուլիթ (բենզո [h] խինազուլին-5, 1'-ցիկլոպենտաններէ) ածանցյալներէ սինթէզը	3-4-306
Մարտիրոսյան Գ. Թ., տե՛ս Գրիգորյան Գ. Ս.	238
Ղազարյան Հ. Յ.	89
Մարտիրոսյան Է. Վ., տե՛ս Մեսրոպյան Է. Գ.	291
Մարտիրոսյան Վ. Հ., Քոլոզյան Կ. Ռ., Վաքոյանյան Ռ. Ս. — Ռիտաներէ աեսակ-ցիտալում պիպերին-4-օններէ փոխարկումները	1-3-66
Մացոյան Գ. Պ., Սեգրյան Թ. Խ., Թամազյան Կ. Ս. — Խինազուլին 1, 3-գիհիդր-3-բուտենոլ ալկիլացման աւակցիայի կենսոպիկայի և ցլաբային 3-ցլա-բուտեն-2-իլիսինալի ստացման օպտիմալ պայմաններէ ուսումնասիրումը	1-3-17
Մացոյան Մ. Ս., Գալստյան Լ. Ռ., Սահակյան Լ. Ա., Քինոյան Ֆ. Ս., Զուխաշյան Գ. Ա. — Սորբենտ-սորբիող նյութ և լուծիչ-սորբցված նյութ համակարգի-բուտ առաջացած կապերի բնույթի հետազոտումը իկ սպեկտրոսկոպիկ եղանակով	3-4-296
Մելիք-Օնաներեանց Ռ. Գ., տե՛ս Հարությանյան Ա. Ա.	70
Մեսրոպյան Է. Գ., Մորտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Նիկոտինաթթի նոր ածանցյալներէ սինթէզ	3-4-291
Մինասյան Գ. Գ., տե՛ս Հովակիմյան Մ. Ժ.	32
Մինասյան Գ. Գ., Գասպարյան Գ. Մ., Թորգոմյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Խաչատրյան Ռ. Հ. — Ալիօքսի (ֆենօքսի) վինիլային խումբ պարունակող չորրորդային ֆուոֆուրումային աղերի սինթէզը	1-3-37
Միրզախանյան Ռ. Մ., տե՛ս Հակոբյան Ռ. Ե.	26
Միրախյան Ա. Ռ., տե՛ս Ստեփանյան Ա. Ն.	243
Ցավաբովսկայա Վ. Ե., տե՛ս Գլաբնագարյան Ա. Խ.	48
Ցառնեց Մ., տե՛ս Ստաշուկ Պ.	163
Նեսունց Ն. Ս., Թովուզյան Վ. Օ. — N-Տեղադրութեամբ ամինաթթուներէ խլի-նային էսթերներ, V. Մի քանի հալուելիւթներէ ազդեցութիւնը 2-(գիմե-թիլամինա)-1-էթանոլ 3-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլոնով Օ-ացիլացման աւակցիայի վրա	3-4-231
Ներսիսյան Կ. Ա., տե՛ս Նիկողոսյան Լ. Լ.	190, 287
Նիկոլի Ե. Ռ., տե՛ս Գլաբնագարյան Ա. Խ.	48
Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Բաբայան Մ. Ա., Իճեհիկյան Մ. Հ. — Ուսում-նասիրութիւններ 1-ալիլ(ֆուրֆուրիլ)-2-ազա-1, 3-բուտադիեններէ հետ 3-4-190	
Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Իճեհիկյան Հ. Հ. — 4-Ֆենիլ-2-ազա-3-բուտենիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամինաթթուներէ աղերի փոխա-զդեցութիւնը նուկլեոֆիլների հետ	3-4-287
Շալաուրով Օ. Վ., տե՛ս Գլաբնագարյան Ա. Խ.	48
Շամիրյան Պ. Ս., Վինցերոպոլ Ե. Ե. — Բորաթթի էքստրակտիւն $H_3BO_3-LiCl-H_2O$ -3-էթիլէնքսանոլ համակարգում 25°-ում	3-4-174
Շնյաբեյան Մ. Ա., տե՛ս Ղազարյան Ժ. Վ.	61
Վարդանյան Ռ. Ս.	55
Չառիկյան Հ. Ա., տե՛ս Դարաբյան Ա. Վ.	3
Չովաշյան Գ. Ա., տե՛ս Մացոյան Մ. Ս.	296
Պետրոսյան Վ. Պ., Պազոսյան Ս. Պ., Զաքարյանց Ա. Վ. — Իրական ժողովուրդին համակարգի ջերմահաղորդականութիւնը և վեճակի կառավարումը	1-3-10
Պազոսյան Ս. Պ., տե՛ս Պետրոսյան Վ. Պ.	10
Ջամբարյան Ս. Մ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Ջաքարյանց Ա. Վ., տե՛ս Պետրոսյան Վ. Պ.	10

Սաճակյան Ա. Գ., տե՛ս Հաճութայնյան Ա. Ա.	70
Սաճակյան Լ. Ա., տե՛ս Մացոյան Մ. Ս.	296
Սաճակյան Տ. Ա., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ.	48
Սաղյան Ա. Ս., Ղաճրսմանյան Ա. Ռ., Հսկանիյան Գ. Մ., Ջամհարյան Ա. Մ., Բա- սենցյան Կ. Ե., Հակոբյան Է. Մ., Գրիգորյան Ս. Կ., Սելիմեն Կ. Ֆ., Հովհան- նիսյան Է. Մ., Ղափանցյան Է. Ե. — Լ-Պրոլե՛նի տնտեսական աճի ներքին- նեքի խառնուրդներից	3—4—270
Սարգսյան Յ. Ա., տե՛ս Հաճութայնյան Ռ. Ս.	277
Սարկիսովա Ե. Ա., տե՛ս Բաղդասարյան Հ. Բ.	140
Սարգսյան Է. Ռ., տե՛ս Մարգարյան Շ. Ա.	300
Սելիմեն Կ. Ֆ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	270
Սեֆիրյան Գ. Մ., տե՛ս Մարգարյան Շ. Ա.	300
Սիմոնյան Գ. Ս., Քարամյան Է. Գ., Հաճութայնյան Ռ. Ա., Վարդանյան Ռ. Լ., Բիյ- լիյան Ն. Մ. — Բենգալի պեճոքի դեբտերի աճի նամակագրով հա- ղուցված աղբյուրների պոլիմերման կենսաէկոնոմիկայի օրինակագրությու- նեքի կախվածությունը աճի ներքին հաղուցվածքից	3—4—280
Սնգոյան Յ. Խ., տե՛ս Մացոյան Գ. Պ.	17
Ստաշուկ Պ., Դոմբրովսկի Ա., Գալստյան Ռ. Դ., Յարոնց Մ., Գրիգորյան Գ. Գ. — Ալյուսիտիումի օքսիդի մոլեկուլային և ալոմինիումի ֆիզիկա- քիմիական հատկությունները, 1. Ալյուսիտիումի օքսիդի մոլեկուլային ջրային թաղանթների հատկությունները ուսումնասիրությունը դիֆերեն- ցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդով	3—4—163
Ստեփանյան Ա. Ն., Միքայելյան Ա. Ռ., Հսկիյան Է. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհագեցած միացությունների ռեակցիաներ, CLIII, 5-Ալկեն-4-օլիգների սինթեզի նոր եղանակ, հիմնված ընդ պարունակող 4-և 5-ալկենային թթուների վրա	3—4—213
Ստեփանյան Ա. Ն., Օհանյան Գ. Բ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհագեցած միացությու- նեքի ռեակցիաներ, Պրոպարգիտային և ալենային միացություններում ֆունկցիոնալ խմբերի վերականգնումը մետաղներով, նրանց ազդեցությամբ կոմպլեքս հիդրիդներով	3—4—250
Ստեփանյան Հ. Մ., տե՛ս Հաճութայնյան Ա. Ա.	70
Ստեփանյան Ն. Օ., տե՛ս Ղազարյան Ժ. Վ.	61
Վարդանյան Ռ. Ս., տե՛ս Ղազարյան Ժ. Վ.	55
Վարդանյան Ե. Յա., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Կ.	284
Վարդանյան Ռ. Լ., տե՛ս Սիմոնյան Գ. Ս.	280
Վարդանյան Ռ. Ս., տե՛ս Ղազարյան Ժ. Վ.	61
Վարդանյան Ռ. Ս., Շիրանյան Մ. Ա., Ղազարյան Ժ. Վ., Ահարոնյան Ա. Ս., Ստե- փանյան Ն. Օ. — Պրոլե՛նի օքսիդի մոլեկուլային և ալոմինիումի ֆիզիկա- քիմիական հատկությունները, 2. Ալյուսիտիումի օքսիդի մոլեկուլային ջրային թաղանթների հատկությունները ուսումնասիրությունը դիֆերեն- ցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդով	1—2—55
Վարդանյան Ա. Ա., Մանուկյան Գ. Գ., Մանվելյան Մ. Գ. — Ամոքի սինթեզի և քիմիական վերականգնման ռեակցիաների կատարման մեթոդների օրինակագրությու- նեքի համալիր	3—4—168
Վինոգրադով Ե. Ե., տե՛ս Շամիրյան Պ. Ս.	174
Քարամյան Է. Գ., տե՛ս Սիմոնյան Գ. Ս.	280
Քարամյան Ռ. Ա., տե՛ս Երեցյան Մ. Լ.	143
Քիչյան Յ. Ս., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ.	48
Մացոյան Մ. Ս.	296
Քոլոյան Կ. Ռ., տե՛ս Մարգարյան Շ. Ա.	66
Օճաճյան Գ. Բ., տե՛ս Ստեփանյան Ա. Ն.	250
Օստրոմով Ի. Գ., տե՛ս Մարտինով Ի. Ա.	160

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

Аббас Ш. С., см. Гукасян А. О.	80
Аветисян А. А., см. Гукасян А. О.	75; 80
Гюльбудагян Л. В.	226; 233
Месропян Э. Г.	291
Агаронян А. С., см. Вартамян Р. С.	55
Казарян Ж. В.	61
Айкуни Т. В., см. Ерицян М. Л.	143
Акопян Г. Д., см. Апоян С. А.	294
Арутюнян Р. С.	277
Акопян Э. М., см. Сагиян А. С.	270
Акопян Р. Е., Мирзаханян Р. М., Хачатрян Г. Г. — Исследование кинетики сушки активированного бентонита в аппарате псевдоожиженного слоя	1—2—26
Александрян И. Л., см. Гюльбудагян Л. В.	226; 233
Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. — Синтез эфиров салицилтриазинилимидазолидинилуксусных кислот и их некоторые превращения	1—2—84
Амбарцумян Г. Б., см. Месропян Э. Г.	291
Амбарцумян Э. Н., см. Амазаспян Г. С.	84
Апоян С. А., Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. — Полимеризация акриламида и метакриловой кислоты в области перехода прямой эмульсии в обратную	3—4—294
Аристов И. В., см. Гюльназарян А. Х.	48
Арутюнян А. А., Саакян А. Г., Степанян Г. М., Казарян Э. В., Мелик-Огаджанян Р. Г. — Новый метод синтеза сульфоксида О-тетрагидропиранил-S-метил-D-цистеинола	1—2—70
Арутюнян Р. С., см. Симонян Г. С.	280
Арутюнян Р. С., Саркисян Ф. А., Акопян Г. Д., Габриелян С. М., Костанян Т. Г., Бейлерян Н. М. — Некоторые производные моностеариатов глицерина в качестве стабилизаторов эмульсии	3—4—277
Асратян Г. В., см. Маретина И. А.	100
Бабаян А. Т., см. Гюльназарян А. Х.	48
Бабаян М. А., см. Никогосян Л. Л.	190
Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г. — Сравнительная реакционная способность аминалей и α-аминоэфиров с тетрабутилдибораном	1—2—140
Баданян Ш. О., см. Степанян А. Н.	243; 250
Барсегян С. К., см. Овакимян М. Ж.	32
Бассенцян К. Е., см. Сагиян А. С.	270
Бейлерян Н. М., см. Апоян С. А.	294
Арутюнян Р. С.	277
Симонян Г. С.	280
Варданян Е. Я., см. Григорян С. К.	284
Варданян Р. Л., см. Симонян Г. С.	280
Вартамян Р. С., см. Казарян Ж. В.	61
Мартirosян В. О.	66
Вартамян Р. С., Шейранян М. А., Казарян Ж. В., Агаронян А. С., Степанян Н. О. — Синтез и биологическая активность пиримидотиенопиримидинов	1—2—55
Варужанян А. А., Манукян Г. Г., Манвелян М. Г. — Переработка аморфного диоксида кремния в брикеты для выращивания монокристаллов кварца	3—4—168
Виноградов Е. Е., см. Шахриян П. С.	174

Габриелян С. М., см. Арутюнян Р. С.	277
Гайбакян А. Г., Халатян И. Т. — Спектрофотометрическое определение нитрита	3—4—179
Гайбакян Д. С., Хамуи Д. И. — Круговая тонкослойная хроматография. Разделение золота, селена и теллура на ионитовых слоях	3—4—183
Гайбакян Д. С., Хамуи Д. И. — Антикруговая тонкослойная хроматография. Разделение золота, селена и теллура на ионитовых слоях	3—4—186
Гайбакян Р. Д., см. Стащук П.	163
Галстян Л. Х., см. Гукасян А. О.	75; 80
Галстян Л. Р., см. Мацюян М. С.	296
Гаспарян А. В., см. Куртикан Т. С.	289
Гаспарян Г. Ц., см. Минасян Г. Г.	37
Геолецян А. Н., см. Казарян А. Ц.	89
Григорян Г. Г., см. Стащук П.	163
Григорян Г. Л., см. Григорян С. К.	284
Григорян Г. С., Диланян А. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Восстановление гипохлорит-иона в водном растворе элементарной серой и активизированным углем в условиях межфазного катализа	3—4—238
Григорян К. Р., см. Григорян С. К.	284
Григорян Р. Т., см. Маркосян А. И.	208
Григорян Н. Ю., см. Хачатрян Р. А.	43; 200
Григорян С. К., см. Сагиян А. С.	270
Григорян С. К., Григорян К. Р., Григорян Г. Л., Варданян Е. Я., Маргарян Ш. А. — Изучение каталитического распада гидропероксида кумола под влиянием хелатного комплекса пропината кобальта в воде	3—4—284
Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аббас Ш. С., Аветисян А. А. — Исследования в области (тригалогенметил)карбинолов. XI. Новый синтез замещенных 2,3Н/индолизиннов	1—2—80
Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Синтез смешанных (хлор, бром)гексагалогенизопропанолов и их дегидрогалогенирование	1—2—75
Гукасян Н. Т., см. Гукасян А. О.	75
Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Аветисян А. А. — Получение производных 2,3-дигидро/3,2-С/хинолина	3—4—226
Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Аветисян А. А. — Новые производные 2-стирилахинолинов	3—4—233
Гюльмазарян А. Х., Маркарян Н. О., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Евстропов А. Н., Худоногова З. П., Шалаурова О. В., Аристов И. В., Николан Е. Р., Яворовская В. Е., Бабян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХVII. Взаимодействие аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу, с нуклеофильными реагентами. Синтез и определение антивирусной активности аммониевых солей, содержащих 2-бром-3-изотиоцианато-, 3-уринонскую и 3-тиоурониевую группу	1—2—48
Дабазян А. В., Чатилян А. А., Харатян С. Л. — Закономерности силицирования нитробия в среде силана	1—2—3
Даниелян Н. Г., см. Торосян А. Р.	21
Джангарян С. М., см. Сагиян А. С.	270
Джанбарянц А. В., см. Петросян В. П.	10
Диланян А. А., см. Григорян Г. С.	238
Довлатян В. В., см. Амазаспян Г. С.	84
Домбровский А., см. Стащук П.	163
Евстропов А. Н., см. Гюльмазарян А. Х.	48
Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Айкуни Т. В. — Олигонимиды, содержащие сим-триазиновые циклы	1—2—143

Инджикян М. Г., см. Багдасарян Г. Б.	140
Куртикян Т. С.	289
Никогосян Л. Л.	190; 200
Овакимян М. Ж.	32
Хачатрян Р. А.	43; 200
Каграманян С. Р., см. Сагиян А. С.	270
Казарян Ж. В., см. Вартанян Р. С.	55
Казарян Ж. В., Шейранян М. А., Вартанян Р. С., Азарочян А. С., Степанян Н. О. — Синтез и изомеризация триазолопиримидотнениридазинов	1—2—61
Казарян А. Ц., Геолеян А. Н., Мартиросян Г. Т. — Взаимодействие N-циклопентилиден- и N-циклогексалиденбензиламинов с бутадиеном в присутствии натрия	1—2—89
Казарян Э. В., см. Арутюнян А. А.	70
Казоян Е. А., см. Маркрян Ш. А.	300
Капанцян Э. Е., см. Сагиян А. С.	270
Карамян Р. А., см. Ерицян М. Л.	143
Карамян Э. Г., см. Симомян Г. С.	280
Киноян Ф. С., см. Гюльназарян А. Х.	48
Мацюян М. С.	296
Колозян К. Р., см. Мартиросян В. О.	66
Костанян Т. Г., см. Арутюнян Р. С.	277
Куроян Р. А., см. Маркосян А. И.	208; 211; 216
Куртикян Т. С., Гаспарян А. В., Овсепян С. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. — ИК спектральное исследование самоассоциации пропион-2-илового эфира диэтилфосфиновой кислоты	3—4—289
Малхасян А. Ц., см. Григорян Г. С.	238
Манвелян М. Г., см. Варужанян А. А.	168
Манукян Г. Г., см. Варужанян А. А.	168
Маретина И. А., Асратян Г. В., Остроумов И. Г. — Особенности химии аминопроизводных α,β -непределённых карбонильных соединений ацетиленового и этиленового рядов	1—2—100
Маркрян Н. О., см. Гюльназарян А. Х.	48
Маркрян Ш. А., см. Григорян Г. С.	284
Маркрян Ш. А., Саруханян Э. Р., Чшмартян Дж. Г., Сеферян Г. М., Казоян Е. А. — Комплексы диалкилсульфоксидов с солями-инициаторы полимеризации виниловых мономеров	3—4—300
Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А., Григорян Р. Т. — Синтез производных 4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро [бензо [h] хиназолин-5,1'-циклопентанов]	3—4—207
Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А. — Синтез и свойства 2-замещённых-4-хлор-5,6-дигидроспиро-[бензо [h] хиназолин-5,1'-циклогексанов]	3—4—211
Маркосян А. И., Оганисян М. Г., Куроян Р. А. — Синтез и свойства 2-замещённых 4-хлор-5,6-дигидроспиро- [бензо [h] хиназолин-5,1'-циклопентанов]	3—4—216
Мартиросян В. О., Колозян К. Р., Вартанян Р. С. — Превращения пиперидин-4-онов в реакции Риттера	1—2—66
Мартиросян Г. Т., см. Григорян Г. С.	238
Казарян А. Ц.	89
Мартиросян Э. В., см. Месропян Э. Г.	291
Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Саякян Л. А., Киноян Ф. С., Чухаджян Г. А. — Исследование характера возникающих связей в системах сорбент—сорбируемое вещество и растворитель—сорбируемое вещество методом ИК спектроскопии	3—4—296
Мацюян Г. П., Сигрян Ф. Х., Тагмазян К. Ц. — Кинетика алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 и оптимальные условия получения хлористого 3-хлорбутен-2-нахинолина	1—2—17

Мелик-Оганджян Р. Г., см. Арутюнян А. А.	70
Месропян Э. Г., Мартirosян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Аветисян А. А. — Новые производные никотиновой кислоты	3—4—291
Микаелян А. Р., см. Степанян А. Н.	243
Минасян Г. Г., см. Овакимян М. Ж.	32
Минасян Г. Г., Гаспарян Г. Ц., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Ха- чатурян Р. А. — Синтез четвертичных фосфониевых солей с алкокси (феноксиг)винильной группой	1—2—37
Мирзаханян Р. М., см. Акопян Р. Е.	26
Нерсисян К. А., см. Никогосян Л. Л.	190; 287
Несунц Н. С., Топузян В. О. — Холиновые эфиры N-замещенных аминокис- лот. V. Влияние некоторых добавок на реакцию O-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном	3—4—221
Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Бабалян М. А., Инджикян М. Г. — Ис- следования в области 1-арил(фурфурил)-2-азо-1,3-бутадиенов	3—4—190
Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Инджикян М. Г. — Взаимодействие с нуклеофилами четвертичных аммониевых солей с 4-фенил-3-азабутен- 3-ильной группой	3—4—287
Николин Е. Р., см. Гюльназарян А. Х.	48
Овакимян М. Ж., см. Минасян Г. Г.	37
Овакимян М. Ж., Барсегян С. К., Микасян Г. Г., Инджикян М. Г. — Взаимодействие фосфинов с фенил- и метоксифосфинами	1—2—32
Овисян Э. М., см. Степанян А. Н.	243
Овсепян Г. Ц., см. Сагиян А. С.	270
Овсепян С. А., см. Куртикян Т. С.	289
Оганесян Э. М., см. Сагиян А. С.	270
Оганисян М. Г., см. Маркосян А. И.	208; 211; 216
Оганян Г. Б., см. Степанян А. Н.	250
Остроумов И. Г., см. Маретина И. А.	100
Петросян В. П., Погосян С. П., Джанбарянц А. В. — Теплопроводность и управление состояния реальных молекулярных систем	1—2—10
Погосян С. П., см. Петросян В. П.	10
Саакян А. Г., см. Арутюнян А. А.	70
Саакян Л. А., см. Мацюян М. С.	296
Саакян Т. А., см. Гюльназарян А. Х.	48
Сагиян А. С., Каграманян С. Р., Овсепян Г. Ц., Джамгарян С. М., Бас- сенцян К. Е., Акопян Э. М., Григорян С. К., Селемьев В. Ф., Ога- несян Э. М., Капаянцян Э. Е. — Выделение L-пролина из смеси аминокис- лот	3—4—270
Саркисова Е. А., см. Багдасарян Г. Б.	140
Саркисян Ф. А., см. Арутюнян Р. С.	277
Саруханян Э. Р., см. Маркарян Ш. А.	300
Селемьев В. Ф., см. Сагиян А. С.	270
Сеферян Г. М., см. Маркарян Ш. А.	300
Симонян Г. С., Карамян Э. Г., Арутюнян Р. С., Варданян Р. Л., Бей- лерян Н. М. — Зависимость кинетических закономерностей полимериза- ции акрилонитрила, инициированной системой пероксид бензоила— третичный амин, от строения амина	3—4—280
Сигрян Ф. Х., см. Мацюян Г. П.	17
Сташук П., Домбровский А., Гайбакин Р. Д., Яронец М., Григорян Г. Г. — Физико-химические свойства модифицированных поверхностей оксида алюминия. I. Исследования свойств гидратного покрова оксида алюминия методом дифференциального термического анализа	3—4—163
Степанян А. Н., Микаелян А. Р., Овисян Э. М., Бадалян Ш. О. — Реак- ции непредельных соединений, CLIII. Новый путь синтеза 5-алкен-4- олидов на основе галогенсодержащих 4- и 5-алкеновых кислот	3—4—243

Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. Восстановление функциональных групп в пропаргидажных и алленовых соединениях металлами, их солями и комплексными гидридами	3—4—250
Степанян Г. М., см. Арутюнян А. А.	70
Степанян Н. О., см. Вартамян Р. С.	55
Казарян Ж. В.	61
Тамазян К. Ц., см. Мацоян Г. П.	17
Топузян В. О., см. Несунц Н. С.	221
Торгомян А. М., см. Минасян Р. Г.	37
Торосян А. Р., Даниелян Н. Г. — Влияние механической обработки на процесс термического восстановления сульфида молибдена металлическим магнием	1—2—21
Халатян И. Т., см. Гайбабян А. Г.	179
Хамуи Д. И., см. Гайбабян Д. С.	183; 186
Харатян С. Л., см. Дабабян А. В.	3
Хачатрян Г. Г., см. Акопян Р. Е.	26
Хачатрян Р. А., см. Куртиян Т. С.	289
Минасян Г. Г.	37
Хачатрян Р. А., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — Взаимодействие дифенилфосфиноксида и дифенилфосфина с 1,2- и 1,1-дихлорэтиленами в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде	1—2—43
Хачатрян Р. А., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — Синтез фосфинов и бисфосфиноксидов из неактивированных ацетиленовых соединений и хлорстиролов в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде	3—4—200
Худюнова З. П., см. Гюльназарян А. Х.	48
Чатиян А. А., см. Дабабян А. В.	3
Чухаджян Г. А., см. Мацоян М. С.	296
Чшмаритян Дж. Г., см. Маркарян Ш. А.	300
Шалаурова О. В., см. Гюльназарян А. Х.	48
Шамирян П. С., Виноградов Е. Е. — Экстракция борной кислоты в системе $H_2BO_3-LiCl-H_2O$ — 2-этилгексан при 25°C	3—4—174
Шейранян М. А., см. Вартамян Р. С.	55
Казарян Ж. В.	61
Яворовская В. Е., см. Гюльназарян А. Х.	48
Яропец М., см. Стащук П.	163

AUTHORS AND PAPER INDEX

<i>Abbas Sh. S.</i> , see <i>Ghukassian A. H.</i>	80
<i>Aharonian A. S.</i> , see <i>Ghazarian Zh. V.</i>	61
<i>Vartanian R. S.</i>	55
<i>Alexanian I. L.</i> , see <i>Gyulbudaghian L. V.</i>	226, 233
<i>Apoyan S. H.</i> , <i>Hakopian H. D.</i> , <i>Beylerian N. M.</i> —Polymerization of Acrylamide and Methacrylic Acid in the Range of the Straight Emulsion Transition into the Reverse	3-4-94
<i>Arlstov I. V.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Avetissian A. A.</i> , see <i>Ghukassian A. H.</i>	75, 80
<i>Gyulbudaghian L. V.</i>	226, 233
<i>Mesrobian E. G.</i>	291
<i>Babayan A. T.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Babayan M. A.</i> , see <i>Nikoghossian L. L.</i>	190
<i>Badanian Sh. H.</i> , see <i>Stepanian A. N.</i>	243, 250
<i>Baghdassarian H. B.</i> , <i>Sarkisova E. A.</i> , <i>Injikian M. H.</i> —Comparative Reactivity of Aminals and α -Aminoethers in Reaction with Tetraethyl Borane	1-2-140
<i>Barseghian S. K.</i> , see <i>Hovakimian M. Zh.</i>	32
<i>Bassentsian K. Ye.</i> , see <i>Saghtyan A. S.</i>	270
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Apoyan S. H.</i>	294
<i>Haroutyunian R. S.</i>	277
<i>Simonian G. S.</i>	280
<i>Chatilian H. A.</i> , see <i>Dabaghian A. V.</i>	3
<i>Choukhajian G. A.</i> , see <i>Matsoyan M. S.</i>	296
<i>Chshmaritian J. H.</i> , see <i>Markarian Sh. A.</i>	300
<i>Chudonogova Z. P.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Dabaghian A. V.</i> , <i>Chatilian H. A.</i> , <i>Kharatian S. L.</i> —The Regularities of Niobium Siliconizing in Silane Medium	1-2-3
<i>Daniellian N. G.</i> , see <i>Torosian A. R.</i>	21
<i>Dilanian A. A.</i> , see <i>Grigorian G. S.</i>	238
<i>Dombrowski A.</i> , see <i>Stashchouk P.</i>	163
<i>Dovlatian V. V.</i> , see <i>Hamazaspan G. S.</i>	64
<i>Gabriellian S. M.</i> , see <i>Haroutyanian R. S.</i>	277
<i>Galstian L. R.</i> , see <i>Matsoyan M. S.</i>	296
<i>Galstian L. Kh.</i> , see <i>Ghukassian A. H.</i>	75, 80
<i>Gasparian A. V.</i> , see <i>Kurtikian T. S.</i>	289
<i>Gasparian G. Ts.</i> , see <i>Minassian G. G.</i>	37
<i>Gaybakian A. G.</i> , <i>Khalatian I. T.</i> —Spectrophotometric Determination of Nitrile	3-4-179
<i>Gaybakian D. S.</i> , <i>Hamoui D. I.</i> —Circular SLC—Separation of Au, Se and Te on Ionite Layers	3-4-186
<i>Gaybakian D. S.</i> , <i>Hamoui D. I.</i> —Anticircular TLC—Separation of Au, Se and Te on Ionite Layers	3-4-188
<i>Gaybakian R. D.</i> , see <i>Stashchouk P.</i>	163
<i>Geoltsian A. N.</i> , see <i>Ghazarian H. Ts.</i>	89
<i>Ghakramanian S. R.</i> , see <i>Saghtyan A. S.</i>	270
<i>Ghapantsian E. Ye.</i> , see <i>Saghtyan A. S.</i>	270
<i>Ghazarian E. V.</i> , see <i>Haroutyanian A. A.</i>	70
<i>Ghazarian H. Ts.</i> , <i>Geoltsian A. N.</i> , <i>Martirosian G. T.</i> —Interaction Between-N-Cyclopentilidene- and -N-Cyclohexilidenebenzylamines and Butadiene in the Presence of Sodium	1-2-89
<i>Ghazarian Zh. V.</i> , see <i>Vartanian R. S.</i>	55

Ghazarlan Zh. V., Sheyranian M. A., Vartanian R. S., Aharonian A. S., Stepanian N. O. — Synthesis and Isomerization of Triazolopyrimidothienopyridazines	1-2-61
Ghazoyan Ye. H., see Markarian Sh. A.	300
Ghoukassian N. T., see Ghoukassian A. H.	75
Ghoukassian A. H., Ghoukassian N. T., Galstian L. Kh., Avetissian A. A. — Synthesis of Mixed (Chlorine, Bromine) Hexahalogenoisopropanols and Their Dehydrohalogenation	1-2-75
Ghoukassian A. H., Galstian L. Kh., Abbas Sh. S., Avetissian A. A. — Investigation in Field of Trihalomethylalkohols. XI. The New Synthesis of [2,3H]Indolizines	1-2-80
Grigorian G. G., see Stashchouk P.	163
Grigorian G., L., see Grigorian S. K.	284
Grigorian G. S., Dilanian A. A., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T. — Reduction of Hypochlorite-Ion in Aqueous Solution with Elemental Sulphur and Activated Carbon Using Phase Transfer Catalysis	3-4-238
Grigorian K. R., see Grigorian S. K.	284
Grigorian N. Yu., see Khachatryan R. H.	43. 200
Grigorian R. T., see Markossian A. I.	208
Grigorian S. K., see Saghtyan A. S.	270
Grigorian S. K., Grigorian K. R., Grigorian G. L., Vardanian Ye. Ya., Markarian Sh. A. — Catalytic Decomposition of Cumene Hydroperoxide in Aqueous Solutions under the Influence of Cobalt (II) Prolinate Chelate Complex	3-4-284
Gyalbudaghian L. V., Alexanian I. L., Avetissian A. A. — Preparation of the Derivatives of 2,3-Dihydrofuro[3,2-C]quinolines	3-4-226
Gyalbudaghian L. V., Alexanian I. L., Avetissian A. A. — New Derivatives of 2-Styrylquinolines	3-4-223
Gyulnazarian A. Kh., Margarian N. H., Sahakian T. A., Kinyan P. S., Yeustropov A. N., Chudonogova Z. P., Shalaurova O. V., Aristov I. V., Nicolin Ye. R., Yavorovskaya V. Ye., Babayan A. T. — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXVII. The Interaction of Ammonium Salts Containing 2,3-Dibromopropyl Group with Nucleophilic Reagents. Synthesis and Definition of Antiviral Activity of Ammonium Salts Containing 2-Bromo-3-Isothiocyanato-, -3-Uronimic and -3-Thiuronimic Group	1-2-48
Hakopian E. M. see Saghtyan A. S.	270
Hakopian H. D., see Apoyan S. H.	294
Haroutyunian R. S.	277
Hakobian R. Ye., Mirzakhanian R. M., Khachatryan G. G. — The Study of Kinetics of Activated Bentonite Drying in Apparatus of Pseudo Layer	1-2-26
Hamazaslian G. S., Hambartsoumian E. N., Doolatian V. V. — The Synthesis of Esters s-Triazinyl-imidazolidinylacetic Acids and its Same Transformation	1-2-84
Hambartsoumian E. N., see Hamazaslian G. S.	84
Hambartsoumian G. B., see Mesrobian E. G.	291
Hamul D. I., see Gaybakian D. S.	183, 186
Haroutyunian A. A., Sahakian A. G., Stepanian H. M., Ghazarlan E. V., Melik-Ohanjanian R. G. — A New Method for the Synthesis of O-Tetrahydropyranyl-S-Methyl-D-Cysteinol Sulphoxide	1-2-70
Haroutyunian R. S., see Simonian G. S.	280
Haroutyunian R. S., Sargssian F. A., Hakopian H. D., Gabriellian S. M., Kostanian T. H., Beylerian N. M. — Some Derivatives of Monoglyceride of Stearic Acid as Detergents for Emulsions	3-4-277
Hasratian G. V., see Maretina I. A.	100
Haykuni T. V., see Yeritsian M. L.	143
Hovakimian M. Zh., see Minassian G. G.	37

<i>Hovakimian M. Zh., Barseghian S. K., Minassian G. G., Injikian M. H. —</i> The Interaction of Phosphines with Phenyl- and Methoxyallenes . . .	1-2-32
<i>Hovutian E. M., see Stepanian A. N.</i>	243
<i>Hovhannisian E. N., see Saghiyan A. S.</i>	270
<i>Hovhannisian M. H., see Markossian A. I.</i>	208, 211, 216
<i>Hovsepian G. Ts., see Saghiyan A. S.</i>	270
<i>Hovsepian S. A., see Kurtkian T. S.</i>	289
<i>Injikian M. H., see Baghdassarian H. B.</i>	140
<i>Hovakimian M. Zh.</i>	32
<i>Khachatryan R. H.</i>	43, 200
<i>Kurtkian T. S.</i>	289
<i>Nikogossian L. L.</i>	190, 287
<i>Jamhurlan S. M., see Saghiyan A. S.</i>	270
<i>Janbarlants A. V., see Petrossian V. P.</i>	10
<i>Karamian E. G., see Simonian G. S.</i>	280
<i>Karamian R. A., see Yeritsian M. L.</i>	143
<i>Khachatryan G. G., see Hakopian R. Ye.</i>	26
<i>Khachatryan R. H., see Kurtkian T. S.</i>	289
<i>Minassian G. G.</i>	37
<i>Khachatryan R. H., Grigorian N. Yu., Injikian M. H. —</i> The Reaction of Diphenylphosphine and Diphenylphosphine Oxide with 1,2-Dichloro- ethylene and 1,1-Dichloroethylene under the Conditions of Phase Transfer Catalysis or in Superbasic Medium	1-2-43
<i>Khachatryan R. H., Grigorian N. Yu., Injikian M. H. —</i> Synthesis of Phos- phines and Bisphosphinoxides from Inactivated Acetylenic Compounds and Chlorostyrenes in Interphase Catalysis Conditions or in Superbasic Environment	3-4-200
<i>Khalatian I. T., see Gaybakian A. G.</i>	179
<i>Kharatian S. L., see Dabaghian A. V.</i>	3
<i>Kinoyan F. S., see Gyulbudaghian A. Kh.</i>	43
<i>Malsoyan M. S.</i>	296
<i>Kolozian K. R., see Martirosian V. H.</i>	66
<i>Kostanian T. H., see Haroutyunian R. S.</i>	277
<i>Kuroyan R. H., see Markossian A. I.</i>	208, 211, 216
<i>Kurtkian T. S., Gasparian A. V., Hovsepian S. A., Khachatryan R. H.,</i> <i>Injikian M. H. —</i> IR Spectral Investigation of Propyn-2-yl-diethylphos- phinate	3-4-289
<i>Malkhassian A. Ts., see Grigorian G. S.</i>	238
<i>Manoukian G. G., see Varouzhanian A. A.</i>	168
<i>Manvellan M. G., see Varouzhanian A. A.</i>	168
<i>Maretina I. A., Hasratian G. V., Ostroumov I. G. —</i> Aminoderivatives of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds of Ethylene and Acetylene Series as Sinters for Heterocycles Design	1-2-100
<i>Margarian N. H., see Gyulnazarian A. Kh.</i>	143
<i>Markarian Sh. A., see Grigorian S. K.</i>	284
<i>Markarian Sh. A., Sarukhanian E. R., Chshmaritlan J. H., Seferian G. M.,</i> <i>Ghazoyan Ye. H.</i> — Complexes of Dialkylsulphoxides with Metal Ions as Initiators for Polymerization of Vinyl Monomers	3-4-300
<i>Markossian A. I., Hovhannisian M. H., Kuroyan R. H. —</i> Synthesis and Properties of 2-Substituted-4-chloro-5,6-dihydrospiro[benzo(h)quinazo- line-5,1'-cyclohexanes]	3-4-211
<i>Markossian A. I., Hovhannisian M. H., Kuroyan R. H. —</i> Synthesis and Properties of 2-Substituted-4-chloro-5,6-dihydrospiro[benzo(h)quinazo- line-5,1'-cyclopentanes]	3-4-216

<i>Markossian A. I., Hovhannissian M. H., Kuroyan R. H., Grigorian R. T.</i> — Synthesis of Derivatives of 4-oxo-3,4,5,6-Tetrahydrospiro[benzo(h)quinoline-5,1'-cyclopentanes]	3-4-208
<i>Martirosian E. V.</i> , see <i>Mesrobian E. G.</i>	291
<i>Martirosian G. T.</i> , see <i>Ghazarlan H. Ts.</i>	89
<i>Grigorian G. S.</i>	238
<i>Martirosian V. H., Kolozian K. R., Vartanian R. S.</i> — Transformations of Piperidine-4-ones in Ritter Reaction	1-2-66
<i>Matsoyan G. P., Sngrlan F. Kh., Tahmazian K. Tz.</i> — Kinetics of Quinoline Alkylation Reaction by 1,3-Dichloro-2-butene and Determination of Optimal Conditions for the Production of the Chloride 3-Chloro-2-butenil-quinoline	1-2-17
<i>Matsoyan M. S., Galstian L. R., Sahakian L. A., Ktnoyan F. S., Choukhanjian G. A.</i> — Investion of Sorbent-Sorbate and Solvent-Sorbate by Infrared Spectroscopy and the Study of the Nature of Bonds Creation in these Systems	3-4-296
<i>Melik-Ohanjantian R. G.</i> , see <i>Haroutyanlan A. A.</i>	70
<i>Mesrobian E. G., Martirosian E. V., Hambartsoumian G. B., Avetissian A. A.</i> — Synthesis of New Derivatives of Nicotinic Acid	3-4-291
<i>Mikaelian A. R.</i> , see <i>Stepanian A. N.</i>	243
<i>Minassian G. G.</i> , see <i>Hovakimian M. Zh.</i>	32
<i>Minassian G. G., Gasparian G. Ts., Torgomian A. M., Hovakimian M. J., Khachatryan R. H.</i> — The Synthesis of Quaternary Phosphonium Salts with Alkoxy (Phenoxy) Vinyllic Group	1-2-37
<i>Mirzahanian R. M.</i> , see <i>Hakobian R. Ye.</i>	26
<i>Nersessian K. A.</i> , see <i>Nikoghossian L. L.</i>	190, 287
<i>Nesents N. S., Topuzian V. O.</i> — Choline Esters of N-Substituted Amino Acids. V. Influence of Some Additives on the Reaction of O-Acylation of 2-(Dimethylamino)-1-Ethanol with 2-Phenyl-4-Benzal-5-Oxazolone	3-4-221
<i>Nicolin Ye. R.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Nikoghossian L. L., Nersessian K. A., Babayan M. A., Injiklan M. H.</i> — Investigations in a Range of 1-Aryl(furfural)-2-aza-1,3-butadienes	3-4-190
<i>Nikoghossian L. L., Nersessian K. A., Injiklan M. H.</i> — Interaction of Quaternary Ammonium Salts with 4-Phenyl-3-aza-butene-3-yl Group with Nucleophiles	3-4-287
<i>Ohanian G. B.</i> see <i>Stepanian A. N.</i>	250
<i>Ostrovnikov I. G.</i> , see <i>Maretina I. A.</i>	100
<i>Petrosian V. P., Poghosian S. P., Janbariants A. V.</i> — Heat Conductivity of the Real Molecular System	1-2-10
<i>Poghosian S. P.</i> , see <i>Petrosian V. P.</i>	10
<i>Saghyan A. S., Ghahramanian S. R., Houseplan G. Ts., Jamharian S. M., Bassentsian R. Ye., Hakopian E. M., Grigorian S. K., Selemen'yev V. F., Hovhannissian E. M., Ghapantsian E. Ye.</i> — L-Proline Isolation from the Mixture of Amino Acids	3-4-270
<i>Sahakian A. G.</i> , see <i>Haroutyunian A. A.</i>	70
<i>Sahakian L. A.</i> , see <i>Matsoyan M. S.</i>	296
<i>Sahakian T. A.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Sargssian F. A.</i> , see <i>Haroutyunian R. S.</i>	277
<i>Sarkisova Ye. A.</i> , see <i>Baghdassarian H. B.</i>	140
<i>Sarukhanian E. R.</i> , see <i>Markarian Sh. A.</i>	300
<i>Seferian G. M.</i> , see <i>Markarian Sh. A.</i>	300
<i>Selemen'yev V. F.</i> , see <i>Saghyan A. S.</i>	270
<i>Shalaurova O. V.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Shamlirian P. S., Vinogradov Ye. Ye.</i> — Extraction of Boric Acid in the System $H_3BO_3-LiCl-H_2O-2-Ethylhexanole$ at 25°	3-4-174

<i>Sheyranian M. A.</i> , see <i>Ghazarian Zh. V.</i>	61
<i>Vartanian R. S.</i>	55
<i>Simonian G. S.</i> , <i>Karamian E. G.</i> , <i>Haroutyunian R. S.</i> , <i>Vardanian R. L.</i> , <i>Beylerian N. M.</i> — Dependence of Kinetic Regularities of Acrylonitrile Polymerization Initiated with Benzoyl Peroxide—Tertiary Amine on Structure of Amines	3—4—280
<i>Sngrian P. Kh.</i> , see <i>Matsoyan G. P.</i>	17
<i>Stashchouk P.</i> , <i>Dombrowski A.</i> , <i>Gaybakian R. D.</i> , <i>Yaronets M.</i> , <i>Grigorian G. G.</i> — Physico-Chemical Properties of Modified Al_2O_3 Surfaces. I. Study of the Properties of Al_2O_3 Aqueous Films by Differential Thermic Analysis Method	3—4—163
<i>Stepanian A. N.</i> , <i>Mikaellian A. R.</i> , <i>Hovivian E. M.</i> , <i>Budanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CLIII. A Novel Synthesis Route to 5-Alken-4-olides on the Basis of the Chlorocontaining 4- and 5-Al- kenoic Acids	3—4—243
<i>Stepanian A. N.</i> , <i>Ohanian G. B.</i> , <i>Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsat- urated Compounds. Reduction of Functional Groups in Propargylic and Allenic Compounds by Metals, their Salts and Complex Hydrides	3—4—250
<i>Stepanian H. M.</i> , see <i>Haroutynian A. A.</i>	70
<i>Stepanian N. O.</i> , see <i>Ghazarian Zh. V.</i>	61
<i>Vartanian R. S.</i>	55
<i>Tahmazian K. Ts.</i> , see <i>Matsoyan G. P.</i>	17
<i>Topazian V. O.</i> , see <i>Nessunts N. S.</i>	221
<i>Torghomian A. M.</i> , see <i>Minassian G. G.</i>	37
<i>Torosian A. R.</i> , <i>Daniellian N. G.</i> — The Influence of Mechanical Treatment on the Process of Thermal Reduction of Molybdenum Sulfide by Me- tallc Magnesium	1—2—21
<i>Vardanian R. L.</i> , see <i>Simonian G. S.</i>	280
<i>Vardanian Ye. Ya.</i> , see <i>Grigorian S. K.</i>	284
<i>Varouzhanian A. A.</i> , <i>Manoukian G. G.</i> , <i>Manvellian M. G.</i> — Processing of Amorphous Silicon Dioxide into Briquettes for Quartz Monocrystals Growth	3—4—168
<i>Vartanian R. S.</i> , see <i>Ghazarian Zh. V.</i>	61
<i>Marttrossian V. H.</i>	66
<i>Vartanian R. S.</i> , <i>Sheyranian M. A.</i> , <i>Ghazarian Zh. V.</i> , <i>Aharonian A. S.</i> , <i>Stepanian N. O.</i> — Synthesis of Pyrimidothienopyridazines	1—2—55
<i>Vinoogradov Ye. Ye.</i> , see <i>Shamlrian P. S.</i>	174
<i>Yaronets M.</i> , see <i>Stashchouk F.</i>	163
<i>Yavorovskaya V. Ye.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48
<i>Yeritsian M. L.</i> , <i>Karamian R. A.</i> , <i>Haykani T. V.</i> — Oligamides Containing simm-Triazinic Cycles	1—2—143
<i>Yevstropov A. N.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	48