

Издаётся с 1947 г.

Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

Կ Ե Ր Ա Ն Դ Ե Կ Ն Ե Լ Կ Ա Զ Ն Դ Ր Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Ե. Հ. Բաղդասարյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Չափարյան,
Մ. Հ. ՄԱՅԻՐՅԱՆ (գլխ. խմբագր. -նկատի), Հ. Գ. Կարամիրյան,
Ն. Բ. Կոնյալյան, Բ. Հ. Կոնյալյան, Ս. Գ. Մանգրյան (գլխ. խմբագր.
-նկատի), Բ. Ս. Կարամիրյան, Ս. Ս. Մանգրյան (գլխ. խմբագր.),
Բ. Բ. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագր.)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аношин, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Бабян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Давидян,
М. Г. Исаханян (зам. глав. редактора), А. А. Манганян,
С. Г. Мамсян (зам. глав. редактора), А. С. Нерсисян, С. С. Саломон
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатурян

● Издательство НАН Армении

Химический журнал. Армения. 1993

ОСНОВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Л. М. МУСОЯН и Р. А. МНАЦАКАНЯН

Институт химической физики НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 IV 1991

Методом кислотно-основного титрования поверхности изучено формирование основных центров катализаторов окислительной димеризации метана— $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$, а также ZnO . Показано, что при высокотемпературных обработках концентрация основных центров растет. Методом рентгенофазового анализа показано, что при этом образуются новые фазы. Изучено также влияние O_2 , CO_2 и паров воды на концентрацию основных центров.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 16.

Использование метана в качестве сырья для получения органических соединений является одной из важных и нерешенных проблем современной химической технологии [1, 2]. В последние годы большие надежды связываются с окислительной димеризацией метана в качестве процесса для получения этана и этилена [3—5].



Активные катализаторы для этого процесса подразделяются на три основные группы: оксидные системы; оксидные системы, модифицированные щелочными оксидами; оксидные системы, модифицированные галогенидами щелочных металлов [5].

В работах, посвященных проблеме активации метана, считалось, что для этого необходимы сильные кислотные центры как на поверхности, так и в жидкой фазе [2, 6, 7]. Однако описанные в литературе катализаторы для окислительной димеризации метана, особенно модифицированные щелочными оксидами, скорее должны обладать основными свойствами, чем кислотными.

Представленная работа посвящена изучению основных свойств катализаторов на основе оксида цинка, модифицированного оксидами натрия и лития, каталитическая активность которых описана в работах [8, 9].

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили пропиткой оксида цинка (марки «х. ч.») соответствующим количеством бикарбоната («ос. ч.»). После нанесения образцы сушили при 393 К в течение 2 ч. Определение силы и концентрации основных центров проводили с помощью кислотно-основного титрования в бензольной суспензии с использованием в качестве индикаторов тимолфталейна ($\text{pK}=9,4\text{—}10,6$) и 2,4-динитроанилина

(рК=15) [10] с дальнейшим титрованием 0,05 N бензольным раствором бензойной кислоты.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре «ДРОН-05» с излучением CuK_α .

На рис. 1 показана зависимость концентраций основных центров неразложенных бикарбонатных образцов 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ и 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ от температуры при обработке в потоке кислорода в течение 2 ч. Титрование проводилось с применением тимолфталенинового индикатора, который в основной среде окрашивается в синий цвет. Однако при обработке до 873 К он окрашивается в малиновый цвет, что, по всей вероятности, связано с наличием на поверхности только слабых основных центров с $\text{H}_0 \approx 9,4$, на которых не происходит полного отрыва протона от молекулы индикатора, а имеет место комплексообразование с наличием донорно-акцепторной связи между молекулой тимолфталена и основным центром. При добавлении бензойной кислоты малиновый цвет исчезает, что подтверждает предположение о комплексообразовании тимолфталена на основном центре. Ненанесенные бикарбонаты не окрашиваются под влиянием тимолфталена, что указывает на отсутствие на их поверхности сильных основных центров. При взаимодействии с тимолфталеном чистый оксид цинка после обработки в токе кислорода при температуре выше 473 К окрашивается в малиновый цвет. Согласно Танабэ [10], оксид цинка относится к оксидам с умеренной силой основности поверхности. Это еще раз подтверждает предположение, что малиновая окраска связана с наличием слабых основных центров. Обработанные при температуре выше 873 К катализаторы под влиянием тимолфталена окрашиваются в синий цвет, что указывает на появление более сильных основных центров с $\text{H}_0 \approx 10$. Как видно из рисунка, повышение температуры обработки выше 873 К в токе кислорода приводит к повышению концентрации основных центров. Применение 2,4-динитроанилина в качестве индикатора более сильных основных центров не дало результата. Полученная сила основных центров катализаторов совпадает с данными, полученными в работе [11], где измерения проведены в водной суспензии кондуктометрическим способом и $\text{H}_0 \approx 10,1$.

Были измерены концентрации основных центров 1, 5 и 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ после обработки при 1073 К; они равны 10^{20} ; $6,1 \cdot 10^{19}$ и $4,2 \cdot 10^{19}$ *част/г*, соответственно. Температура обработки по-разному влияет на изменение концентрации основных центров $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ и ZnO . Если для первых двух повышение температуры до 873 К (малиновая окраска тимолфталена) приводит к падению концентрации, то для третьего приводит к медленному повышению концентрации. Оксид цинка до 1073 К окрашивает тимолфтален в малиновый цвет.

Обработка 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ в течение 2 ч в токе кислорода при 913 К (температура максимальной активности в реакции окислительной димеризации), затем смесью кислорода с парами воды в течение 2 ч при той же температуре приводит к возрастанию концентрации основных центров (табл.). Аналогичная обработка не влияет на

оксид цика. В отличие от воды диоксид углерода при этих условиях понижает концентрацию основных центров.

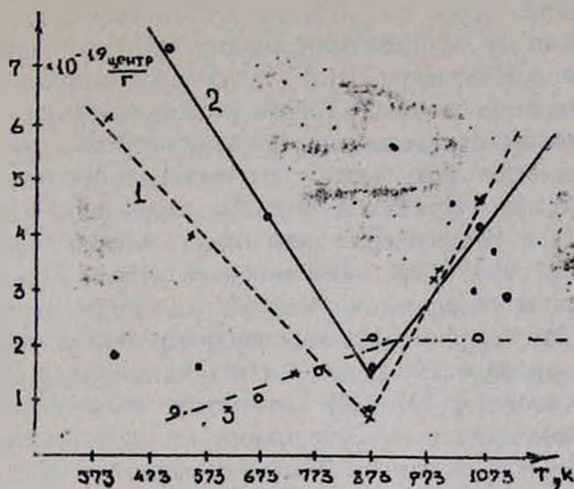


Рис. 1. Зависимость концентрации основных центров от температуры обработки: 1 — 10% Li₂O/ZnO; 2 — 10% Na₂O/ZnO, 3 — ZnO.

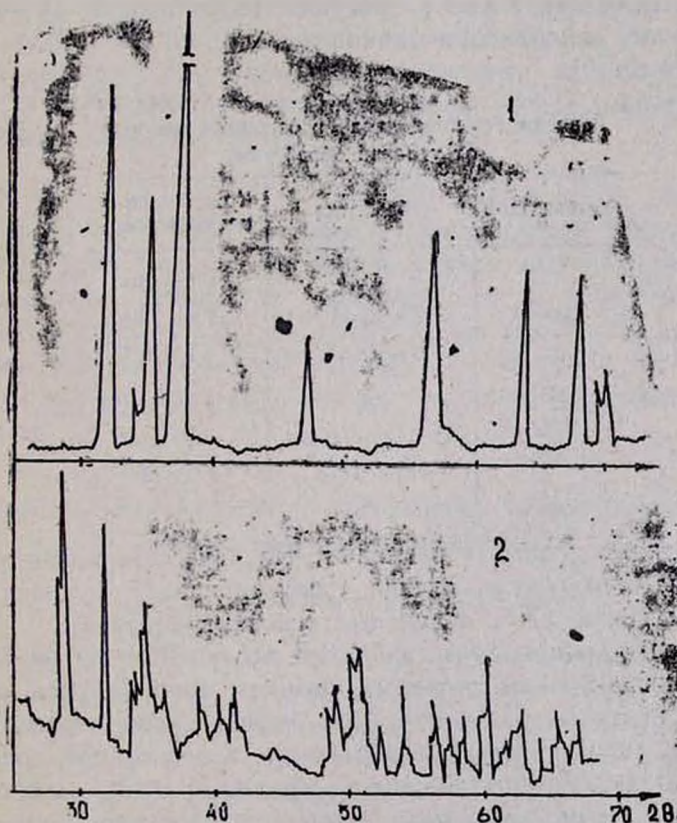


Рис. 2. Рентгенграммы NaHCO₃/ZnO с 10% содержанием оксида натрия: 1 — после обработки в токе кислорода при 473 К; 2 — после многочасовой обработки в реакции окислительной димеризации метана.

Вакуумирование оксида цинка при 673 К и 1,33 Па в течение 1,5 ч приводит к полному исчезновению центров, взаимодействующих с тимолфталенином. Однако дальнейшая адсорбция кислорода (5,3 кПа) и паров воды восстанавливает слабые основные центры.

Представленные данные показывают, что нанесение ионов щелочных металлов на поверхность оксида цинка приводит к появлению на поверхности высокой концентрации основных центров. Эти центры не связаны с отдельными фазами оксида цинка или бикарбонатов, а являются результатом их взаимодействия между собой при высоких температурах. На рис. 2 приведены рентгенограммы $\text{NaHCO}_3/\text{ZnO}(1)$ с 10% содержанием оксида натрия после обработки в токе кислорода при 473 К и после многочасовой отработки в реакции окислительной димеризации метана. Как видно из рентгенограммы, образец (2) содержит новые линии отражения, которые не относятся ни к карбонатам натрия, ни к оксиду цинка. К сожалению, с помощью каталога ASTM [12] невозможно было идентифицировать эти новые линии. Однако они указывают на образование новой фазы на поверхности оксида цинка. В наших ранних работах [9], посвященных системам $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$, было показано образование титанатных и цирконатных фаз. Исходя из этого можно предположить, что в случае оксида цинка тоже образуются цинкатные структуры. При этом, как видно из рисунка, резко падают интенсивности дифракционных линий оксида цинка.

Таблица
Зависимость концентрации основных центров
от условий обработки

Катализатор	Обработка	Концентрация, центров/грамм
ZnO	O_2	$1,8 \times 10^{19}$
	$\text{CO}_2, \text{O}_2 = 1:5$	$8,4 \times 10^{18}$
	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2×10^{19}
10% $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$	O_2	$3,4 \times 10^{19}$
	$\text{CO}_2, \text{O}_2 = 1:5$	2×10^{19}
	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,5 \times 10^{20}$

Приведенные данные показывают, что нанесение ионов щелочных металлов на поверхность оксида цинка приводит к появлению на поверхности новой фазы и сильных основных центров.

Повышение температуры прокалики выше 873 К приводит к повышению концентрации основных центров (рис. 1). Это означает, что этими центрами не могут быть отрицательно заряженные поверхностные гидроксильные группы, т. к. концентрация последних с повышением температуры должна падать из-за процесса дегидроксилирования. Известно, что оксид цинка является полупроводником с электронной проводимостью. Добавки одновалентных катионов к такого типа оксидам приводят к понижению электропроводности,

к локализации свободных электронов и в случае поверхностного нанесения—к созданию на поверхности основных электронодонорных центров.

Предполагается [5], что нанесение щелочных ионов приводит к повышению селективности за счет подавления кислотных центров, на которых протекают нежелательные процессы с участием метана. Однако, если роль щелочных ионов сводилась только к этому, то их добавки не приводили бы также к сильному повышению конверсии метана, т. к. известно, что добавки ионов лития и натрия в алюмосиликаты—катализаторы с кислотными центрами—сильно понижают каталитическую активность в реакции крекинга [13]. Известно, что нанесение ионов щелочных металлов на стенки реакционного сосуда приводит к увеличению скорости радикального распада органических соединений [14]. При добавлении ионов щелочных металлов в цеолиты типа «У» состав продуктов крекинга углеводородов ближе к продуктам свободнорадикального пиролиза углеводородов [15]. В работах [4, 16] показано, что окислительная димеризация метана протекает через образование свободных метильных радикалов на поверхности, которые выбрасываются в газовую фазу. Так как при температуре $>973\text{ К}$ невозможно измерять силу основных центров, то можно предположить, что при этих температурах происходит частичная делокализация электрона, что приводит к увеличению основности катализатора. Повышение основности катализатора делает возможным первоначальное взаимодействие между основанием и такой слабой кислотой, как метан:



Как было сказано во введении, метан является самым трудноактивируемым углеводородом на окисдных катализаторах, хотя по энергии диссоциации, потенциалу ионизации и т. д. мало отличается от других углеводородов [2]. Однако, если рассматривать метан в качестве кислоты, то он—самая слабая кислота среди легких углеводородов, и для его активации нужны очень сильные основные центры поверхности.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ ԴԻՄԵՐԻԶԱՑՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍՈՒՑԻՆ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Մ. ՄՈՒՍՈՅԱՆ և Բ. Ա. ՄԵԱՑԱԿԱՆՅԱՆ

Մակերեսի թթվահիմնային տիտրման մեթոդով ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացմամբ դիմերիզացման կատալիզատորների՝ $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ նաև ZnO -ի մակերեսներին հիմնային կենտրոնների ձևավորումը: Ցույց է տրված, որ բարձր ջերմաստիճանային մշակումը բարձրացնում է հիմնային կենտրոնների կոնցենտրացիան:

Ուսումնասիրված է O_2 , CO_2 և ջրի գոլորշիների ազդեցությունը հիմնային կենտրոնների կոնցենտրացիայի վրա: Ռենտգենֆազային անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ ալկալիական օքսիդ—ցինկ օքսիդ համակարգի բարձր ջերմաստիճանային մշակումը բերում է նոր ֆազի առաջացման:

THE SURFACE BASICITY OF DIMERIZATION CATALYSTS OBTAINED DURING METHANE CATALYTIC OXIDATION

L. M. MUSSOYAN and R. A. MNATSAKANIAN

By means of acid-base titration method the formation of basic centres on the surface of dimerization catalysts $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$, also ZnO obtained during methane catalytic oxidation in the presence of above-mentioned catalysts has been studied. When they are subjected to high-temperature treatment an increase in basic centres concentration occurs.

The influence of O_2 , CO_2 and water vapours on basic centres concentration has been studied. The high-temperature treatment brings to the formation of a new phase in the alkaline oxide/ ZnO system which has been established by X-rays diffraction analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Pitchal R., Klier K. — Catal. rev.—SCI. ENG., 1986, 28 (1). p. 13.
2. Григорян Э. А.—Усп. хим., 1984, т. 53, с. 347.
3. Keller G. E., Bhasin M. M. — J. Catal., 1982, v. 73, № 1, p. 9.
4. Ito T., Lunsford J. H. — Nature (London), 1985, v. 314, № 6013, p. 721.
5. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Удуд В. Н., Ходаков Ю. С.—Усп. хим., 1988, т. 57, вып. 3, с. 387.
6. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я.—Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. М., Химия, 1988, с. 165.
7. Вострокнутова Э. Н., Штейнман А. А.—Кин. и кат., 1972, т. 13, с. 324.
8. Matsuura L., Utsumi I., Nakai M., Doi T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
9. Валасянц Т. А., Алиев Р. К.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, с. 94.
10. Танаба К.—Твердые кислоты и основания. М., Мир, 1973, с. 49.
11. Zhang H. S., Wang J. X., Dariscoli D. J., Lunsford J. H. — J. Catal., 1988, v. 112, № 1, p. 368.
12. Каталог ASTM.
13. Топчиева К. В.—Проблемы кин. и кат., 1960, т. 10, с. 247.
14. Варданян И. А., Налбандян А. Б.—Усп. хим., 1985, т. 54, вып. 6, с. 903.
15. Сеттерфилд Ч.—Практический курс гетерогенного катализа. М., Мир, 1984, с. 219.
16. Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.—Арм. хим. ж., 1988, № 1—2, т. 41, с. 5.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 8—14 (1993 г.)

УДК 541.124.7+524.944.03+66.040.27

ПРЕВРАЩЕНИЕ ХАЛЬКОПИРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СМЕСИ ХЛОРА И МЕТАНА

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, А. В. ЗАПРОСЯН и К. А. МАНТАШЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VI 1992

Показано, что при воздействии смесью хлора с метаном в проточных условиях на халькопирит наблюдается превращение с образованием элементарной серы,

треххлористого железа и дихлорида меди. Процесс изучался при атмосферном давлении в интервале температур $873 \div 1173$ К. Исходное соотношение хлора и метана в газовом потоке составляло $\text{Cl}_2:\text{CH}_4=10:1$. Установлено, что в отсутствие метана, когда нет условий для возникновения цепной газофазной реакции, интенсивность процесса резко падает.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Как уже было показано в ряде работ [1—4], твердофазные неорганические соединения подвергаются эффективному превращению при воздействии смесями газов, способных реагировать между собой по цепному механизму.

Возникающие в результате газофазной цепной реакции атомы и радикалы могут вступать в химическое взаимодействие с твердофазными соединениями значительно легче (с малыми энергиями активации), чем валентнонасыщенные молекулы любого газообразного реагента. По этой причине сопряженный процесс превращения протекает при более низких температурах, чем известные процессы взаимодействия газ-твердофазное соединение.

Так, например, металлургические железосодержащие отвалы шлаки, устойчивые к воздействию даже сильных минеральных кислот, разрушаются и подвергаются превращению при воздействии цепной реакцией смеси хлора с метаном (природным газом). Процесс протекает с образованием безводного треххлористого железа. Последний сублимирует в газовую фазу и удаляется из зоны реакции газовым потоком реагентов [1, 3, 4].

С точки зрения поиска новых путей переработки минерального сырья представлялось интересным установление возможности превращения сульфидов металлов в аналогичных условиях.

В качестве объекта исследований нами выбран халькопирит (CuFeS_2 в виде медного сульфидного концентрата), являющийся исходным сырьем в металлургическом производстве меди.

Методика эксперимента

Опыты проводились в проточных условиях. В кварцевый цилиндрический реактор ($d=3,7$ см, $l=100$ см) помещалась кварцевая лодочка ($l=20$ см) с определенной навеской концентрата (5 г). Состав медного сульфидного концентрата приведен в таблице. Газовая смесь подавалась в реактор с определенной скоростью, предварительно поступая в небольшой шарообразный смеситель. Скорости газовых потоков и их соотношение регулировались с помощью реометров. Хлор подавался из баллона, а природный газ брался непосредственно из газопровода. Реактор обогревался терморегулируемой электропечью. Для регистрации температуры и терморегулирования нагревателя использовались платина-платинородиевые и хромель-алюмелевые термодатчики. Продукты реакции выносились газовым потоком и конденсировались в ловушке, установленной на выходе из реактора. Отходящие газы проходили затем через ловушку со щелочным раствором для поглощения образующихся в процессе реакции паров соляной кислоты.

Процесс изучался в интервале температур $873 \div 1173$ К, при соотношении $\text{Cl}_2:\text{CH}_4=10:1$ и потоках газовой смеси 0,11 л/мин, что соответствовало временам контакта $26 \div 35$ с в зависимости от температуры в реакторе.

Таблица

Состав и анализ сульфидного концентрата

Компонент	Cu	S	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Zn	Pb	As	Ag	Au
Содержание, вес. %	17,92	33,04	9,02	20,73	5,38	1,89	2,73	1,73	0,29	0,4	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$28,73 \cdot 10^{-4}$

Анализ продуктов осуществлялся по известным методикам [5]. По завершении опыта продукты реакции собирались и анализировались на содержание серы, меди и железа. Определение серы проводилось весовым методом, меди—йодометрически, железа—комплексометрическим методом. По аналогичным методикам эти же компоненты анализировались и в остатке после хлорирования.

Результаты и их обсуждение

Начиная с температуры 873 К при времени контакта 35 с наблюдается интенсивное превращение твердой фазы с образованием элементарной серы, безводного треххлористого железа и дихлорида меди. При данных параметрах в отсутствие метана (при подаче только хлора) процесс интенсивно не протекает (рис. 1). Если в первом случае за 60 мин извлекается 70% железа, то в отсутствие метана извлечение не превышает 20% (рис. 1). Процесс усиливается с повышением температуры. Однако при всех температурах превращение под воздействием цепной реакции протекает намного интенсивнее, чем при воздействии только хлора. За 60 мин в режиме цепной реакции при 1073 К содержимое в исходной навеске железо полностью переходит в FeCl_3 и удаляется из зоны реакции, в то время как при воздействии хлором при этих же условиях превращается только 35% железа.

Необходимо отметить, что по ходу процесса наблюдается интересное явление—постадийное выделение продуктов реакции, уносимых из зоны реакции потоком газов. В начале процесса, после установления определенной скорости подачи газовой смеси, наблюдается выделение элементарной серы: желтые пары элементарной серы газовым потоком выносятся из реактора и оседают в приемнике. Через определенное время наблюдается выделение безводного треххлористого железа бурого цвета, пары которого также выносятся из реактора в приемник, а выделение серы прекращается. Затем выделение треххлористого железа прекращается и наблюдается выделение дихлорида меди. Последний в основном оседает в холодных частях трубки на выходе из реактора.

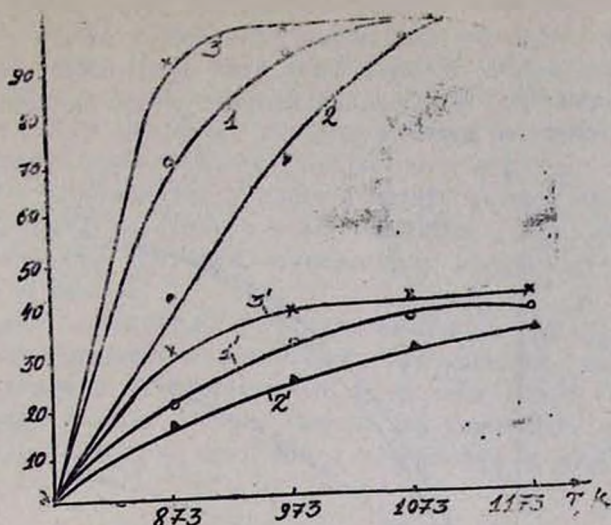


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (α , %) от температуры при постоянном времени процесса 60 мин для: 1 — железа, 2 — меди, 3 — серы при хлорировании халькопирита смесью хлор-метан и 1' — железа, 2' — меди, 3' — серы при хлорировании халькопирита хлором без метана.

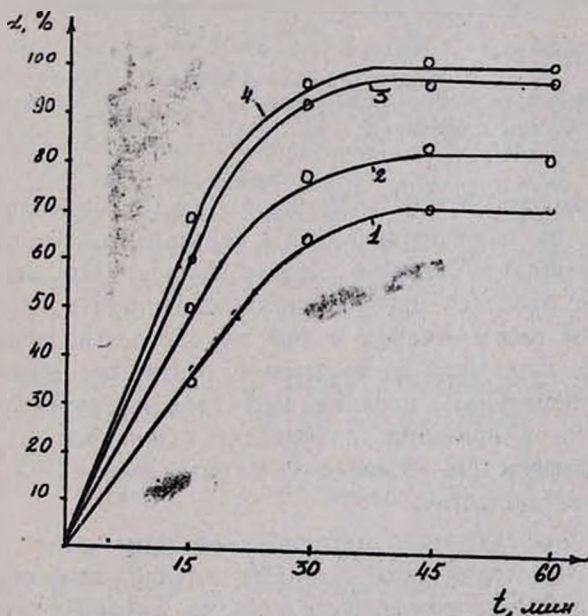


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (α , %) железа от продолжительности процесса при температурах, К: 1 — 873, 2 — 973, 3 — 1073, 4 — 1173.

Это разделение процесса выделения не следует рассматривать как абсолютно строгое разделение во времени. Выделение серы кончается за заметно меньшее время, чем железа и меди. Если сера практически полностью выделяется за 15 ÷ 30 мин в зависимости от температуры, то железо — за 30 ÷ 45 мин, а медь полностью извле-

кается за 60 мин только при наиболее высоких температурах (1073–1173 К). То, что хлорид меди оседает уже непосредственно при выходе из горячей зоны реактора, а хлорид железа достигает приемника, вероятнее всего, связано с разницей в температурах сублимации и перехода в газовую фазу этих соединений. Тем не менее, как уже отмечалось, образование хлорида меди, по данным рис. 2 и 3, более растянуто во времени.

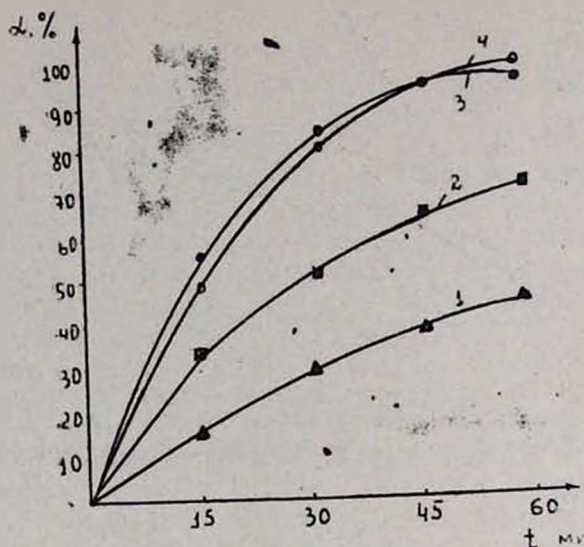


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (α , %) меди от продолжительности процесса при температурах, К: 1 — 873, 2 — 973, 3 — 1073, 4 — 1173.

Чтобы проверить процесс перехода этих соединений в газовую фазу, по мере их образования, были поставлены следующие опыты. В реактор помещалась лодочка с серой и хлоридами меди и железа, полученными в процессе превращения халькопирита. Реактор продувался инертным газом—гелием с той же скоростью газового потока, что и скорость хлор-метановой смеси в основных опытах. При всех изученных температурах переход всех трех компонентов в газовую фазу и унос их в приемник происходит одновременно и за малые промежутки времени (1–2 мин), т. е. разделения этих компонентов во времени не наблюдается.

Известно, что сульфиды металлов при нагревании частично выделяют серу. Выделение серы в нашем случае, особенно при повышенных температурах, может быть связано именно с этим. Поэтому были поставлены опыты, в которых навеска концентрата помещалась в реактор и продувалась инертным газом—гелием. Продолжительность этого опыта составляла 30 мин, т. к. в течение этого времени при всех температурах выделение серы прекращалось. При наиболее высоких температурах (1173 К) наблюдается наиболее интенсивное выделение серы в результате «термического удара», т. е. термического распада сульфида. При этом выделяется практически 50%

серы, содержащейся в концентрате. С понижением температуры выделение уменьшается и при температуре 673 К и ниже прекращается.

На основании этих данных была построена температурная зависимость в координатах Аррениуса и определена энергия активации процесса распада с образованием серы, которая составляет $E_{\text{эф.}} = 24 \div 28$ Дж/моль. Этот результат говорит о том, что выделяется та доля серы, которая слабо связана с металлами, вероятно, в результате структурных особенностей. Можно отметить также, что при воздействии реагирующей газовой смесью выделение серы происходит одинаково эффективно при всех температурах практически с очень малой энергией активации.

Таким образом, сульфиды меди и железа в виде природного халькопирита подвергаются эффективному превращению под воздействием цепной газофазной реакции, что открывает новые возможности и представляет интерес с точки зрения как понимания механизма взаимодействия газ—твердое тело, так и переработки природного рудного сырья.

ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՔԼՈՐ-ՄԵԹԱՆ ԽԱՌՔՆՈՒՐԴԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ն. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ, Վ. Ն. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ս. Վ. ՋԱՊՐՈՍՅԱՆ և Կ. Ա. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քլոր-մեթան խառնուրդի և խալկոպիրիտի փոխազդեցությունը հոսքային պայմաններում ընթանում է որպես համակցված պրոցես, որի հետևանքով ստացվում է էլեմենտար ծծումբ, երկաթի եռքլորիդ և պղնձի երկքլորիդ: Պրոցեսը ուսումնասիրված է մթնոլորտային ճնշման տակ, 873—1173 К ջերմաստիճանային տիրույթում և քլոր-մեթան խառնուրդի 10:1 հարաբերության պայմաններում: Մեթանի բացակայության պայմաններում, երբ բացառվում է զազաֆազ շղթայական ռեակցիայի առաջացումը, քլորացման պրոցեսի ինտենսիվությունը խիստ նվազում է:

TRANSFORMATION OF CHALKOPYRITE UNDER THE INFLUENCE OF CHLORINE + METHANE MIXTURE

A. A. MANTASHIAN, V. A. MARTIROSSIAN, A. V. ZAPROSSIAN
and K. A. MANTASHIAN

It has been shown that in a flow regime under the influence of chlorine + methane gaseous mixture on chalkopyrite a conjugated process occurs during of which elemental sulphur, iron(III) chloride and copper(II) chloride are being formed. The process has been studied under atmospheric pressure at a temperature range 873—1173 K. The initial ratio of Cl_2 to CH_4 in the flow is 10:1. In the absence of methane when one brings only chlorine into the reactor, therefore chain reaction does not arise, there is a sharp decrease in process intensity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мантashian А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 351.
2. Мантashian А. А., Запросян А. В., Мартиросян В. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 9, с. 551.
3. Мантashian А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 8, с. 489.
4. Mantashyan A. A., Bagdasaryan V. R., Zaprossian A. V., Niazyan O. M., Martirosyan V. A. — XI-th Int. Symp. on Combustion Process, Poland, 1989, p. 13.
5. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. — Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, с. 423.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 14—18 (1993 г.)

УДК 541.6.183+547.362

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ *n*-ОКТАНА И ВОДЫ

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

Ереванский государственный университет
Институт химии Люблинского университета, Польша

Поступило 22. V. 1991

На основании изотерм адсорбции *n*-октана и воды из газовой фазы на поверхности модифицированных и немодифицированных оксидов алюминия с использованием уравнений Бенгема-Разака и Фоукса вычислены значения давления тонкого слоя жидкости на поверхности твердого тела, а также дисперсионный и недисперсионный (полярный) компоненты свободной поверхностной энергии.

На основании дифференциального термического анализа определены теплоты адсорбции воды и октана и их зависимости от величины адсорбции.

Табл. 1, библи. ссылки 13.

Во многих процессах, таких, как адсорбция, катализ, смачивание и т. п., поверхностные свойства и природа поверхностных активных центров играют важную роль.

Ранее нами было показано [1], что на поверхности модифицированных и немодифицированных оксидов алюминия образуется гидратный покров, зависящий от поверхностных свойств образцов. Адсорбционные поверхностные соли Al_2O_3 сильно влияют на результаты хроматографического разделения [1].

По данным работы [2], на свойства таких поверхностных жидких слоев влияют природа взаимодействия и величина свободной поверхностной энергии. Свободная поверхностная энергия твердых тел является аддитивной величиной и связана с разной природой межмолекулярных взаимодействий [3]. Фоукс разделяет свободную поверхностную энергию (γ_s) на дисперсионную (γ_s^d) и недисперсионную (γ_s^p) компоненты [4]. Свободную поверхностную энергию, чаще всего,

определяют методом измерения угла смачивания, обладающим многими недостатками [5—7]. Однако её можно определить и на основании адсорбционных данных.

Задачей настоящей работы является определение γ_s^d и γ_s^a , γ модифицированных и немодифицированных оксидов алюминия, теплот адсорбции и десорбции *n*-октана и воды.

Измерения адсорбции, теплот адсорбции и десорбции *n*-октана и воды из газовой фазы проведены при температуре 20° на модифицированном дериватографе «Q-1500a» (МОМ, Венгрия). Методика подробно описана в работах [8—11]. Удельную поверхность определяли теплодесорбцией азота хроматографическим методом. Характеристики модифицированных и немодифицированных образцов оксидов алюминия приведены в работе [1]. Нумерация образцов следующая: «0» — стандартный Al_2O_3 , «1» — чешского производства, «2» — для хроматографии СССР; модифицированные: «3» — NaOH, «4» — HNO_3 , «5» — CH_3COOH .

Изотермы адсорбции *n*-октана и воды, полученные при $T=20^\circ$ на образце «0», указывают на наличие многомолекулярного слоя *n*-октана и воды на поверхности Al_2O_3 . В таблице приведены вычисленные значения числа многослоев *n*-октана (поверхность, занимаемая одной молекулой *n*-октана, $43,3 \text{ \AA}^2$) и воды ($7,06 \text{ \AA}^2$), величины адсорбционной емкости (максимальная величина адсорбции при 20° и $P/P_0=1$) и другие характеристики. Из данных таблицы следует, что наибольшую адсорбционную емкость по отношению к *n*-октану имеет Al_2O_3 образца «3» ($n=2,55$ стат. монослоев), а по отношению к воде — модифицированный образец «4» ($n=4,6$). Следует заметить, что данные адсорбционной емкости образцов для воды (n) хорошо коррелируют с данными, полученными методом термодесорбции [1].

Давление тонкого жидкого слоя (π) на поверхности твердого тела определено с помощью графического интегрирования изотерм адсорбции и с использованием уравнения Бенгэма-Разака:

$$\pi = \frac{RT}{S} \int a(a + b) = \gamma_s - \gamma_{SL},$$

где S — удельная поверхность образца, γ_s , γ_{SL} — свободная поверхностная энергия чистого твердого тела и тела, покрытого тонким жидким слоем, соответственно.

Вычисленные значения давления π в виде функциональной зависимости от значения адсорбции « a » $\pi = f(a)$ показали существование на них перегибов.

В зависимости от природы исследованного материала и смачивающей жидкости, а также от типа межмолекулярных взаимодействий между жидкостью и твердым телом, на поверхности создается тонкий слой жидкости толщиной, соответствующей растекающей, иммерсионной, адгезионной работе смачивания (W_A), или более толстые слои, соответствующие работе смачивания $W_A + \gamma$. На кривой зависимости $\pi = f(a)$ для образца «0» можно заметить перегибы, соответствующие следующим значениям давления тонкого слоя,

мДж/м²: $\pi = 42$ и $\pi_s = 45$ и $\pi_1 = 69$, а для образца „4“ — $\pi_s = 128$ и $\pi_1 = 128$.

В работах [11, 12] показано, что отдельные перегибы на кривых $\pi = f(u)$ соответствуют отдельным работам смачивания, т. е.

$$\pi_s = W_s, \quad \pi_1 = W_1, \quad \pi_A = W_A, \quad \pi_A + \gamma = W_A + \gamma.$$

Учитывая соответствующую модель смачивания исследованных проб *n*-октаном или водой и на основе изотерм адсорбции *n*-октана вычислены дисперсионные компоненты свободной поверхностной энергии, а затем на основе изотерм адсорбции воды — полярные компоненты свободной поверхностной энергии с использованием уравнений, предложенных Фоуксом [4]:

$$W_s = \pi_s = A + B - 2\gamma_1, \quad W_1 = \pi_1 = A + B + \gamma_1,$$

где

$$A = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{0.5}, \quad B = 2(\gamma_s^n \cdot \gamma_L^n)^{0.5}$$

$\gamma_L^d = 21,8$ мДж/м² — дисперсионный компонент свободной поверхностной энергии *n*-октана и воды, $\gamma_L^n =$ мДж/м² — полярный компонент свободной поверхностной энергии воды, γ_L — поверхностное натяжение воды [(72,8 мДж/м²) или октана (21,8 мДж/м²)], γ_s^d — дисперсионный, а γ_s^n — недисперсионный компоненты свободной поверхностной энергии исследованных тел (при вычислении компоненты γ_s^d на основе изотерм адсорбции фактор В равен нулю, в случае *n*-алкана — $\gamma_L^n = 0$). Результаты вычислений γ_s^d , γ_s^n и γ (средние значения) приведены в таблице, из которой следует, что наименьшее значение γ_s^d получено для образца „4“, модифицированного с помощью HNO₃, а наименьшие значения γ_s^n и γ — для образца „5“, модифицированные уксусной кислотой (соответственно 53,8 и 172,8 мДж/м²). В свою очередь, наибольшие значения γ_s^d имеет образец „5“ (114 мДж/м²), а наибольшее значения γ_s^n и γ — образец „2“, чистый оксид (соответственно 140,4 и 235,1 мДж/м²). В работе [13] приведены аналогичные значения вычисленной свободной поверхностной энергии на чистой поверхности оксида алюминия, полученные в ПОХ Гливице. Числовые значения γ_s^d , γ_s^n и γ равны соответственно 50,1; 146,1 и 196,2 мДж/м², что согласуется со значениями, приведенными в таблице. Из данных таблицы следует, что модификация пробы „0“ с помощью NaOH и HNO₃ вызывает значительное уменьшение значений γ_s^d , γ_s^n и γ , а модификация CH₃COOH — увеличение γ_s^d и резкое уменьшение компоненты γ_s^n за счет блокирования полярных поверхностных центров. Так как в научной литературе нет данных относительно значений γ_s^d , γ_s^n и γ , как для чистых, так и для модифицированных образцов оксида алюминия, сравнение полученных нами результатов с литературными данными невозможно. Однако результаты, полученные для чистых оксидов алюминия, позволяют предположить, что вышеуказанная методика вычислений и измерений вполне

приемлема для оценки адсорбционных свойств и свободной поверхностной энергии твердых тел.

Измерения адсорбции *n*-октана или воды при температуре 20° с помощью модифицированного дериватографа позволяли также определить теплоты адсорбции этих жидкостей на поверхностях исследованных оксидов на основании кривых ДТА [10]. Полученные значения теплот адсорбции приведены в таблице, из которой следует, что модификация образца «0» с помощью NaOH и HNO₃ уменьшает значение теплот адсорбции и десорбции воды и *n*-октана. Это связано с блокировкой молекулами модифицирующего вещества наиболее активных центров поверхности оксида и с уменьшением его поверхностной энергии. Однако модификация поверхности оксида уксусной кислотой вызывает почти двухкратное увеличение теплоты адсорбции воды и уменьшение теплоты адсорбции *n*-октана, что может быть связано с увеличением значения компоненты γ_s вследствие модификации образца «0» уксусной кислотой.

Таблица

Параметры	Образцы					
	0	1	2	3	4	5
<i>n</i> -о к т а н						
a_m , ммоль/г	0,81	0,87	0,79	0,8	0,77	0,75
n	2,4	1,7	1,2	2,6	2,3	1,9
Q_m , кДж/моль	9,0	6,99	5,63	5,29	8,74	4,58
в о д а						
a_m , ммоль/г	5,63	7,16	6,72	7,08	9,16	2,32
n	2,8	2,4	1,7	3,8	4,6	1,0
Q_m , кДж/моль	233,9	170,2	184,9	119,2	68,3	116,1
γ_s^d , мДж/м ²	91,34	83,9	94,75	81,64	70,14	114,0
γ_s^n , мДж/м ²	123,4	125,2	140,4	110,4	121,6	59,8
γ_s , мДж/м ²	214,7	219,1	234,1	192,24	192,74	172,8

a_m — максимальная величина адсорбции *n*-октана и воды из газовой фазы при температуре $T=20^\circ$; Q_m — максимальное значение теплот адсорбции *n*-октана и воды; γ_s^d — дисперсионный компонент свободной поверхностной энергии; γ_s^n — полярный компонент свободной поверхностной энергии; γ_s — полная свободная поверхностная энергия; n — количество статистических монослоев.

Из приведенных данных следует, что модифицирование с помощью NaOH и HNO₃ вызывает увеличение адсорбционной емкости по отношению к воде и уменьшение теплот адсорбции воды *n*-октана на поверхности, а модифицирование уксусной кислотой — уменьшение адсорбционной емкости пробы по отношению к *n*-октану и воде и уменьшение значения адсорбции *n*-октана с одновременным увеличением (почти в два раза) значения теплоты адсорбции воды. Используемые нами модифицирующие вещества понижают значения дисперсионного и полярного компонентов свободной поверхностной энергии исследованных образцов.



**ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄԱԿԵՐԵՍԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**II. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՑՈՒՆ ԱՋԱՏ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ԵՎ ԶՐԻ ՈՒ Ե-ՕԿՏԱՆԻ
ԿՆՍՈՐՔՄԱՆ ԶԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Գ. ՍՏԱՇՇՈՒԿ, Ա. ԴՈՄԲՐՈՎՍԿԻ, Ռ. Դ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Մ. ՅԱՐՈՆԵՑ և Գ. Գ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ

Ալյումինիումի օքսիդի մոդիֆիկացված և չմոդիֆիկացված մակերեսների գազային ֆազից ջրի և Ե-օկտանի ադսորբման իզոթերմներից Բենհեմ-Ռազակի հավասարումներով հաշվված են հեղուկ ֆազի բարակ շերտի ճնշման արժեքը պինդ մարմնի մակերեսին, ինչպես նաև մակերեսային ազատ էներգիայի բևեռային և դիսպերսիոն բաղադրիչները, Դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի հիման վրա հաշվված են ջրի և Ե-օկտանի ադսորբման ջերմության կախվածությունը ադսորբման մեծությունից:

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED SURFACE
OF Al_2O_3**

**II. DETERMINATION OF SURFACE FREE ENERGY AND ADSORPTION
HEAT OF WATER AND n -OCTANE VAPORS**

**P. STASZCHOUK, A. DAMBROWSKI, R. D. GAIBAKIAN,
M. YARONETS and G. G. GRIGORIAN**

It has been studied the adsorption of water and n -octane vapors on non-modified and modified Al_2O_3 . Using adsorption isotherms and Benhem—Razak and Fowkes equations, the surface pressure of liquid phase thin film on the solid surface has been calculated. The dispersion of surface free energy and polar components have been calculated too. Using differential thermic analysis method the dependence of adsorption heat on adsorption magnitude has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Стасчук П., Домбровски А., Гайбакян Р. Д., Яронец М., Григорян Г. Г.—Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 3—4, с. 163.
2. Staszczuk P., Waksmandzki A. — Problemy Agrofizyki, Ossolineum. Wroclaw 1982, v. 37, p. 78.
3. Parfitt G. D. — Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, Third Edition, John Wiley and Sons, 1984, p. 339.
4. Fowkes F. M. — Wettig Monograph, Society of Chemical Industry, London. 1967, v. 25, p. 3.
5. Spelt J. K., Absolm D. R., Neumann A. W. — Langmuir, 1986, v. 2, p. 620.
6. Spelt J. K., Neumann A. W. — Langmuir, 1987, v. 2, p. 588.
7. Yekta-Fard M., Ponter A. B. — J. Colloid Interface Sci., 1988, v. 126, p. 134.
8. Staszczuk P. — J. Thermal Analysis, 1985, v. 30, p. 1115.
9. Staszczuk P. — J. Thermal Analysis, 1986, v. 31, p. 911.
10. Staszczuk P. — J. Thermal Analysis, 1986, v. 31, p. 1055.
11. Staszczuk P. — Chromatographia, 1985, v. 20, p. 724.
12. Staszczuk P. — Mat. Chem. Phys, 1985, v. 12, p. 111.
13. Staszczuk P. — Praca habilitacyjna (streszczenie). UMCS, Lublin, 1987, 47s.

АЛКИЛИРОВАНИЕ АММИАКА 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ N-ТРИ(3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АМИНА.

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СИГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 4 V 1990

Изучен процесс алкилирования аммиака 1,3-дихлор-2-бутеном в водной среде. Установлены кинетические закономерности реакции при изменении соотношения реагентов, температуры реакции и концентрации аммиака. Определены оптимальные условия получения N-три(3-хлор-2-бутенил)амин.

Рис. 4, библиографических ссылок 4.

Известно, что взаимодействие аммиака с галогеналкилами приводит к образованию смеси аминов.

В работе [1] описан способ синтеза первичного амина взаимодействием аммиака с 1,3-дихлор-2-бутеном (дихлорбутен) при 105°. В этом случае выход N-три(3-хлор-2-бутенил)амин (третичный амин) незначителен.

Известен также способ получения смеси аминов [2] при комнатной температуре алкилированием водного раствора аммиака дихлорбутеном. Реакция проведена 18% раствором аммиака за 5 ч. При этом выход третичного амина составил 50,6% при конверсии дихлорбутена 76,9%.

Целью настоящей работы является изучение реакции алкилирования аммиака дихлорбутеном и определение оптимальных условий получения третичного амина.

При выполнении данной задачи использован метод количественного хроматографического определения изменения концентраций компонентов химических реакций во времени.

Экспериментальная часть

В 0,5 л колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали расчетное количество водного раствора аммиака и при перемешивании постепенно добавляли дихлорбутен в течение 10 мин. После подачи дихлорбутена через каждые 30 мин из органической части реакционной смеси брали пробу, прибавляли едкий натр и подвергали ГЖХ анализу. Опыт заканчивали при конверсии дихлорбутена около 95%. После отделения органического слоя водный слой насыщали хлористым натрием, прибавляли едкий натр и отделяли органический слой. Затем прибавляли эфир и экстрагировали оставшиеся в воде амины, которые составляли около 0,8% от массы водного раствора. Результаты количественного хроматографического анализа подтверждены ректификацией органики.

Качественные и количественные анализы компонентов реакционной смеси осуществляли на хроматографе «ЛХМ-80-1» с детектором по теплопроводности. Сорбент колонок—«Дихром П» (фракция 0,16—0,25 мм) с нанесенной жидкой фазой ПЭГ-20000 (0,9%) и Твин-65 (0,3%). Газ-носитель—гелий (62 мл/мин). Температурный режим термостата колонок в ходе анализа поддерживали согласно программе 90+6° мин. Площади пиков и времена удерживания компонентов реакционной смеси получали согласно информации цифрового автоматического интегратора. Концентрации компонентов смеси рассчитаны по методу нормировки площадей с учетом калибровочных коэффициентов. Абсолютные калибровочные коэффициенты получены при вышеуказанном температурном режиме термостата колонок хроматографа по известной методике [3].

На основании зависимостей изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени вычисляли изменения конверсий дихлорбутена, выходы и селективности образования продуктов в ходе реакции.

Для вычисления конверсии дихлорбутена в момент отбора пробы использована формула:

$$X = \frac{K_2 C_B + K_2 C_C + K_1 C_D + K_1 C_E}{K_1 C_A + K_2 C_B + K_2 C_C + K_1 C_D + K_1 C_E}, \quad (1)$$

где C_A, C_B, C_C, C_D, C_E — концентрационные доли соответственно дихлорбутена, первичного, вторичного, третичного аминов и хлорбутенола в органической части реакционной смеси; K_1-K_5 — постоянные, учитывающие молекулярные массы компонентов смеси и стехиометрические коэффициенты реакции и соответственно равны:

$$K_1 = 61,58; \quad K_2 = 72,96; \quad K_3 = 79,35; \quad K_4 = 81,74; \quad K_5 = 72,27.$$

Селективность и выход третичного амина в момент отбора пробы вычисляли по формулам:

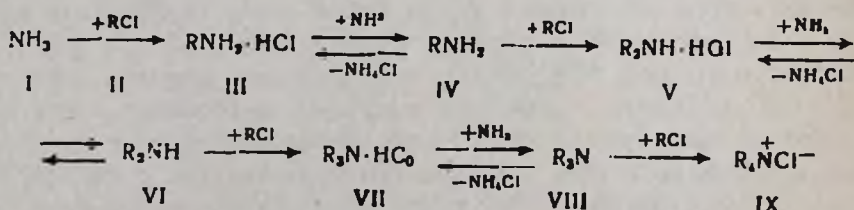
$$\Phi_D = K_4 C_D / (K_2 C_B + K_3 C_C + K_4 C_D + K_5 C_E), \quad (2)$$

$$B_D = K_4 C_D / (K_1 C_A + K_2 C_B + K_3 C_C + K_4 C_D + K_5 C_E), \quad (3)$$

где обозначения те же, что и в формуле (1).

Результаты и их обсуждение

Реакция алкилирования аммиака с дихлорбутеном в водной среде протекает по следующей схеме:



где $R = \text{CH}_2\text{CCl} = \text{CHCH}_2 -$

•

На рис. 3 представлена зависимость выходов продуктов от начальной концентрации аммиака при температуре синтеза 60° и соотношении реагентов I к II, равном 5:1. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации I, как и следовало ожидать, увеличивается общая скорость реакции алкилирования I по сравнению со скоростью гидролиза II. Максимальное значение отношения скоростей реакций алкилирования и гидролиза, равное 13,2, достигается при концентрации аммиака 20% (равновесная концентрация аммиака при 60°). Дальнейшее увеличение концентрации аммиака до 25% приводит к снижению выхода VIII с 85,6 до 78,6%. При этом имели место большие потери аммиака при температуре 60°.

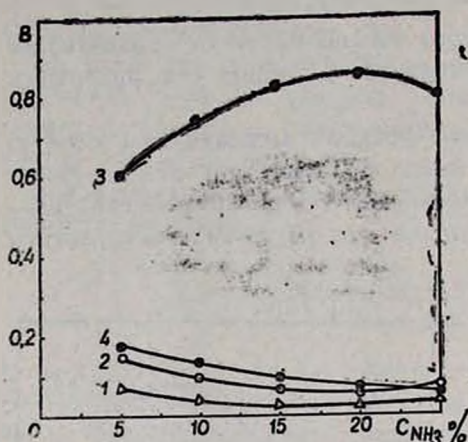


Рис. 3. Зависимость выходов продуктов от начальной концентрации аммиака при температуре реакции 60°, соотношении аммиака к дихлорбутену 5:1. 1 — перв. амин; 2 — втор. амин; 3 — трет. амин; 4 — хлорбутенол.

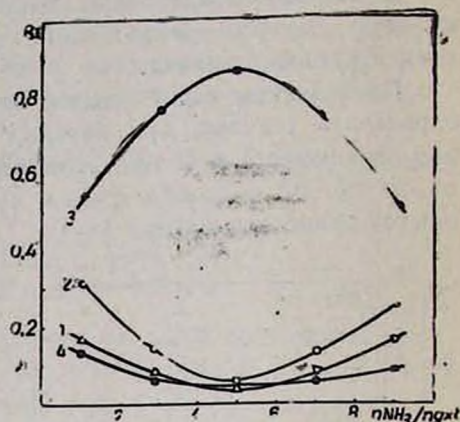


Рис. 4. Зависимость выходов продуктов от молярного соотношения аммиака к дихлорбутену при концентрации аммиака 20%, температуре реакции 60°. 1 — перв. амин; 2 — втор. амин; 3 — трет. амин; 4 — хлорбутенол.

Из рис. 4 видно, что максимального выхода (85,6%) VIII достигает при соотношении реагентов I к II, равном 5:1. При этом показано, что выходы VI и IV соответственно составляют 5,3 и 2,2%. Суммарный выход хлорбутенола незначительно возрастает с увеличением отношения реагентов до 10.

Как видно из вышеприведенных данных, оптимальный выход и селективность целевого продукта достигаются при 5-кратном молярном избытке 20% аммиака, при температуре 60° и продолжительности процесса 3,5 ч.

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆՈՎ ԱՄԻԱԿԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ N-3 (3-ՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆՈՎ)-ԱՄԻՆԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ.

Գ. Գ. ՄԱՅՈՑԱՆ, Յ. Խ. ՍԵԳԵՆԱՆ և Կ. Մ. ՔԱՆՄԱՅՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամիակի ալկիլման պրոցեսը ջրային միջավայրում: Բացահայտված են ռեակցիայի կինետիկ օրինաչափությունները ելանյութ-

ըի հարարերության փոփոխման, ռեակցիայի տարբեր ջերմաստիճանների և ամիակի կոնցենտրացիաների դեպքում: Որոշված են N-3 (3-քլոր-2-բուտենիլ)-ամինի ստացման օպտիմալ պայմանները:

KINETICS OF ALKYLATION OF AMMONIA BY 1,3-DICHLORO-2-BUTENE AND THE OPTIMUM CONDITIONS OF OBTAINMENT OF TRI (3-CHLORO-2-BUTENYL)AMINE

G. P. MATSOYAN, F. Kh. SNGRIAN and K. Ts. TAHMAZIAN

The alkylation of ammonia in water solutions has been studied. The dependence of reaction kinetics on the ratio of initial reagents concentration and temperature has been revealed. The optimum conditions of obtainment of tri (3-chloro-2-butenyl)amine have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Isuda, Ioshida — J. Pharm. Soc. Japan, 1948, p. 68, 99; C. A., 1953, p. 8008.
2. Варданян Н. Г.—Синтез и некоторые химические превращения аминаоацетиловых соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1956, с. 66.
3. Жуковский А. А.—Руководство по газовой хроматографии. М., Мир, 1969, с. 292.
4. Лебедев Н. Н.—Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988, с. 260.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 23—28 (1993 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.9

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ α -МОДИФИКАЦИИ С НАЛИЧИЕМ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Л. А. ГЮЛАМИРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 18 X 1991

Исследована формовочная смесь на основе полуводного гипса с наличием измельченного вспученного перлита (насыпного веса 180 кг/м^3) и лимонной кислоты. Установлено, что с применением измельченного вспученного перлита и лимонной кислоты в качестве добавок улучшаются требуемые качества формовочного гипса. Показано влияние процесса формования на регулирование сроков схватывания, увеличение количества водопоглощения, сокращение времени сушки гипсоперлитовых форм, а также сокращение расхода энергии.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

На Ереванском фарфорово-фаянсовом заводе для приготовления формовочной смеси употребляется гипс α -модификации—быстротсхва-

тывающийся с коротким сроком схватывания, низким водопоглощением и длительным периодом сушки.

Из литературы известны изделия на гипсовом вяжущем с применением вспученного перлита [1], которые обладают низкой прочностью, большой объемной массой и низкой водоотдачей. Целью настоящей работы являлось получение формовочной смеси с длительным сроком схватывания, большим водопоглощением и прочностью, более кратким временем сушки. Поставленная цель была достигнута с помощью добавок измельченного вспученного перлита с содержанием фракции (менее 50 мкм—70÷80%) в количестве 5—20% от общей массы компонентов и лимонной кислоты—0,01% от массы полугидрата.

Измельчение вспученного перлита приводит к повышению открытой пористости до 60—70% при насыпном весе 180 кг/м³. Композиция содержит следующие компоненты, масс. %: гипс—80—95%, измельченный вспученный перлит—5—20%, лимонной кислоты 0,01% от массы полугидрата сульфата кальция. Нормальная густота формовочного теста (В/Г) составляет 50—70%.

В результате проведенных лабораторных исследований изучено соотношение гипса с измельченным вспученным перлитом и лимонной кислоты. Использование именно измельченного вспученного перлита обеспечивало требуемые качества формовочной смеси: уменьшало время сушки, увеличивало водопоглощение, а также приводило к формовочным образцам с меньшим объемным весом.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по изучению влияния добавок (измельченного вспученного перлита и лимонной кислоты) на сроки схватывания, сушки, процент водопоглощения формовочных образцов. При этом прочность получаемого продукта остается в пределах требуемого стандарта [2].

Экспериментальная часть

Гипс и измельченный вспученный перлит в сухом состоянии перемешивали в вышеуказанных соотношениях, затем добавляли в воду. Для равномерного распределения лимонная кислота вводилась в воду в количестве 0,01% от массы гипса. Затем этой водой затворяли смесь при водогипсовом отношении 55÷70% (табл. 1). Количество воды определяли экспериментальным методом [2]. Оптимальная нормальная густота формовочного теста составляла В/Г—55÷65% (табл. 1).

Вводимое в формовочную массу определенное количество воды обеспечивало требуемую пластичность смеси. Внесение в смесь гипсоперлита лимонной кислоты (0,01% от массы гипса) удлиняет сроки начала схватывания с 4 до 14 мин, конец схватывания—с 8 до 25 мин (табл. 2).

Водопоглощение и водоотделение являются определяющими факторами при получении фарфорово-фаянсовых и керамических изделий.

Определение водопоглощения гипсоперлитовых образцов проводили в эмалированной ванне по методике [3]. Водопоглощение из-

вестного (заводского) гипса составляет $22 \div 23\%$, предлагаемой нами гипсоперлитовой смеси $32 \div 36\%$, что соответствует стандарту, а именно, водопоглощение должно быть не менее 30% (табл. 2). Определение времени сушки (водоотделение) проводилось согласно методике [4]. Срок полного водоотделения характеризуется временем, прошедшим от начала сушки до окончания процессов водоотделения при $t = 50-55^\circ$.

Таблица 1

Нормальная густота формовочного теста

Соотношение компонентов, масс. %			Вес сухих компонентов, г	Кол-во воды, мл	Расплав лепешки, мл	Нормальная густота В/Г, %
гипс	лимонная кислота от массы гипса	измельченный вспученный перлит с содержанием фракции менее 50 мкм — (50—80%)				
100	0,01	0	250	125	180	50
95	0,01	5	300	165	180	55
90	0,01	10	300	180	180	60
85	0,01	15	300	195	180	65
80	0,01	20	300	210	180	70

Таблица 2

Изменение свойств гипсоперлитовых образцов в зависимости от состава компонентов (масс. %)

Соотношение компонентов, масс. %			Сроки схватывания, мин		Прочность, кгс/см ²						Водопоглощение, %
					на изгиб			на сжатие			
гипс	лимонная кислота от массы гипса	измельченный вспученный перлит с содержанием фракции менее 50 мкм — (50—50%)	начало	конец	2 ч	1 сут	7 сут	2 ч	1 сут	7 сут	
100	0,01	0	4	8	35	59	120	55	75	155	23
95	0,01	5	14	25	35	59	115	50	70	150	30
90	0,01	10	14	25	32	54	105	47	60	135	32
85	0,01	15	14	25	30	51	100	44	60	110	36
80	0,01	20	14	25	27	45	70	40	50	80	40
95	—	5	5	9	36	59	115	50	70	150	31
90	—	10	5	10	21	53	103	46	58	133	33
85	—	15	6	11	30	51	100	43	57	108	36
80	—	20	6	12	25	44	68	39	48	77	41

У известного для сравнения гипса водоотделение продолжалось 3 дня, а у предлагаемой нами формовочной смеси срок сушки сокращался до 22—24 ч (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость процента водоотделения гипсоперлитовых образцов от времени сушки и от состава компонентов

Соотношение компонентов, масс. %.			Исходная влажа, %	Процент водоотделения в зависимости от времени										Остаточная влажность, %
				в р е м я ч										
гипс	лимонная кислота от массы	изм-льченный вспученный пер- лит с содержанием фракции менее 59 мкм — (50—80%)		1	4	10	18	22	24	50	60	65	70	
100	0,01	0	23,88	1,11	2,77	5,56	8,94	12,22	16,33	18,47	19,83	20,77	20,77	3,11
95	0,01	5	30,02	3,79	13,79	20,28	22,27	28,80	28,80					2,22
90	0,01	10	32,82	4,15	14,90	21,00	24,82	30,50	30,50					2,32
85	0,01	15	35,36	6,07	16,78	25,00	33,21	33,21	33,21					2,15
80	0,01	20	40,50	7,80	18,50	26,40	35,00	35,00	35,00					5,10

Результаты опытов и их обсуждение

Таким образом показано получение гипсоперлитовой формовочной смеси на основе измельченного вспученного перлита, лимонной кислоты и гипса в нормальных условиях, соответствующей требованиям ГОСТа. Наличие в формовочной смеси измельченного вспученного перлита увеличивает пористость (открытая пористость—43—50%) получаемого образца, в результате чего уменьшается объемный вес—0,9—1 г/см³ (у известного для сравнения гипса объемный вес—1,33 г/см³, а открытая пористость—30%).

Благодаря легкому заполнителю формовочные образцы получают пористыми и легкими, поэтому увеличивается величина водопоглощения (32—36%) и сокращается время сушки. Удлинение сроков схватывания также является немаловажным фактором для получения формовочных образцов. За короткий срок (начало схватывания—4 мин, конец схватывания—8 мин) невозможно литье формовочного шлама. Поэтому необходимо замедление сроков схватывания с помощью добавки.

Установлено, что лимонная кислота (карбоновая кислота) воздействует на процесс гидратации полугидрата. Определяющим фактором скорости гидратации является число карбоксильных групп, присутствующих в добавке. При добавке растворенной в воде кислоты на активных центрах α -полугидрата образуются комплексы—соли кислоты, препятствующие гидратации полугидрата. Карбоксильные группы лимонной кислоты уменьшают активность атомов кальция и замедляют сроки схватывания формовочной смеси [5].

У полученного продукта установлены объемное расширение (усадка)—0,1%, остаточная влажность—2,0% и способность растворения в кислотах, что соответствует допустимым пределам по ГОСТу.

Таким образом, предлагаемую нами формовочную смесь, без сомнения, можно использовать в производстве для получения фарфорово-фаянсовых изделий.

ՁԵՎԱՎՈՐ ՆՄՈՒՇԻ ԽԱՌՆՈՐԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՓՐՓՐԵՑՎԱԾ-ՄԱՆՐԱՑՎԱԾ ՊԵՐԼԻՏԻ ԵՎ ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ α -ՄՈՒԴԻՖԻԿԱՑԻԱՑԻ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԿՈՍՄԱԶԻԴՐԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

1. 2. ԳՅՈՒԼԱՄԻՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է գիպսի կիսահիդրատի հիման վրա ձևավոր նմուշի խառնուրդը փրփրեցված-մանրացված պերլիտի (լցվածքային կշիռը 180 կգ/մ³) և կիտրոնաթթվի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ փրփրեցված-մանրացված պերլիտը և կիտրոնաթթուն, օգտագործելով հավելույթի ձևով, բարելավում են ձևավոր նմուշի խառնուրդի պահանջվող հատկությունները: Ցույց է տրված ձևավորման ընթացքում կարգավորող ազդեցությունը կապակցման ժամանակի, ջրակլանման քանակի մեծացման, չորացման ժամկետի կրճատման, ինչպես նաև էներգիայի ծախսի կրճատման վրա:

ОBTAINMENT OF MOULDED MIXTURE ON THE BASIS OF CALCIUM SULFATE SEMIHYDRATE OF α -MODIFICATION IN THE PRESENCE OF BREAKED AND FOAMED PERLITE AND CITRIC ACID

L. H. GJULAMIRIAN

Moulded mixture of semihydrate gypsum obtained in the presence of broken and foamed perlite (its fulfilled weight is 180 kg/m^3) and citric acid has been studied.

It has been established that when broken and foamed perlite and citric acid are used as additions the moulded mixture of gypsum acquires required properties.

It has been shown that moulding has a regulatory influence on linking time, on increasing in adsorbed water amount, on shortening of drying time, as well as on decreasing of energy consumption.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Жуков А. В.—Материалы и изделия на основе вспученного перлита. М., 1972, с. 86.
2. Гипсовые вяжущие—ГОСТ 125-79.
3. Воробьев В. А.—Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов. М., Высшая школа, 1964, с. 11.
4. Бутт Ю. М., Тимашев В. В.—Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 224.
5. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Кристостурян Б. Е.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 3, с. 165.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 28—31 (1993 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.432—546.723

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА НИЛЬСКИМ СИНИМ «А» В СИЛИКАТАХ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 VII 1991

Изучено взаимодействие железа (III) с основным красителем оксазинового ряда нильским синим «А». Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата хлорферрата нильского синего: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость закону Бера и т. д. В качестве экстрагента применяется дихлорэтан.

Разработанная методика применена для определения железа в каолине и никелевых сплавах.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 7.

Для определения микрограммовых количеств железа ранее нами были применены красители трифенилметанового [1, 2], тиазинового [3], родаминового [4] и диазинового [5] рядов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя оксазинового ряда—нильского синего «А» (НСА).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор железа (III) готовили растворением навески препарата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6М HCl . Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрически [6]. Раствор красителя готовили растворением в воде навески препарата марки «индикатор ч.д.а.». Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16».

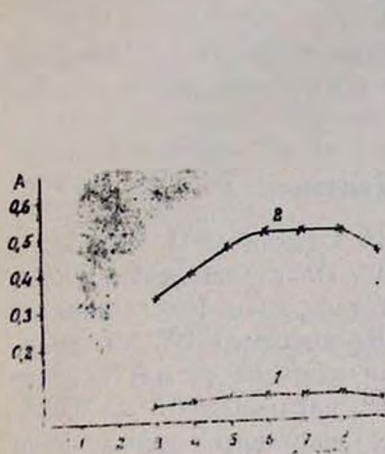


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов хлорферрата НСА от кислотности водной фазы: 1—хол.; 2—ИА; $[\text{Fe(III)}] = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $\lambda = 650 \text{ нм}$.

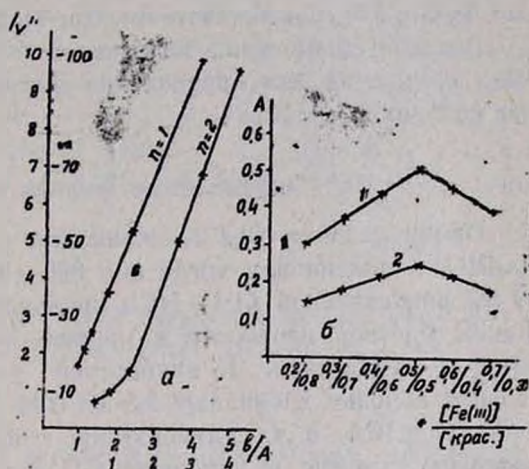


Рис. 2. Определение молярного отношения хлорферрата железа (III) и катиона красителя в ионном ассоциате: а — методом прямой линии Асмуса; б — методом изомольных серий. Общая молярная концентрация: 1 — $6,02 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; 2 — $3,01 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Для определения оптимальных условий экстракции железа (III) была изучена зависимость ОП экстрактов от основных факторов. Так, установлено, что НСА с хлоридным анионным комплексом железа (III) образует ионный ассоциат, который экстрагируется дихлорэтаном. Другие растворители, такие, как бензол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, а также сложные эфиры, не экстрагируют ни ионный ассоциат, ни простую соль красителя (ОП=0). Максимум светопоглощения дихлорэтанового экстракта наблюдается при длине волны $\lambda = 645\text{—}655 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda = 650 \text{ нм}$. Ионный ассоциат хлорферрата с НСА практически полностью извлекается из 6—8 М растворов HCl (рис. 1). Дальнейшие исследования проводили в растворе 7 М HCl . Постоянное и максимальное значения ОП экстрактов ионного ассоциата достигаются при концентрации $9,7 \cdot 10^{-5}\text{—}1,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ красителя НСА. Дальнейшее увеличение

концентрации красителя приводит к повышению ОП «холостого опыта» и понижению ОП ионного ассоциата. Экстракционное равновесие создается в течение 1 мин. Методом повторной экстракции был определен фактор извлечения ($R=0,96$). Окрашенный экстракт устойчив в течение 5 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации железа 0,2—5,0 мкг/мл . Среднее значение кажущегося мольного коэффициента светопоглощения $\bar{\epsilon}=84000 \pm 600$. Чувствительность метода, рассчитанная по 3s-критерию, составляет 0,66 мкг Fe/мл . Мольное отношение железа (III) к катиону красителя НСА в ионном ассоциате, определенное методами прямой линии Асмуса (рис. 2, а) и изомолярной серии (рис. 2, б), оказалось равным 1:1.

Определению 2 мкг железа не мешают: $2,4 \cdot 10^5$ -кратные количества Ni, $3,5 \cdot 10^4$ -кратные Ca, Mg; $7,4 \cdot 10^3$ -кратные Ge, Cd; $1,4 \cdot 10^3$ -кратные Al, Zn, Mn, Co. Мешают Au, Ga, Tl, Sn.

Разработанная нами на основании полученных данных методика была применена для определения железа (III) в каолине и никелевых сплавах.

Определение железа в каолине

Пробу каолина (0,2 г) сплавляют с 2,5 г смеси (4:1) KNaCO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в платиновом тигле при 800—1000°. Плав растворяют в 40—50 мл разбавленной (1:1) HCl, приливают 1 мл конц. HNO_3 , кипятят 5 мин. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, доливают до метки воды. К аликвотной части раствора (1 мл) в делительной воронке добавляют 3,5 мл 8 М HCl, приливают 0,5 мл 0,05% раствора НСА, 5 мл дихлорэтана, после минутного встряхивания разделяют фазы и измеряют ОП экстракта на спектрофотометре «СФ-16» при длине волны $\lambda=650 \text{ нм}$, $v=0,3 \text{ см}$ (табл.).

Таблица

Определение железа в каолине и никелевых сплавах ($P=0,95$; $n=6$)

Объект	Железо, %		$\bar{C}_x, \text{мкг}$	$Sr \cdot 10^{-2}$	$\pm t_a \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{мкг}$
	взято	найдено			
Никелевый сплав	0,3250	0,3230	12,89	2,08	0,27
	0,1910	0,1902	7,61	1,10	0,12
Каолин	1,3141	1,3180	13,18	2,50	0,37

Определение железа в никелевых сплавах [7].

Навеску пробы (0,1 г) помещают в коническую колбу, приливают 5—7 мл царской водки, нагревают на слабом огне до прекращения бурной реакции, затем до полного разложения пробы. Приливают 3—5 мл H_2SO_4 (1:2), выпаривают до прекращения выделения паров SO_3 . Сухой остаток растворяют в 7 М HCl и в мерной колбе емкостью 25 мл, доливают до метки. 7 М HCl. Далее в аликвотной

части раствора (1 мл) определяют железо по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Разработанный нами метод определения железа отличается избирательностью, что позволяет проводить определение железа без его предварительного отделения.

ԵՐԿԱԹԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՆԵՂՈՍՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՑ «Ա»-ՈՎ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

Ծ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկաթի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը՝ օքսազինային շարքի ներկանյութ՝ նեղոսյան կապույտ «Ա»-ով աղաթթվային միջավայրում: Հաստատված են երկաթի (III) լուծաճանման և իոնական ասոցիատի առաջացման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Լուծիչի դերում կիրառվել է դիքլորէթան: Մշակված մեթոդը կիրառվել է կաոլինում և նիկելի համաձուլվածքներում երկաթի որոշելու համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON BY NILE BLUE „A” IN SILICATES AND NICAEL ALLOYS

Zh. M. ARSTAMIAN

The basic dye of oxazine series—Nile Blue „A” for determination of microgram amounts of Iron (III) has been used.

The optimum conditions of the ionic associate formation and of the extraction of Iron (III) e. g. acidity of aqueous phase, the concentration of the dye, the limits when the principal law of photo absorption is valid, the composition of ionic associate have been determined.

As solvent dichloroethane has been used.

The worked out method has been used for determination of Iron (III) in nikel alloys and kaolin.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1, с. 115.
2. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 1, с. 99.
3. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 1, с. 104.
4. Арстамян Ж. М., Манасян Л. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 1, с. 99.
5. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 2, с. 82.
6. Тараян В. М.—Меркуроредуктометрия. Ереван. Изд. ЕГУ, 1980, с. 49.
7. Никитина Е. И.—Ускоренные полумикрохимические методы анализа металлов и сплавов. М., Госхимиздат, 1956, с. 90, 170.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.476.1+822.3+867.4.07

ХИМИЯ 4-БУТАНОЛИДОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1991

Обобщены и систематизированы имеющиеся в литературе данные о способах получения 4-бутанолидов на базе оксидов.

Библ. ссылок 110.

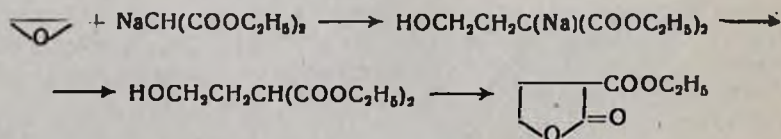
Соединения, содержащие лактонное кольцо, входят в состав многих природных соединений растительного происхождения, действуя на микро- и макроорганизмы. Так, большинство сердечных гликозидов в своей структуре содержит лактонную группу—гликозиды строфанта, типа строфантина К, применяемого при острой сердечно-сосудистой недостаточности, в том числе на почве инфаркта миокарда. К ним относятся также другие природные лактонсодержащие производные: конваллятоксин, эризимин, эризимозид, коразид, кардиовален, тауремезин и другие.

С давних времен для лечения глистных инвазий применялись листья полыни, в которых содержится сантонин, представляющий собой лактон гексагидронафталинового ряда, и артемизин [1, 2]. Многие соединения типа пилокарпина, оказывающие холинергическое действие, также являются производными 4-бутанолидов [3—7]. Активными противогрибковыми препаратами являются клавидин и нодин [8, 9]. На основе лактонов путем различных превращений получены различные синтетические препараты [10—21].

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы способы получения 4-бутанолидов на базе органических оксидов, которые можно сгруппировать следующим образом.

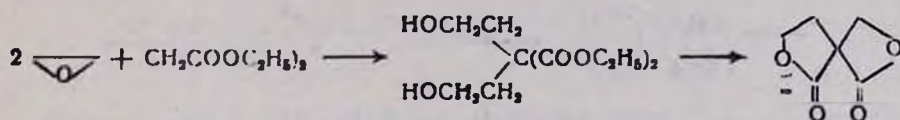
1. Синтез бутанолидов на базе оксида этилена

Еще в 1899 г. Траубе и Леман осуществили конденсацию оксида этилена с натриймалоновым эфиром в среде абсолютного спирта и показали, что получается натриевое производное β-оксиэтилмалонового эфира, которое после подкисления и перегонки переходит в 2-этоксикарбонил-4-бутанолид [22, 23].

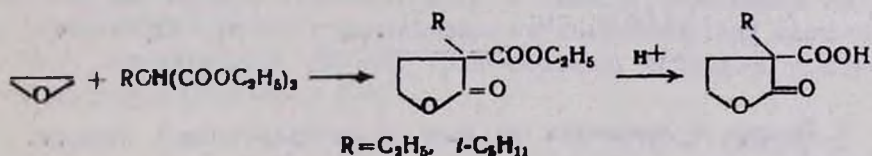


В. В. Феофилакт и А. С. Онищенко, изменив условия взаимодействия оксида этилена с малоновым и ацетоуксусным эфирами, получили 2-этоксикарбонил-, 2-карбокси- и 2-ацето-4-бутанолиды с более высокими выходами.

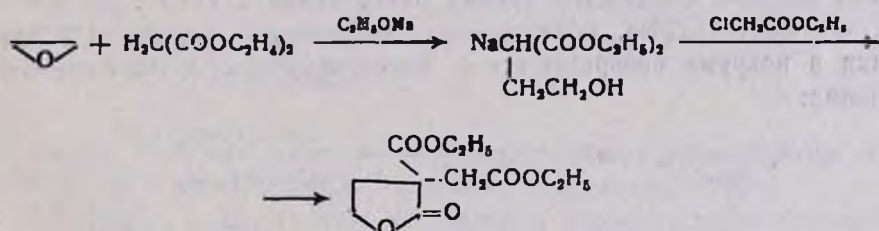
Присоединение оксида этилена к малоновому эфиру в условиях реакции Кневенегеля в присутствии вторичных аминов впервые было описано К. Г. Пакендорфом. Он заметил, что реакционная смесь, оставленная при комнатной температуре, на десятые сутки мгновенно саморазогревается. Температура достигает 70—80°, вслед за чем начинается обильное выделение кристаллического дилактона, выход которого увеличивается при избытке оксида этилена [24].



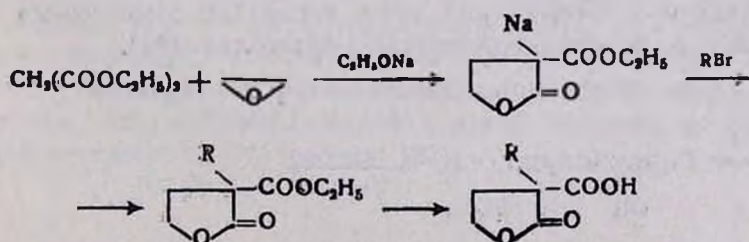
Продолжая изучение оксидной конденсации в присутствии вторичных аминов, авторы, осуществив взаимодействие оксида этилена и замещенных малоновых эфиров в присутствии пиперидина при комнатной температуре, получили 2-замещенные 2-этоксикарбонил-4-бутанолиды с хорошими выходами. Кислотный гидролиз последних привел к 2-алкил-4-бутанолидам [18].



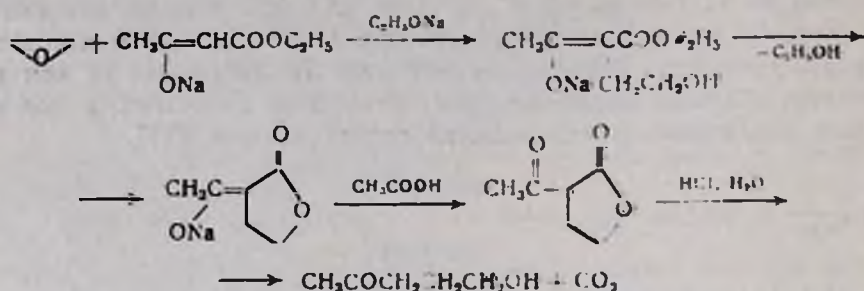
Продукт реакции оксида этилена с малоновым эфиром канадские химики использовали как исходное соединение в синтезе 2-этоксикарбонил-2-этоксикарбонилметил-4-бутанолида [25].



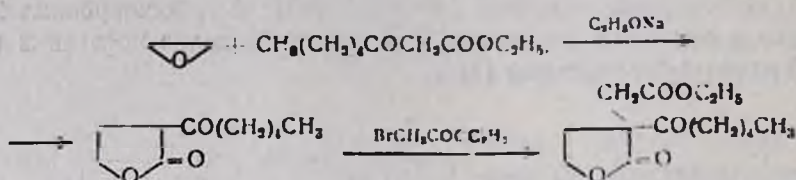
Исследовано несколько вариантов взаимодействия оксида этилена с малоновым эфиром и получены бутанолиды с хорошими выходами согласно схеме:



С целью получения ацетопропилового спирта, необходимого для приготовления важных трипанацидных препаратов, исследована реакция между оксидом этилена и натрийацетоуксусным эфиром. Показано, что в результате образуется лактон (β-оксипропил) ацетоуксусной кислоты, который кетонным расщеплением легко превращается в ацетопропиловый спирт [26], что впервые было доказано Кнунянцем.

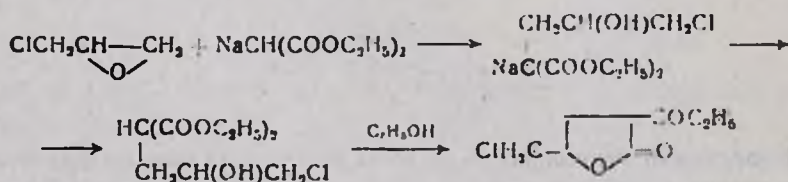


Р. Вольфом и М. Ленфантом описано образование 2-капроил-2-этоксикарбометил-4-бутанолида как промежуточного продукта при синтезе 3-метоксикарбометил-2-пентилтетрагидрофурана [27]:

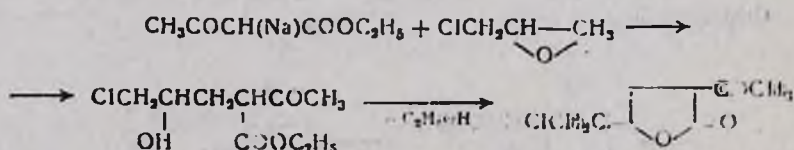


2. Синтез бутанолидов на базе галогензамещенных оксидов.

Еще в работах Траубе и Лемана изучалось взаимодействие эпихлоргидрина с натриймалоновым и натрийацетоуксусным эфирами в среде спирта [22, 23]. Установлено, что в случае натриймалонового эфира вначале образуется трудно растворимое в спирте соединение состава $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{ClNa}$, которое после разложения кислотами и перегонки в вакууме превращается в 2-этоксикарбонил-4-хлорметил-4-бутанолид:

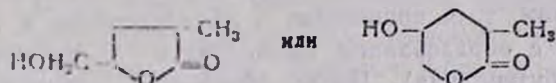


В случае же натрийацетоуксусного эфира образуется 3-хлор-2-гидроксипропилацетоуксусный эфир, который с отщеплением этанола переходит в 2-ацетил-4-хлорметил-4-бутанолид [23].



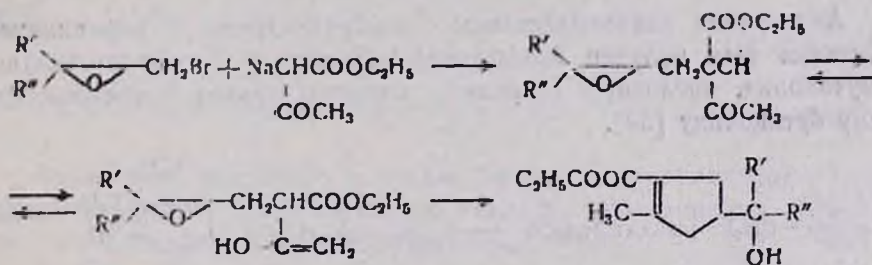
Подобные превращения с раскрытием оксидного кольца эпихлоргидрина в протонном растворителе—спирте были проведены и изучены и другими авторами [28—32].

Ф. Н. Степанов, изучив конденсацию α -оксидов с эфирами ацетоуксусной кислоты, имеющими хотя бы один водородный атом в α -положении, пришел к выводу, что эта реакция не приводит к получению ожидаемого 2-алкил-2-ацетилпроизводного бутанолида вследствие отщепления ацетильной группы [33]. Так, соединению, полученному из эпихлоргидрика и натрийметилацетоуксусного эфира, автор приписал одну из следующих формул:



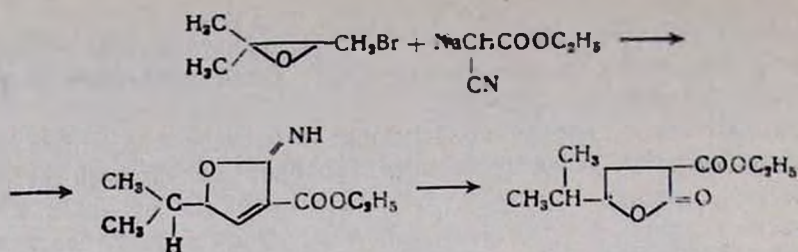
Однако работы многих авторов опровергают эти данные [22—30].

Интересные результаты были получены при алкилировании металлических производных карбонильных соединений α - и β -бромоксидами [34—38]. В отличие от эпихлоргидрина реакция α -бромоксидов с натрийацетоуксусным эфиром протекает с образованием соединений, содержащих оксидный цикл. Так, при взаимодействии натриацетоуксусного эфира с 1-бром-2,3-эпоксидом, 1-бром-3-метил-2,3-эпоксидом и 1-бром-3,4-эпоксидом в этаноле образуются дигидрофураны вследствие внутримолекулярного взаимодействия оксидного цикла с гидроксильной группой транс-енольной формы β , γ -эпоксидалкилацетоуксусного эфира [35].

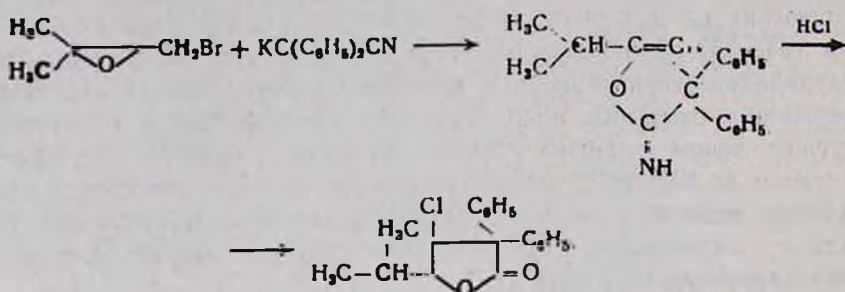


На основе 2-метил-3,4-эпоксид-1-бутена и ацетоуксусного эфира Казарян П. И. и др. получили 3-изопропенилбутанолиды [36].

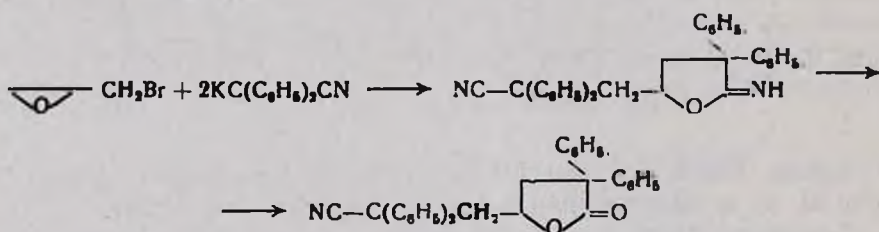
Темникова Т. И. и сотр. исследовали также взаимодействие β -бромоксидов с реагентами, содержащими рядом с подвижным водородом весьма активную нитрильную группу. Ими была проведена реакция β -бромоксида изопентана с натрийциануксусным эфиром в среде абсолютного спирта и был получен кристаллический продукт с 45% выходом, который представлял собой смесь двух веществ. Из этой смеси ими выделен в малых количествах малоустойчивый α -этоксикарбонил- γ -изопропил- $\Delta^{2,3}$ -иминобутенолид, который легко гидролизуется при действии разбавленной соляной кислотой в α -этоксикарбонил- γ -изопропил- $\Delta^{2,3}$ -бутенолид [37].



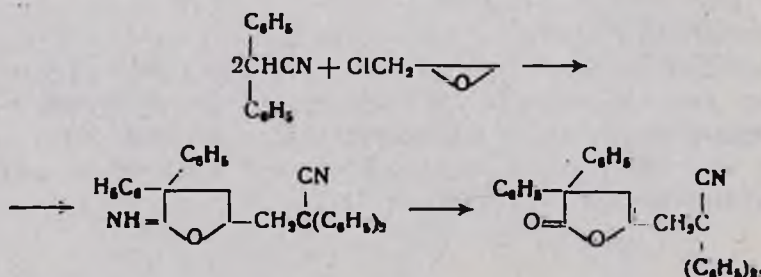
Ими было установлено также, что и при взаимодействии β-бромоксида изопентана с дифенилацетонитрилом в среде трет. бутилового спирта протекает реакция, аналогичная взаимодействию с циануксусным эфиром, т. е. происходят С-алкилирование и раскрытие оксидного цикла с образованием иминолактона (α,α-дифенил-γ-изопропиламино-Δ^{α,β}-бутенолида). После обработки спиртовым раствором хлористого водорода и щелочью получается 2,2-дифенил-3-хлор-4-изопропил-4-бутанолид.



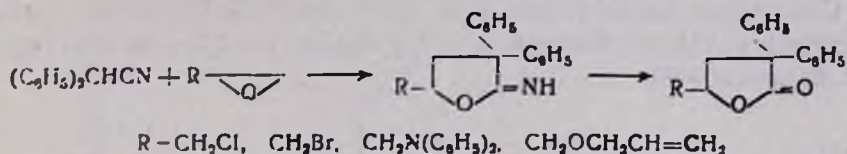
Аналогично взаимодействием эпибромгидрина с дифенилацетонитрилом был получен 2,2-дифенил-4-(2¹-циан-2¹,2¹-дифенилэтил)иминобутанолид, кислотный гидролиз которого привел к соответствующему бутанолиду [39].



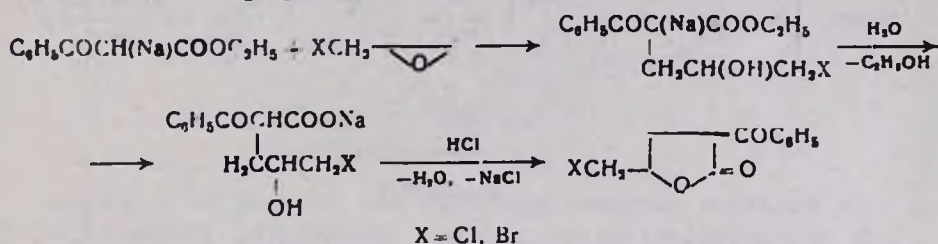
Ранее [40] этот иминобутанолид был получен взаимодействием эпихлоргидрина с дифенилацетонитрилом в присутствии амида натрия.



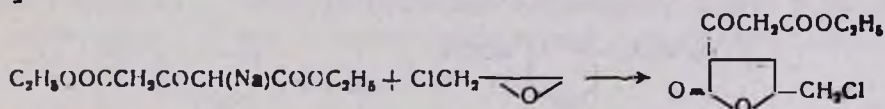
В зависимости от условий реакции эпихлоргидрин дает или 3,3-дифенил-5-хлорметилтетрагидро-2-фуранонимин, или 3,3-дифенил-5-(β,β-дифенил-β-цианоэтил)-тетрагидро-2-фуранонимин с 65—70% выходами, которые, гидролизуясь соляной кислотой, переходят в соответствующие бутанолиды [40].



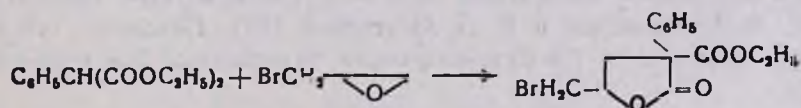
Впервые Геллер заметил, что эпихлор- и эпибромгидрины, конденсируясь с натриевым производным этилового эфира бензоилуксусной кислоты в среде спирта, образуют 2-бензоил-4-хлор(бром)метил-4-бутанолиды [41].



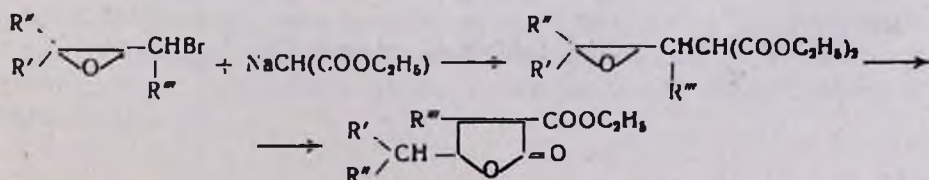
Далее он же показал, что эпихлоргидрин, конденсируясь с натриевым производным диэтилового эфира ацетондикарбоновой кислоты, образует 2-(2'-этоксикарбонилацетил)-4-хлорметил-4-бутанолид [42].



Аналогично протекает и взаимодействие эпибромгидрина с диэтиловым эфиром фенилмалоновой кислоты, приводящее к 4-бромметил-2-этоксикарбонил-2-фенил-4-бутанолиду [43].

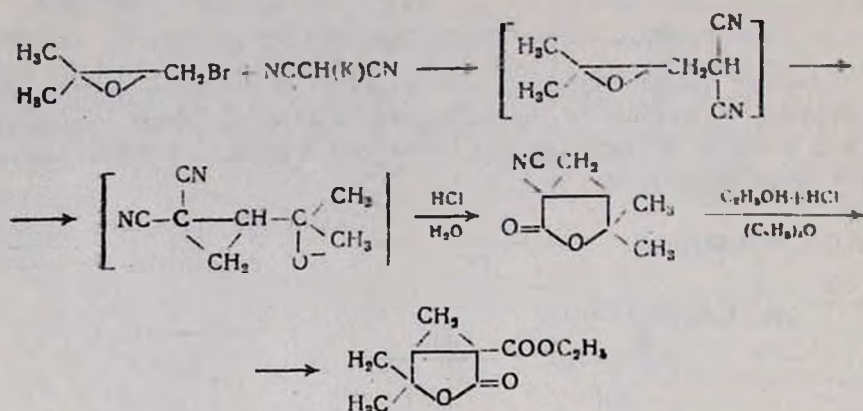


Соединениям, образующимся в результате реакции натриймалонового эфира с α-бромоксидами бутена-1, бутена-2 и 2-метилбутена-2, было приписано строение 2-этоксикарбонил-4-алкил-Δ^{α,β}-бутенолидов. При этом считалось, что эти лактоны получаются вследствие перегруппировки и отщепления молекулы спирта от β,γ-эпоксиналкималоновых эфиров [44].

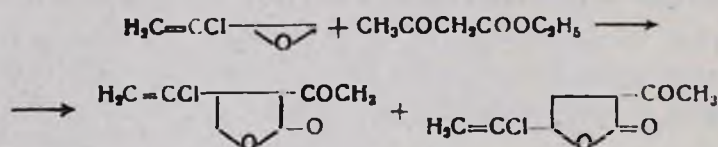


Однако ряд фактов свидетельствует о том, что за счет внутри-молекулярной перегруппировки первоначально образующихся β, γ -эпоксисилмалоновых эфиров при наличии подвижного атома водорода получают γ -лактоны 1-оксисил-2-карбометоксипропан-2-карбоновой кислоты [45].

Соединения аналогичного типа получены Б. А. Еришовым взаимодействием калиймалонитрила с 1-бром-3-метил-2,3-эпоксипропаном в трет. бутаноле [46].

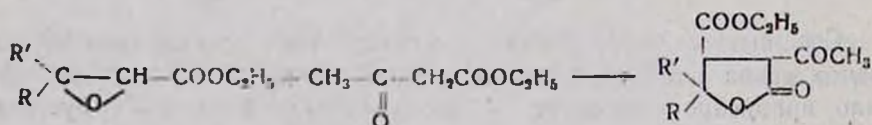


При взаимодействии натрияцетоксусного эфира с оксидом хлорпропена образуется смесь 2-ацетил-3-(1'-хлорвинил)- и 2-ацетил-4-(1'-хлорвинил)-4-бутанолидов [47].

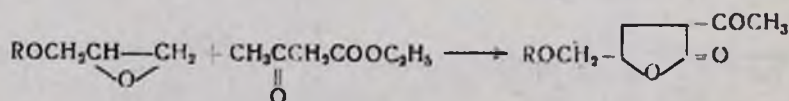


3. Синтез бутанолидов на базе эфиров глицидола и глицидных кислот

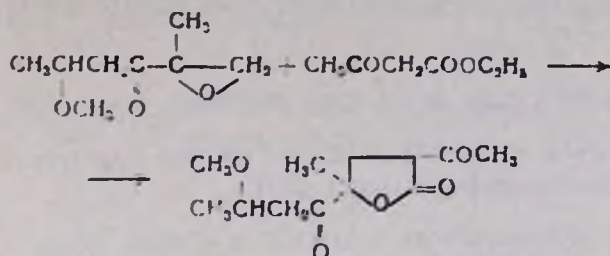
Взаимодействие глицидных эфиров с ацетоуксусным эфиром изучено Г. В. Челинцевым и Е. Д. Осетровой [48]. Показано, что в результате получают 3,4-функционально замещенные 2-ацетил-4-бутанолиды.



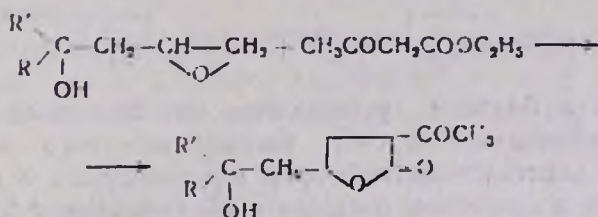
Ван Зилом и сотр. исследовалась конденсация глицидиловых эфиров с ацетоуксусным эфиром [49].



И. Н. Назаровым разработан метод получения замещенных 2-ацетил-4-бутанолидов [50].

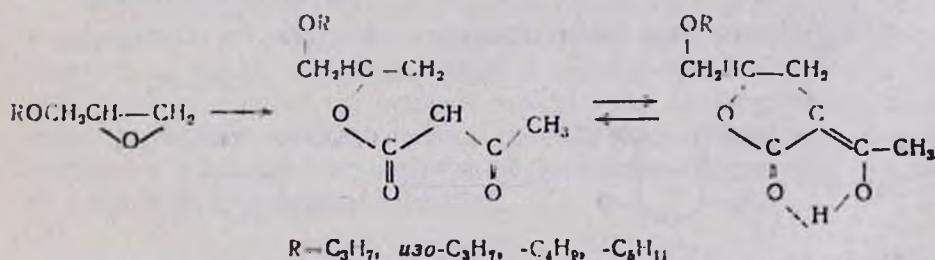


2-Ацетил-4-бутанолиды со спиртовой группой в боковой цепи получают по схеме [51]:



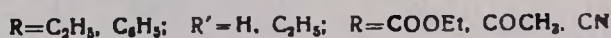
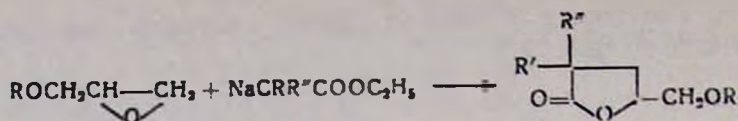
Известно, что кислоты или их эфиры, имеющие оксидный цикл в β , γ -положении, неустойчивы и легко перегруппировываются как в кислой, так и в щелочной среде в предельные лактоны или оксилактоны [52, 53].

Ф. Г. Пономарев с сотр. изучили конденсации ряда эфироксидов с натрийацетоуксусным эфиром. Полученные ими 2-ацето-4-алкоксиметил-4-бутанолиды представляли собой таутомерную смесь кетонной и *цис*-енольной форм с внутримолекулярной водородной связью [54, 55].

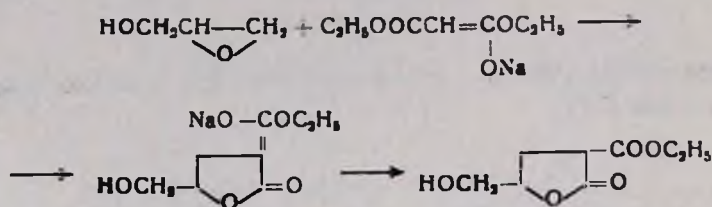


Ф. Г. Пономаревым был синтезирован ряд 4-алкилзамещенных 2-ацето-4-бутанолидов, которые также представляют собой таутомерную смесь кетонной и *цис*-енольной форм [56, 57].

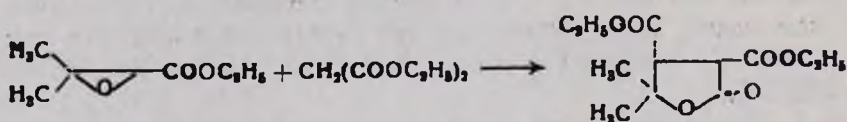
С целью выявления направления раскрытия цикла глицидных эфиров под действием нуклеофильных реагентов были исследованы реакции этилового и фенилового эфиров глицидола с натрийпроизводными малонового, этилмалонового, ацетоуксусного и циануксусного эфиров. Показано, что раскрытие оксидного кольца идет только у незамещенного углеродного атома с образованием соответствующих 4-бутанолидов [58].



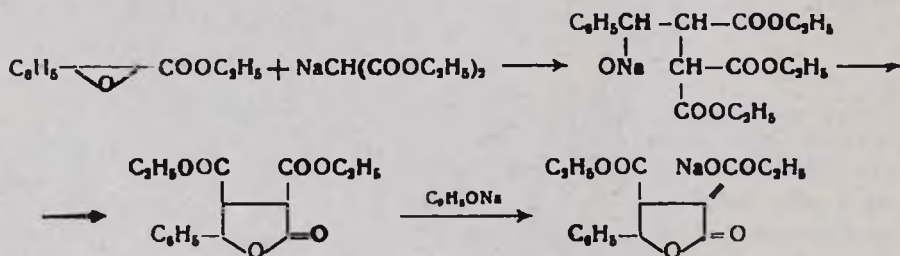
Сам глицидол с натриймалоновым эфиром образует 2-этоксикарбонил-4-гидрокси-метил-4-бутанолид [30].



Галлером и Бланком установлено, что глицидные эфиры способны конденсироваться за счет разрыва оксидного кольца. Ими найдено, что диметилглицидный эфир конденсируется с натриймалоновым эфиром в спиртовом растворе с образованием 4,4-диметил-2,3-диэтоксикарбонил-4-бутанолида по схеме:

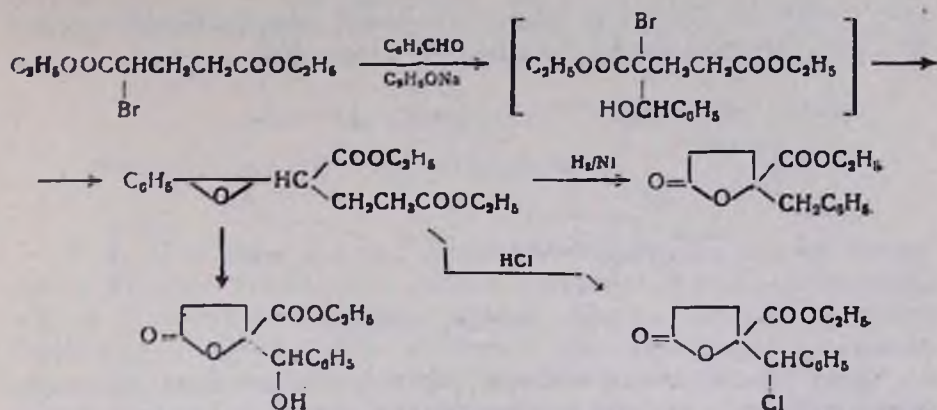


В продолжение этих исследований авторами изучена конденсация фенилглицидного эфира с малоновым эфиром, протекающая по следующей схеме [59]:

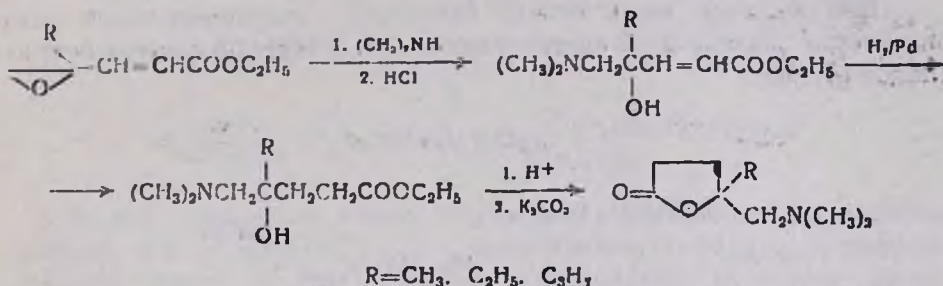


Установлено, что между диметилглицидным и ацетоуксусным эфирами конденсации не происходит.

Конденсацией эфира α -бромглутаровой кислоты с бензальдегидом в присутствии этилата натрия Желин и Чигнес получили эпоксисоединение, которое гидрированием на никелевом катализаторе Ренея превратили в 4-бензил-4-этоксикарбонил-4-бутанолид, действием фосфорной кислоты — в 4-(1'-фенил-1'-гидрокси) метил-4-этоксикарбонил-4-бутанолид, а эфирного раствора хлористого водорода — в 4-(1'-фенил-1'-хлор) метил-4-этоксикарбонил-4-бутанолид [60].



4-Диметиламинометил-4-этил-4-бутанолид был получен взаимодействием эфира 4-алкил-4,5-эпокси-2-пентановой кислоты с диметиламином в атмосфере водорода в присутствии палладиевой черни [61].



Подвергнув эпоксиактоновую кислоту солянокислому гидролизу, А. В. Данилова и сотр. получили 5,5-дилактон [62, 63].

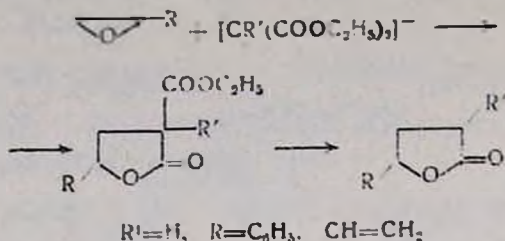
Взаимодействием эфиров 3-метил-4,5-эпокси-2-пентановых кислот с аминами и последующим гидрированием гидрохлоридов образующихся соединений получены эфиры 5-амино-4-окси-3-метилвалериановой кислоты, которые существуют в виде пары диастеромеров. Кипячение последних в подкисленных соляной кислотой водных или метанольных растворах приводит к образованию гидрохлоридов 4-аминометил-3-метил-4-бутанолидов [64].

4. Синтез бутанолидов на базе других оксидов.

Изучение оксидной конденсации привело к выводу о том, что строение конечного продукта зависит от условий проведения реакции. Так, если к кипящему спиртовому раствору малонового эфира медленно прибавить оксидное соединение, то в этом случае единственными продуктами являются 4-алкил-4-бутанолиды, а если прибавление оксида проводится при 40°, то получают 4-алкил-4-этоксикарбонил-4-бутанолиды с 70—75% выходами [65].

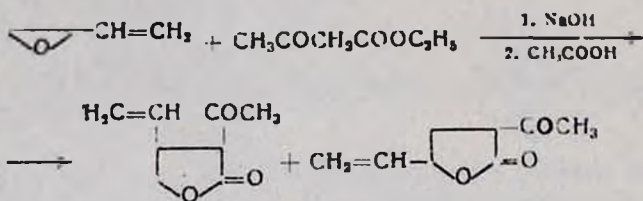
Изучив действие электрофильных заместителей в оксиде этилена на направление раскрытия оксидного цикла, авторы установили, что

они облегчают раскрытие оксидного цикла при содействии нуклеофильного агента—аниона малонового эфира [66].



С целью выяснения влияния характера заместителя на направление раскрытия кольца несимметричных α -оксидов изучена конденсация оксидов пропилена, стирола и бутадиена (1,2-эпоксибутена-3) с ацетоуксусным эфиром и показано, что в случае первых двух оксидов получается только по одному лактону—2-ацетил-4-метил- и 4-фенил-4-бутанолиды, соответственно.

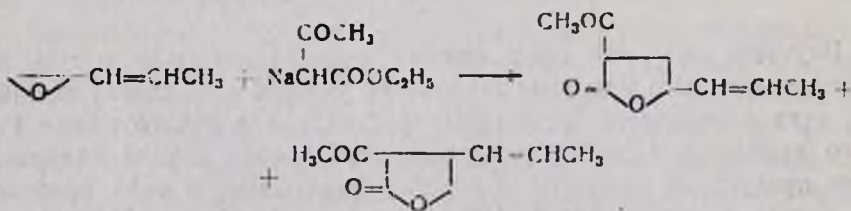
При переходе же к оксиду бутадиена получается смесь двух изомерных лактонов—2-ацетил-4-винил- и 2-ацетил-3-винил-4-бутанолидов [67, 36].



Полученные результаты отличаются от результатов реакции оксида стирола и 1,2-этоксн-бутена-3 с циануксусным эфиром, т. к. в этом случае образуются два диастереомерных бутанолида—2-циан-4-фенил- и 4-винил-4-бутанолиды, соответственно [68].

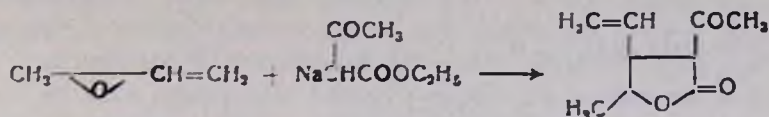
Следовательно, можно предположить, что, помимо пространственных факторов, на направления раскрытия кольца влияют и другие неуставленные факторы.

Взаимодействие 1,2-эпоксипентена-3 с натрийацетоксусным эфиром—присоединение, которое приводит к образованию двух изомерных лактонов—2-ацетил-4-пропенил- и 2-ацетил-3-пропенил-4-бутанолидов [69].

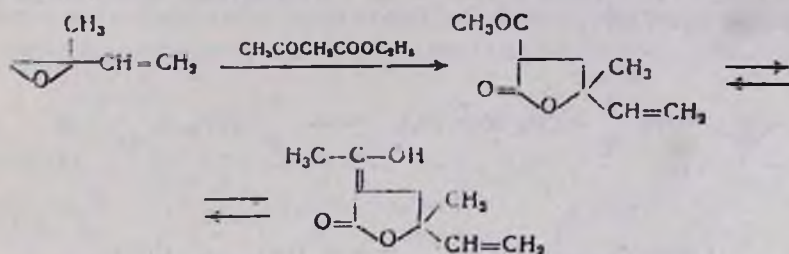


Так как реакционная способность первичного атома углерода оксидного цикла, как и в случае других несимметричных оксидов, выше, чем у вторичного, то преимущественно получается 2-ацетил-4-пропенил-4-

бутанолид, а в 2,3-эпоксипентене-4 анион реагента атакует третий, более реакционноспособный атом углерода и приводит в качестве основного продукта реакции к 2-ацетил-3-винил-4-метил-4-бутанолиду.

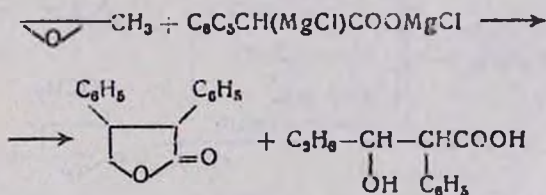


Ф. Г. Пономарев и сотр., развивая исследования в этом направлении, изучили конденсацию оксида изопрена (1,2-эпокси-2-метилбутена-3) с натрийацетоуксусным эфиром. Авторы, ожидая, что анион ацетоуксусного эфира будет атаковать преимущественно пространственно доступный первичный атом углерода оксидного цикла, приписали полученному лактону строение 2-ацетил-4-винил-4-метил-4-бутанолида, представляющего собой равновесную keto-енольную систему [70].

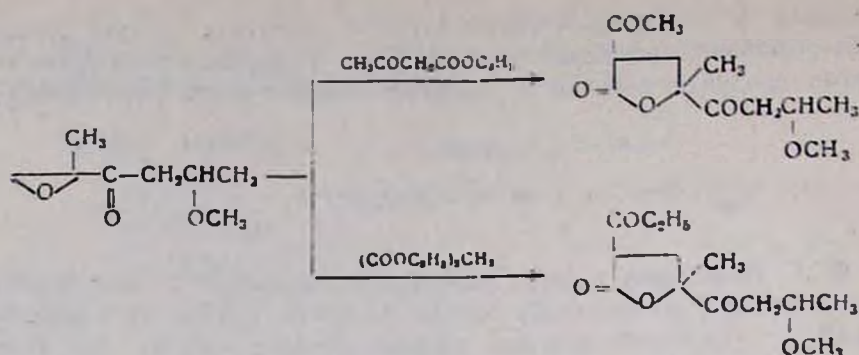


Второй возможный изомер—2-ацетил-3-винил-3-метил-4-бутанолид, который мог образоваться из-за возможности стабилизации положительного заряда на C₂, получается в небольшом количестве вследствие раскрытия цикла за счет сопряжения с двойной связью.

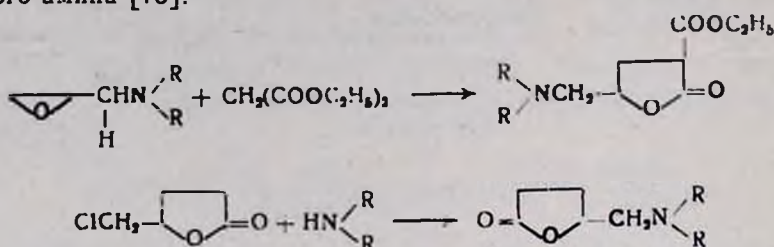
Интересно отметить, что в отличие от оксида стирола и циклогексена оксид пропилена с солью магнийхлорфенилуксусной кислоты (реактивом Иванова), помимо α-фенил-β-гидроксивалериановой кислоты, образует два стереоизомерных 2-фенил-3-метил-4-бутанолида с низкими выходами [71].



При конденсации 1-эпокси-2-метил-3-оксо-5-метоксигексана с ацетоуксусным и малоновым эфирами в присутствии этилата натрия Назаров и сотр. выделили 2-ацетил-4-метил-4-(2'-метокси)бутироил- и 2-этоксикарбонил-4-метил-4-(2'-метокси)бутироил-4-бутанолиды с высокими выходами [72].

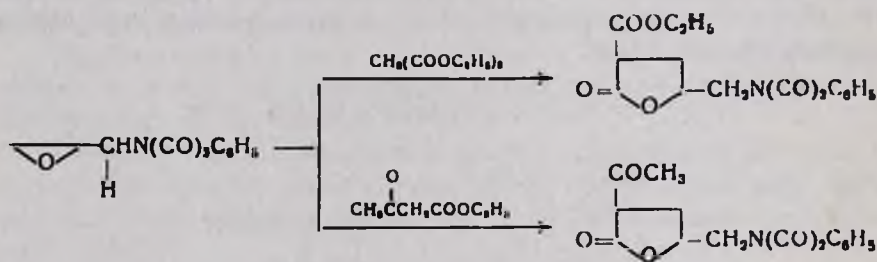


Французскими учеными получен 3-диалкиламино-4-бутанолид взаимодействием 3-алкиламино-1,2-эпоксипропана с малоновым эфиром и последующим омылением и декарбоксилированием. Структура установлена встречным синтезом из 4-хлорметил-4-бутанолида и вторичного амина [73].

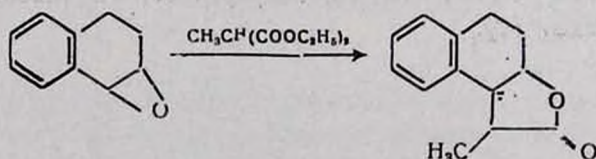


Вариацией аминов авторами получены различные аналоги.

Для осуществления синтеза противосудорожных препаратов (гистидина и др.) взаимодействием ацетоуксусного и малонового эфиров с 3-фталимидо-1,2-эпоксипропаном были получены соответственно 2-ацетил-4-фталимидометил- и 2-этоксикарбонил-4-фталимидометил-4-бутанолиды [74].



Определенный интерес представляет реакция между 1,2-эпкси-3,4-дигидронафталином и метилмалоновым эфиром, приводящая к соединению, близкому по своей структуре к природному продукту сантонину и к его производному—гипосантону [75].



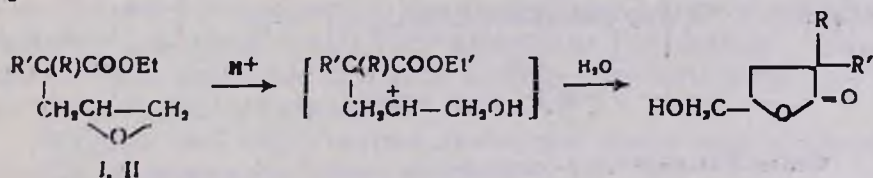
5. Синтез бутанолидов на базе замещенных глицидилмалоновых и ацетоуксусных эфиров.

Замещенные глицидилмалоновые (I) и α -ацетоуксусные эфиры (II) являются универсальной базой для получения разных функционально замещенных 4-бутанолидов [80—82], поэтому одним из классических методов получения 4-бутанолидов можно считать конденсацию органических α -оксидов с β -дикарбонильными соединениями.

Синтез 2-алкил-2-ацетил-4-гидроксиметил-4-бутанолидов

Кислотный гидролиз алкилглицидилмалоновых и алкилглицидил-ацетоуксусных эфиров осуществлен в присутствии небольших количеств серной кислоты. Установлено, что реакция гладко протекает при 80—85° и завершается в течение 3 ч.

В результате из оксидов I с хорошими выходами получены 2-замещенные-4-гидроксиметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды [76—78], а из оксидов II—2-алкил-2-ацетил-4-гидроксиметил-4-бутанолиды [79, 80].



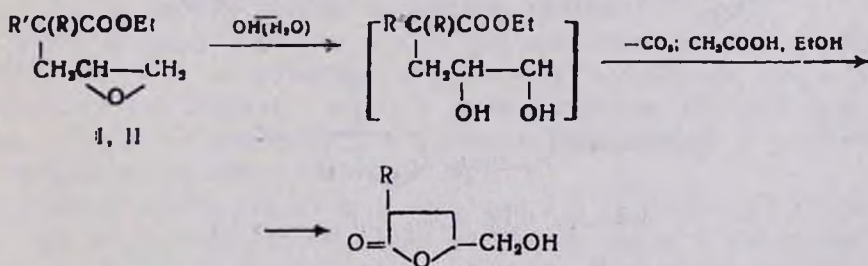
$\text{R}' = \text{COOEt}$ а. $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; б. $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$; в. $\text{R} = \text{изо-C}_8\text{H}_{11}$; г. $\text{R} = \text{H}_7\text{H}_{17}$;

д. $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$; е. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_3$; ж. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$;

$\text{R} = \text{COCH}_3$ а. $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$; б. $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{11}$; в. $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$,

Синтез 2-алкил-4-гидроксиметил-4-бутанолидов

Непосредственно из оксидов I, II щелочным гидролизом и декарбоксилированием получены 2-алкил-4-гидроксиметил-4-бутанолиды [79, 80].

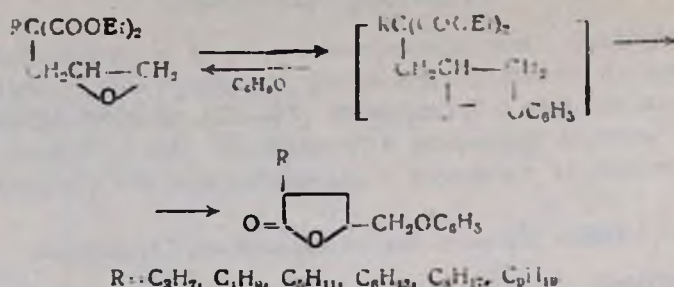


$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

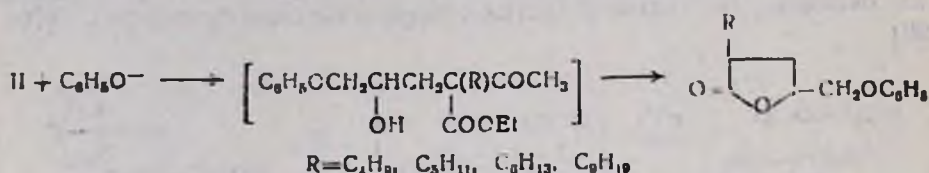
Синтез феноксилактонов

При взаимодействии алкилглицидилмалоновых эфиров с фенолом в присутствии эквимольного количества металлического натрия в среде как апротонного биполярного растворителя—диоксана, так и полярного растворителя—спирта, образуются продукты присоеди-

ния с последующим декарбонизированием—2-алкил-4-феноксиметил-4-бутанолиды [81].



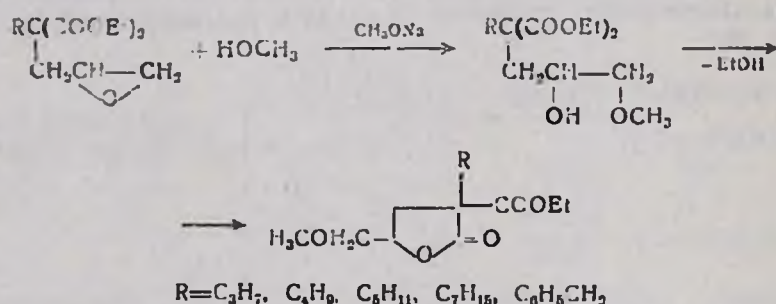
2-Алкил-4-феноксиметил-4-бутанолиды получены также взаимодействием алкилглицидилацетоксусных эфиров с фенолом в присутствии различных количеств фенolata натрия в среде диоксана и спирта. Реакция проводилась как с эквимольными количествами реагентов, так и в избытке фенола и оксида [82].



Синтез 2-алкил(бензил)-4-метоксиметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов.

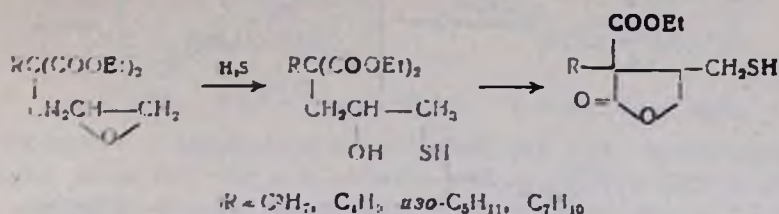
Хорошо известно, что γ -алкоксилактоны—биологически активные вещества, могущие найти применение в качестве антивирусных препаратов, стимуляторов нервной системы [83].

Реакция метилового спирта с алкилглицидилмалоновыми эфирами в присутствии метилата натрия приводит к 2-алкил(бензил)-4-метоксиметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолидам [84].



Синтез 2-алкил-4-меркаптометил-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов

Взаимодействие алкилглицидилмалоновых эфиров с сероводородом в водно-спиртовом растворе в присутствии гидрата окиси бария, при комнатной температуре приводит к образованию 2-алкил-4-меркаптометил-2-этоксикарбонил-4-бутанолида [85].



Дилактоны

Спиродилактоны являются малоизученными соединениями [86—88], что связано в основном с ограниченностью способов их получения. С целью расширения путей синтеза спиродилактонов аллил (γ-хлоркротил)глицидилмалоновые эфиры были подвергнуты окислению перекисью водорода в среде уксусного ангидрида. В результате окисления с 55—65% выходами получены, γ,γ-дигидроксиметил- и γ-ацетил-γ-гидроксиметилспиродилактоны.

Кислотным гидролизом названных оксидов получены соответственно 2-аллил-4-гидроксиметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолид и 2-(3'-хлоркротил)-4-гидроксиметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолид, окислением которых перекисью водорода в среде уксусного ангидрида получены те же спиродилактоны [89].

Разработанный метод синтеза дилактонов такого рода можно считать препаративным.

Ацетиллактоны получены также взаимодействием оксидов I с натрийацетоуксусным эфиром в среде абсолютного спирта [90].

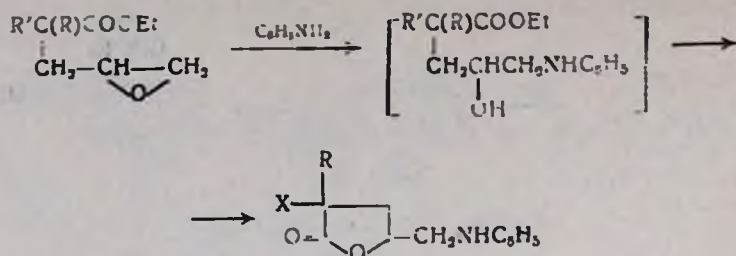
Полифункциональные аминолактоны

Способы получения замещенных и незамещенных аминолактонов сводятся в основном к превращениям производных аминокислот и некоторых γ-лактонов. Можно считать, что не существует общего препаративного метода получения аминолактонов, что делает разработку такого метода весьма актуальной задачей.

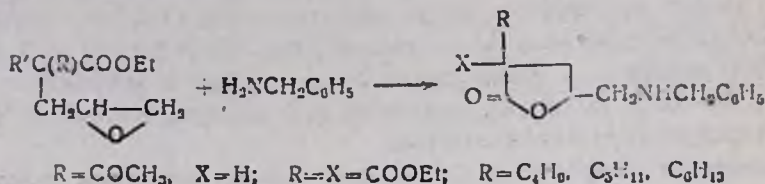
Установлено, что оксиды I и II под действием анилина раскрываются с атакой по наименее замещенному и наиболее стерически доступному углеродному атому с промежуточным образованием β-аминоспиртов, циклизующихся в условиях эксперимента в γ-лактоны с отщеплением этилового спирта [91, 92].

Реакции между анилином и оксидами I и II были осуществлены как при эквимольном соотношении реагентов, так и в избытке анилина, как в присутствии воды, так и без нее. Наилучшие же выходы лактонов (R=COOEt) получаются при эквимольном соотношении реагентов.

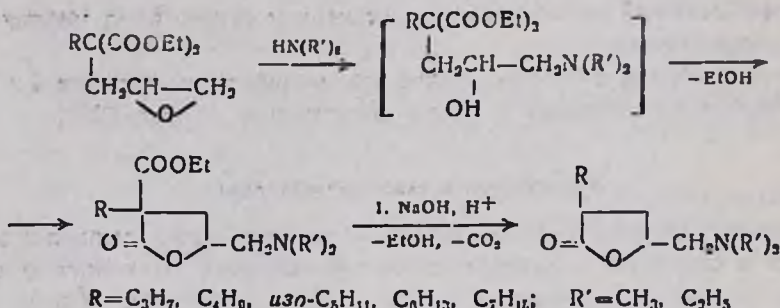
На выходы лактонов оказывает влияние и длина алкильного радикала, увеличение которой приводит к повышению выходов.



Проведенные исследования показали, что бензиламины с оксидами I и II также образует лактоны [93].



В результате реакции алкилглицидиламалоновых эфиров с диметил- и диэтиламинами при 40° образуются 2-алкил-4-диалкиламинометил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды.

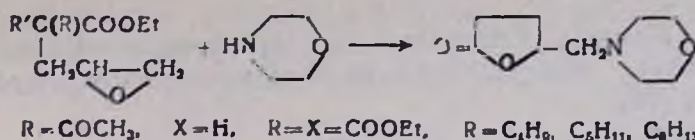


При взаимодействии оксидов I с пирролидином и пиперидином при эквимольном соотношении реагентов происходит расщепление углерод-кислородной связи с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-пирролидинометил-4-бутанолидов и 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-пиперидинометил-4-бутанолидов [94].

Взаимодействие оксидов II с пирролидином и пиперидином приводит к 2-алкил-4-пирролидинометил-4-бутанолидам и 2-алкил-4-пиперидинометил-4-бутанолидам [94].

Конденсация оксидов I и II с морфолином изучена при разных температурах и разных соотношениях исходных веществ [94].

В результате этой реакции получают соответственно 2-алкил-4-морфолинометил-4-бутанолиды и 2-алкил-4-морфолинометил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды. Установлено, что реакции оксидов II с 67—81% выходами протекают при температуре 120° и соотношении оксид—морфолин 1:2, а оксидов I—при 140° в эквимольном соотношении.



Оксиды I с пиперазингексагидратом как при эквимольном соотношении реагентов, так и в избытке пиперазингексагидрата образуют два продукта—2-алкил-4-пиперазинометил-4-бутанолид и 1,4-ди(2-алкил-4-бутанолидометил)пиперазин [95].

При взаимодействии оксидов I с бензотриазолом в присутствии воды, без воды и в водном спирте [96] при эквимольных соотношениях основными продуктами реакций являются 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-бензотриазолометил-4-бутанолиды, выходы которых повышаются в водном растворе спирта [96].

При проведении реакции в водной среде, кроме указанных лактонов, были выделены 2-алкил-4-бензотриазолометил-4-бутанолиды [96].

Синтез 2-алкил-4-этоксикарбонил-4-фталидометил-4-бутанолидов

Исследование взаимодействия оксидов I с фталимидом показало, что при 200° после раскрытия α -оксидного кольца происходит внутримолекулярная перэтерификация с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-фталидометил-4-бутанолидов [97].

Были получены также 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-гидроксиметил-4-бутанолиды и некоторое количество известного в литературе N-этилфталимида [98]. Следовательно, можно предположить, что фталимид действует не только на оксидное кольцо, но и на одну из этоксикарбонильных групп, превращая ее в кислотную. В результате оксидное кольцо расщепляется и происходит внутримолекулярная циклизация с образованием гидроксилактонов, а сам фталимид превращается в N-этильное производное.

При конденсации 2,3-эпоксипропил-N-фталимида [99] с алкилмалоновыми эфирами в среде абсолютного этилового спирта в присутствии этилата натрия образуются 2-алкил-4-фталидометил-4-бутанолиды.

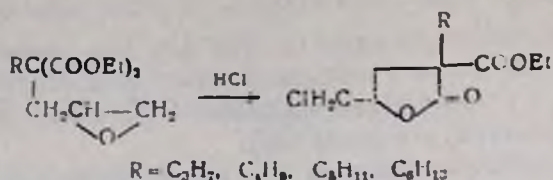
Синтез лактон-лактамных соединений

Оксидное кольцо I и II под действием лактамов раскрывается согласно правилу Красуского с образованием промежуточных соединений, которые уже в условиях опыта циклизуются в γ -лактоны с отщеплением спирта. Из оксида I образуются 2-алкил(бензил)-4-(2'-оксопирролидинометил)-2-этоксикарбонил, 2-алкил(бензил)-4-(N-метилкапролактил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды [100], а из оксидов II—2-алкил-4-(2'-оксопирролидинометил)- и 2-алкил-4-(N-метилкапролактил)-4-бутанолиды [101].

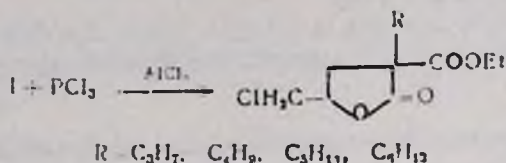
Синтез 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов

С целью получения галогензамещенных γ -лактонов исследована реакция алкилглицидилмалоновых эфиров (I) с эфирным раствором

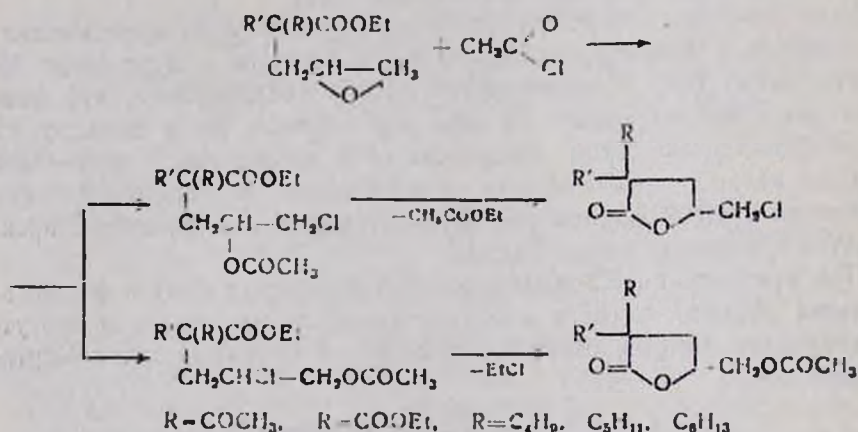
хлористого водорода. Установлено, что при этом в качестве основных продуктов образуются 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды [78].



Взаимодействием оксидов I с треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия [102] также получены 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды.



Взаимодействие оксидов I и II с хлористым ацетилом без катализатора расщепления оксидного кольца происходит в двух направлениях [103].

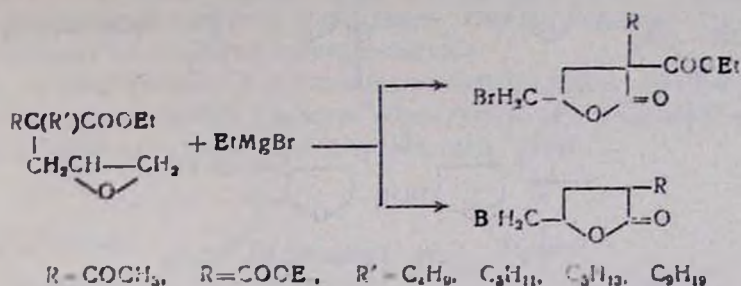


При применении же катализатора AlCl_3 реакция протекает в основном в одном направлении, приводя к образованию 2-алкил-4-хлорметил-2-этоксикарбонил- и 2-алкил-2-ацетил-4-хлорметил-4-бутанолидов [103].

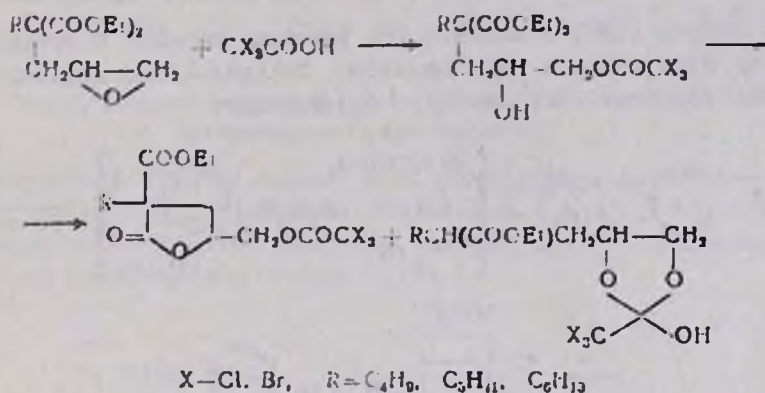
Вероятно, преимущественное протекание реакции в одном направлении в этом случае определяется промежуточным образованием ацилат-катиона и затем иона оксония, в котором нуклеофильный агент AlCl_4^- атакует стерически более доступный и более положительно заряженный α -углеродный атом. Разрыв цикла происходит вследствие почти синхронного воздействия нуклеофильного и электрофильного агентов.

Оксиды I и II при взаимодействии с этилмагнийбромидом в эквимольных соотношениях в среде абс. диэтилового эфира образуют

2-алкил-4-бромметил- и 2-алкил-4-бромметил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды, соответственно [104].



Реакция алкилглицидилмалоновых эфиров и тригалоидуксусных кислот является экзотермическим процессом и протекает по правилу Красуского с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-тригалоидацетилоксиметил-4-бутанолидов [105].



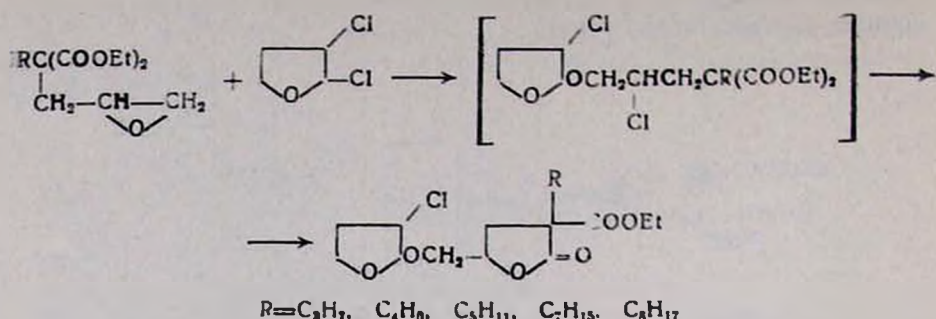
Из-за сильных электроноакцепторных свойств тригалоидметильных групп наряду с бутанолидами образуются также (4-(2'-алкил-2'-этоксикарбонил)-этил-2-гидрокси-2-тригалоидметил-1,3-диоксоланы.

Установлено, что присоединение тригалоидуксусных кислот к оксидам при умеренной температуре (25°) приводит к смеси соединений, с повышением температуры до 40° количество лактонов возрастает. При температуре 80° в среде бензола получают только бутанолиды.

Выход образующихся продуктов сильно зависит от характера атома галоида в тригалоидуксусных кислотах. При переходе от трибромуксусной к трихлоруксусной кислоте повышаются выходы как бутанолидов, так и диоксоланов.

Синтез 2-алкил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурилоксиметил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов

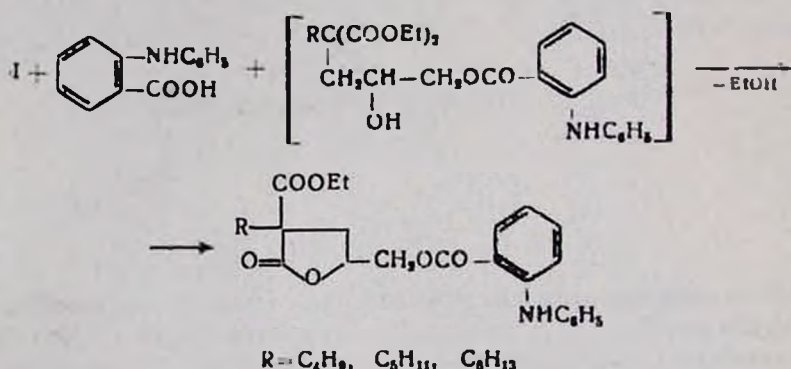
Взаимодействие алкилглицидилмалоновых эфиров с 2,3-дихлортетрагидрофураном в четыреххлористом углеводе в присутствии хлористого цинка протекает с образованием 2-алкил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурилоксиметил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолидов [102], которые могут представить интерес в качестве биологически активных веществ [106, 107].



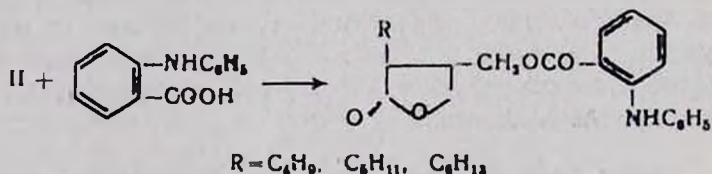
Взаимодействием алкилглицидилмалоновых эфиров I с этиленхлоргидрином получены 2-алкил-4-(2'-хлорэтилоксиметил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды [102].

Синтез 2-алкил-4-(0-N-фениламинобензоилоксиметил)-4-бутанолидов

В работе [108] показано, что реакция оксидов I протекает по правилу Красуского с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-(0-N-фениламинобензоилоксиметил)-4-бутанолидов.



N-Фенилантраниловая кислота с оксидами II по правилу Красуского образует 2-алкил-4-(0-N-фениламинобензоилоксиметил)-4-бутанолиды [108].



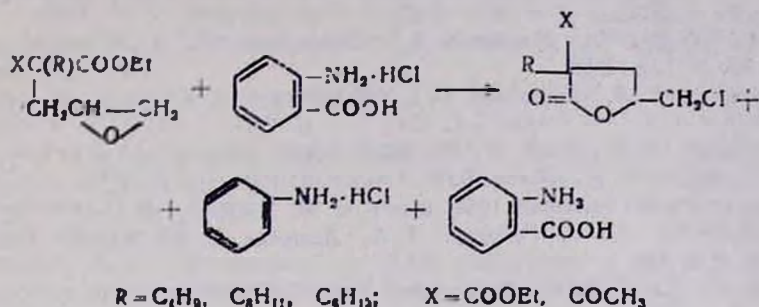
Изучено также взаимодействие гидрохлорида антраниловой кислоты с алкилглицидилмалоновыми и алкилглицидилацетоуксусными эфирами [109].

Из продуктов взаимодействия оксида I с гидрохлоридом антраниловой кислоты при 140° выделены гидрохлорид анилина, антраниловая кислота и 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-хлорметил-4-бутанолид.

Образование гидрохлорида анилина объясняется частичным декарбоксилированием гидрохлорида антраниловой кислоты при указанной

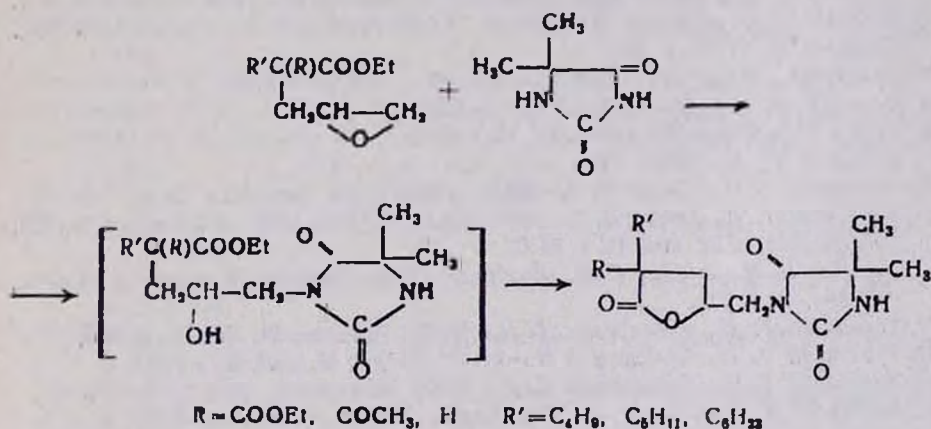
температуре. Установлено, что выход его увеличивается с продолжительностью нагревания. При высоких температурах перегоняются также хлорсодержащие вязкие вещества, соответствующие 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-хлорметил-4-бутанолидам.

При взаимодействии алкилглицидилацетоуксусных эфиров с гидрхлоридом антрапиловой кислоты образуются антрапиловая кислота и 2-алкил-2-ацетил-4-хлорметил-4-бутанолиды [109].



Синтез 2-алкил-2-этоксикарбонил- и 2-алкил-4-(5,5-диметил-3-гидантоино)-метил-4-бутанолидов

В литературе имеется только одно сообщение о взаимодействии оксидов с гидантоином. Показано, что оксиды I и II с 5,5-диметил-гидантоином при 155—170° образуют лактоны [110], содержащие в γ -положении гидантоиновое кольцо [110].



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Машковский М. Д.—Лекарственные средства. М., Медицина, 1972, 319 с.
2. Дайсон Г., Мед П.—Химия синтетических лекарственных веществ. М., Мир, 1964, 579 с.
3. Pinner A., Kohlhammer E. — Chem. Ber., 1900, Bd 33, S. 1424.
4. Pinner A., Kohlhammer E. — Chem. Ber., 1901, Bd 34, S. 727.
5. Pinner A., Schwarz R. — Chem. Ber., 1902, Bd 35, S. 152.
6. Pinner A., Kohlhammer E. — Chem. Ber., 1900, Bd 33, s. 2357.
7. Pinner A., Schwarz R. — Chem. Ber., 1902, Bd 35, s. 2441.
8. Woodward R. B., Singh G., Allo Patulln — J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 72, № 11, p. 5351.

9. *Woodward R. B., Singh G.* — J. Amer. Chem. Soc. 1950, v. 72, № 3, p. 1428.
10. *Ушаков С. Н., Богомолова Л. Г., Давиденкова В. В.* — Актуальные вопросы переливания крови. М., Медгиз, 1954, вып. 3, 107 с.
11. *Шостаковский М. Ф.* — Актуальные вопросы переливания крови М., Медгиз, 1954, вып. 3, 113 с.
12. *Keller-Schierlein W., Michalovic M. J.* — Helv. chim. Acta, 1958, v. 41, S. 220.
13. *Van Tamelen E. E., Bach S. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 80, № 12, p. 3079.
14. *Caballito C. J., Fruehauf B. M., Bartley J. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 11, p. 3724.
15. *Wen-Chih Zin, Van Tamelen E. E., Strong F. M.* — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 82, № 7, p. 1652.
16. *Мельников Н. Н., Кукаленко С. С.* — ЖОХ, 1959, т. 29, вып. 11 с. 3744.
17. *Dehlitzle A. K.* — J. Polym. Sci., 1947, v. 2, p. 121.
18. *Пакендорф К. Г., Манус Ф. Ф.* — ДАН СССР, 1940, т. 29, № 8, с. 576.
19. *Родицкая А. Л., Белоз В. Н.* — Труды ВНИИ синтетических и натуральных душистых веществ, 1963, вып. 6, с. 62; РЖХим., 1964, № 9, Ж73.
20. *Войцеховская А. Л., Рудольфи Т. А., Дашунин В. М.* — ЖОрХ, 1970, т. 6, вып. 2, с. 378.
21. *Rothstein R., Ficint J.* — Cor. Acad. Sci., 1952, № 234, p. 1694; C. A., 1953, v. 47, p. 2712.
22. *Gräbe W., Lehmann E.* — Chem. Ber., 1899, Bd 32, s. 710.
23. *Gräbe W., Lehmann E.* — Chem. Ber., 1901, Bd 34, s. 1971.
24. *Пакендорф К. Г.* — ДАН СССР, 1939, т. 25, № 5, с. 388.
25. *McRae J. A., Charlesworth E. H., Archbold F. R., Alexander D. S.* — Can. J. Forest. Res., 1943, 21B, p. 186; C. A., 1944, v. 38, 740.
26. *Кнуляк И. Л., Челинцев Г. В., Осетрова Е. Д.* — ДАН СССР, 1934, т. 1, № 6, с. 312.
27. *Wolff R. E., Lanfant M.* — Bull. Soc. chim. France, 1935, № 9, p. 2470.
28. *Zuidema G. O., Tamelen E. V., Zyl G. V.* — Org. Synth., 1951, v. 31, № 1, p. 1.
29. *Grigsby W. E., Hind J., Chanley J., Westheimer F. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 17, p. 2606.
30. *Michael A., Weiner N.* — J. Am. Chem. Soc., 1936, v. 58, № 5, p. 999.
31. *Leuchs H.* — Chem. Ber., 1911, Bd 44, s. 1597.
32. *Leuchs H.* — Chem. Ber., 1905, Bd 38, s. 1937.
33. *Степанов Ф. Н.* — ЖОХ 1959, т. 29, вып. 13, с. 2480.
34. *Темникова Т. И., Еринов Б. А.* — ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 8, с. 2436.
35. *Темникова Т. И., Еринов Б. А., Ардиги А. И.* — ЖОХ, 1965, т. 34, вып. 5, с. 788; ЖОХ, 1963, т. 33, вып. 10, с. 2436.
36. *Казарян П. И., Авакян С. В., Варданян Р. А., Геворкян А. А.* — Арм. хим. ж., 1938, т. 41, с. 722.
37. *Темникова Т. И., Ковалевская Г. Н.* — ЖОХ, 1965, т. 34, вып. 2, с. 246.
38. *Темникова Т. И., Семенова С. Н.* — ЖОХ 1963, т. 35, вып. 5, с. 1696.
39. *Темникова Т. И., Ковалевская Г. Н.* — ЖОХ 1965, т. 35, вып. 5, с. 798.
40. *Easton N. R., Fish V. B.* — J. Org. Chem., 1953, v. 18, № 9, p. 1071.
41. *Haller A.* — C. R. Acad. Sci., 1901, № 132, p. 1439; Chem. Zentr., 1901, p. 207.
42. *Haller A., March F.* — C. R. Acad. Sci., 1903, № 146, p. 414.
43. *Arnold R. T., Camps M. M., Lingsay K.* — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 5, p. 1044.
44. *Темникова Т. И., Семенова С. Н.* — ЖОХ 1965, т. 35, вып. 1, с. 27.
45. *Темникова Т. И., Семенова С. Н.* — ЖОрХ, 1968, т. 2, вып. 7, с. 1171.
46. *Еринов Б. А., Кеурова Л. А., Клейман Ю. Л., Маркина Г. Б.* — ЖОрХ, 1968, т. 4, вып. 10, с. 1764.
47. *Темникова Т. И., Еринов Б. А.* — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 796.
48. *Челинцев Г. В., Осетрова Е. Д.* — ЖОХ, 1973, т. 7, № 18, с. 2374.
49. *Van Zyl G., Zuidema G. O., Zacc J. F., Klotz R. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 2, p. 5602.

50. Назаров Н. И., Ахрем А. А., Тищенко И. Г.—ЖОХ, 1955, т. 25, № 4 с. 705.
51. Пансевич-Коляда В. И., Марчик Э. Ф.—ЖОрХ, 1971, т. 7, № 12, с. 2476.
52. Falbe J., Scholtz-Steiener H. J., Kott F. — Chem. Ber., 1954, Bd 97, № 4, p. 1076.
53. Лядовский В. П., Молчев М. Хр.—ДАН ВНР, 1968, т. 21, № 9, с. 897; РЖХим, 1969, № 12, Ж229.
54. Пономарев Ф. Г., Контева Н. И., Шетинина Г. И.—ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 5, с. 1502.
55. Пономарев Ф. Г., Алексеева А. К.—ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 5, с. 795.
56. Пономарев Ф. Г., Соколова В. В.—ЖОрХ, 1969, т. 5, вып. 8, с. 1401.
57. Пономарев Ф. Г., Пономарева Л. Ф., Лысков В. М.—ЖОрХ, 1972, т. 8, вып. 12, с. 2479.
58. Zyl G. V., Zuidema G. D., Zisch J. F., Kramann P. B. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 2, p. 502.
59. Челинцев Г. В., Осетрова Е. Д.—ЖОХ, 1937, т. 7, вып. 18, с. 2373.
60. Selin R., Chignas M. — Bull. Soc. Chim. France, 1965, № 6, p. 1625.
61. Тыворский В. И., Тищенко И. Т., Нахар П., Бенецевия М. С.—ЖОрХ, 1962, т. 18, вып. 3, с. 540.
62. Данилова А. В., Коновалова Р. А.—ДАН СССР, 1950, т. 73, № 2, с. 315.
63. Корицкая Н. И., Данилова А. В., Уткин Л. М.—ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 4, с. 1339.
64. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Тыворский В. И., Хильманович Л. А. ХГС, 1975, № 5, с. 594.
65. Russel R. R., Vander-Werf C. A. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 1, p. 11.
66. Zyl G. V., Tamden E. V. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 3, p. 1357.
67. Adams R. M., Vander-Werf C. A. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 10, p. 4398.
68. Zuidema G. D., Cook P. L., Zyl C. V. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 2, p. 294.
69. Пономарев Ф. Г., Мосичкина Ю. М.—ЖОХ, 1958, т. 28, вып. 8, с. 2257.
70. Пономарев Ф. Г., Полуэктов П. Т., Алексюк М. П.—ЖОХ, 1963, т. 33, вып. 9, с. 2898.
71. Blicke F. F., Wright P. E. — J. Org. Chem., 1950, v. 25, № 5, p. 693.
72. Назаров Н. И., Ахрем А. А., Тищенко И. Т.—ЖОХ, 1955, т. 25, вып. 4, с. 708.
73. Rothstein K., Hinojic K., Stoven O. — Bull. Soc. Chim. France, 1953, № 4, p. 461.
74. Dey A. M. — J. Chem. Soc., 1937, p. 1166.
75. Tamden E. V., Zyl G. V., Zuidema G. D. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 1, p. 448.
76. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 10, с. 904.
77. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Буниатян Ю. А., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 713.
78. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 7, с. 583.
79. Месропян Э. Г., Дангян М. Т., Ягубян Э. А.—Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 88.
80. Месропян Э. Г., Буниатян Ю. А., Ягубян Э. А.—Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 11, с. 936.
81. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.—ЖОрХ, 1975, т. 11, вып. 3, с. 528.
82. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Буниатян Ю. А., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 950.
83. Пат. 7766628 (1976), Япония (KoPat—O. A. 1978, V 88, 17316.
84. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 7, с. 583.
85. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 604.
86. Степанов Ф. Н., Смирнов О. К.—ЖОХ, 1957, т. 27, № 4, с. 1042.

87. Дангян М. Т., Аракелян С. В.—Научные труды ЕГУ, 1956, т. 53, № 3, с. 3.
88. Пономарев Ф. Г., Коптева Н. И.—ЖОрХ, 1967, т. 3, № 3, с. 477.
89. Авт. свид. 271510 (1970), СССР/Месропян Э. Г., Буниatian Ю. А., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—Бюлл. изобр., 1970, № 18.
90. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—ЖОрХ, 1971, т. 7, вып. 9, с. 1795.
91. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.—Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 1, с. 72.
92. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Буниatian Ю. А., Дангян М. Т.—Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 3, с. 124.
93. Месропян Э. Г., Карапетян З. Т., Аветисян Дж. В., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 1, с. 45.
94. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Мартиросян Э. В., Аветисян А. А.—ХГС, 1988, № 1, с. 20.
95. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Мартиросян Э. В.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 199.
96. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.—Химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 102.
97. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 11, с. 939.
98. Словарь орг. соедин. М., ИТ, т. 3, с. 476.
99. Titus E. O., Craig L. C., Golumbic S., Migton H. R., Wempfen J. M., Elderfield R. C.—J. Org. Chem., 1948, v. 13, № 1, p. 39.
100. Месропян Э. Г., Буниatian Ю. А., Алиев Р. К., Дангян М. Т.—ХГС, 1974, № 1, с. 22.
101. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Ксиптеридис В. X., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 2, с. 152.
102. Месропян Э. Г., Егилян М. Г., Карапетян З. Т., Дангян М. Т.—ЖОрХ, 1975, т. 11, № 6, с. 1178.
103. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Буниatian Ю. А., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 944.
104. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 1016.
105. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 554.
106. Шежякин М. М., Хохлов А. С.—Химия антибиотических веществ—М., Мир, 1953.
107. Lange C., Wamhoff H., Kortlf—Chem. Ber., 1967, Bd. 100, № 7, s. 2312.
108. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Мартиросян Э. В., Оганезов А. С.—Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 3, с. 111.
109. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Оганезов А. С., Дангян М. Т.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 550.
110. Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Бояджян Ж. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 251.

ДИЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ БРОМИРОВАНИИ АДДУКТОВ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ЕНИНОВЫХ α -СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 XI 1991

При гидроалюминировании-бромировании винил- и изопропенилацетиленовых α -спиртов выделен и охарактеризован алленовый галогенид.

Библ. ссылок 6.

Гидроалюминирование-йодирование пропаргильных спиртов широко использовано в стереоселективном построении замещенных *транс*-аллиловых спиртов [1]. В случае винилпропаргильных спиртов на стадии йодирования промежуточных алюминатов происходит инверсия конфигурации двойной связи с образованием *цис*- и *транс*-йоддиенолов [2]. Предполагая, что нарушение стереоселективности связано с применением объемистой молекулы йода, мы попытались в качестве электрофила использовать бром. Пример гидроалюминирования-бромирования замещенного пропаргильного спирта описан в работе [3].

Показано, что гидроалюминирование енинолов I алюмогидридом лития в ТГФ при 0—10° с последующим расщеплением промежуточного алюмината тетрагидрофурановым раствором пиридинпербромадида при —78° приводит к смеси *транс*-диенового II и алленового III спиртов. Использование пиридинового комплекса брома имело цель исключить электрофильное присоединение по двойным связям [4].

Как видно из приведенной схемы, промежуточный алюминат имеет *транс*-строение, что доказано гидролизом в диенол IV [2]. Бромдеалюминирование по месту C—Al связи также стереоселективно с сохранением конфигурации. *цис*-Бромдиенол V, который мог бы образоваться в результате инверсии геометрии [2], не был обнаружен. Таким образом, в отличие от йодирования, бромирование промежуточных алюминатов протекает с сохранением конфигурации. Однако наибольший интерес представляет образование алленового бромспирта III в качестве основного (85%) случае Ia и практически единственного (>95%) в случае Ib продукта реакции. Подобное перемещение реакционного центра совершенно не наблюдалось при йоддеалюминировании. Большая склонность енинола Ib к алленообразованию объясняется содействием электродонорной метильной группы электрофильной атаке на конечный углеродный атом винильной группы.

ремешивают 2 ч при 18—20°, охлаждают и при 0° прибавляют 3,168 г (0,036 моля) этилацетата, выдерживают 0,5 ч при 0°, охлаждают до —78° и добавляют смесь 6,4 г (0,04 моля) брома и 4,8 г (0,06 моля) пиридина в 6 мл ТГФ. Перемешивают при —78—(—70°) 0,5 ч, поднимают температуру реакционной смеси до —10° и при этой температуре прибавляют поочередно 1,4 мл воды, 1,4 мл 15% раствора NaOH и 4,2 мл воды. Смесь отфильтровывают от выпавшего осадка и трижды экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают разбавленным раствором HCl, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат MgSO₄. После удаления эфира выделяют 4,722 г смеси *транс*-4-бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (IIa) и 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa) в соотношении 15:85 (по ПМР). 1,5 г смеси хроматографируют на 100 г силикагеля в системе гексан—ацетон от 39:1 до 9:1. Выделено 128 мг *транс*-4-бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (IIa), R_f 0,44 (гексан-эфир, 2:1). ИК спектр ν , см⁻¹, тонкий слой): 915, 975, 985, 1173, 1228, 1362, 1470, 1595, 1623, 1695, 3110, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO] δ , м. д.: 1,45 с [6H, (CH₃)₂], 5,24 дд [1H, C₆—H, J=11,0, 1,0], 5,63 дд [1H, C₆—H, J=18,0, 1,5], 6,50 дд [1H, C₅—H, J=18,0, 11,0, 1,0], 6,55 с [1H, C₃—H]. Найдено, %: C 43,75; H 5,90; Br 41,56. C₇H₁₁BrO. Вычислено, %: C 43,98; H 5,78; Br 41,88. В процессе элюирования выделено 1078 мг 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa), R_f 0,35 (гексан-эфир, 2:1). ИК спектр ν , см⁻¹ (слой): 905, 971, 1153, 1207, 1378, 1459, 1628, 1700, 1968, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO] δ , м. д.: 1,35 с [6H, (CH₃)₂], 3,40 уш. с. (1H, OH), 4,11 дд (2H, CH₂Br, J=7,5, 3,0), 5,55—5,81 м (2H, C₃—H, C₄—H). Масс-спектр: 192, 190 (M⁺), 111 (M⁺—Br).

7-Бром-2,6-диметил-4,5-гексадиен-3-ол (IIIb). Гидроалюминированием 2,76 г (0,02 моля) енинола Ib, аналогично предыдущему, при 18—20° с дальнейшим бромированием 4,8 г (3 ммоль) раствором брома в смеси 3,6 мл пиридина и 6 мл ТГФ выделено 3,727 г сырого продукта. Хроматографированием на колонке в системе гексан—ацетон от 39:1 до 9:1 получено 3,071 г (70%) диенола IIIb. ИК спектр, ν , см⁻¹ (слой): 940, 1165, 1320, 1620, 1700, 1953, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO], δ , м. д.: 1,0 д (6H, (CH₃)₂, J=6,0 Гц), 1,2—2,0 м (1H, C₂—H), 1,88 д (3H, C₆—CH₃, J=3,8 Гц), 3,72 уш. с. (1H, OH), 3,93 т (1H, C₃—H, J=6,0 Гц), 4,12 д (2H, CH₂Br, J=1,0 Гц), 5,10—5,45 м (1H C₄—H).

цис-4-Бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ол (Va). К раствору 86,4 мг (0,3 ммоль) Cu₂Br₂ в 5 мл ДМФА добавляют 573 мг (3 ммоль) 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa) и перемешивают 2 дня при комнатной температуре. Добавляют 3 мл воды, осадок отфильтровывают, раствор экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором HCl, насыщенным раствором соды, водой и сушат MgSO₄. После удаления эфира остаток хроматографируют на 25 г силикагеля в системе гексан—ацетон, 29:1. Выделено 296 мг (51,7%) *цис*-4-бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (Va). R_f 0,65 (гексан-эфир, 2:1). ИК спектр, ν , см⁻¹, (тонкий слой): 940, 980, 1000, 1118, 1160, 1195, 1263, 1296, 1343, 1371, 1468, 1582, 1627, 1693, 3110, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO] δ , м. д.: 1,32 с [6H, (CH₃)₂], 4,18 уш. с. (1H, OH),

5,30 дд (1H, C₆—H, J=11,0, 1,0), 5,47 дд (1H, C₆—H, J=16,0, 1,5), 6,25 уш.с (1H, C₃—H), 7,42 ддд (1H, C₅—H), J=16,0, 11,0, 1,0). Масс-спектр: 190, 192 (M⁺).

цис-2,4-Диметил-3,5-гексадиен-2-ол (VI). К 10 ммоль (CH₃)₂CuLi [2] в 15 мл эфира добавляют 360 мг (1,88 ммоль) 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa) при —35°, перемешивают 3 ч при —10—(—30)° и оставляют на ночь при 0—(—5)°. На следующий день при —5° добавляют 2,84 г (20 ммоль) йодистого метила, перемешивают при 0—(—5)° 3 ч, оставляют при этой температуре еще на 12 ч и обрабатывают при 0° насыщенным раствором NH₄Cl. Осадок отфильтровывают, раствор трижды экстрагируют эфиром и сушат MgSO₄. После удаления эфира получают 186 мг (78,9%) *цис-2,4-диметил-3,5-гексадиен-2-ола* (VI). Данные ¹H ЯМР совпадают с описанными в работе [2].

ԵՆԻՆԱՅԻՆ α -ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՑՄԱՆ ԱԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ԴԻԵՆ-ԱԼԵՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՐԱՎՈՐՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈՑԻԼ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Հ. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Լ Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վիճիկ- և իզոպրոպենիլացետիլենային α -սպիրտների հիդրոալումինաց-
ման-բրոմացման հետևանքով անջատվել և նկարագրվել է ալենային հա-
լոգենիդ:

DIEN-ALLENIC REARRANGEMENT OF ADDUCTS OF ENYNIC α -CARBINOLS HYDROALUMINATION IN ELECTROPHYLIC BROMINATION

H. A. GHARIBIAN, A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

By hydroalumination-bromination of vinyl- and isopropenylacety-
lenic α -carbinols allenic halogenides have been separated and charac-
terized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Corey E. J., Katzenellenbogen J. A., Posner G. H., — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 16, p. 4245.
2. Khrlmian A. P., Gharibian O. A., Streluz L., Wlmmier Z., Romanuk M., Badanian Sh. O. — Czech. Chem. Commun., 1989, v. 54, № 12, p. 3284.
3. Miller R. B., McGarvey G. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 25, p. 4623.
4. Zweifel G., Lewis W. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 14, p. 2739; Miller R. B., Al-Hassan M. I. — Tetrah. Lett., 1983, v. 24, № 20, p. 2055.
5. Բադանյան Մ. Օ., Աղաբաբյան Ք. Դ., Վարդանյան Շ. Ա. — Արմ. քիմ. շ., 1972, տ. 25, № 3, с. 217.
6. Mouseran-Canet M., Mant J.-C. — Bull. Soc. chim. France, 1966, № 10, p. 3285.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ α -, β -, γ - И ω -АМИНОКИСЛОТ С БРОМОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Г. С. МИКАЕЛЯН, Ф. С. КИНОЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН,
С. М. АТАШЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

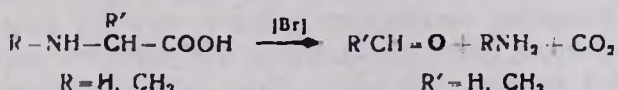
Поступило 10 VI 1992

Первые изучена реакция α -, β -, γ - и ω -аминокислот с бромом в безводной уксусной кислоте. Показано, что основными продуктами реакции являются соли I.

Методом УФ спектроскопии установлено, что бром взаимодействует с уксусной кислотой.

Табл. 1, библиограф. ссылки 16.

Ранее бромирование α -аминокислот осуществлялось в водных средах. Согласно литературным данным, бромирование N-бромсукцинимидом алифатических аминокислот, например аланина, глицина, саркозина и др., протекает с образованием CO_2 , аммиака (или амина) и соответствующего альдегида [1—3], предположительно с промежуточным образованием N-Br-производных.



В литературе имеются также данные о фотохимическом бромировании алифатических аминокислот в безводных органических растворителях, т. е. в условиях, исключающих окислительное расщепление аминокислот.

При бромировании бромом или бромсукцинимидом в кипящем CCl_4 или в CH_2Cl_2 при облучении, по всей вероятности, образуются α -бромпроизводные N-бензоилглицина, дипептидов и других аминокислот [4—10]. Нам удалось установить, что глицин и аланин в сухом четыреххлористом углероде не вступают в реакцию с бромом. При проведении реакции в сухой уксусной кислоте уже при комнатной температуре на свету ряд аминокислот вступает в реакцию с бромом. Согласно данным элементного анализа и характеру химических превращений, образуются аддукты $2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH} \cdot \text{HBr}$ (I), $n=1, 2, 3, 5$.

Ранее из глицина и бромистого водорода была получена соль $2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{HBr}$ [11], однако структура и схема ее образования не обсуждалась.

Образования C—Br или N—Br производных аминокислот мы не наблюдали.

Проведена реакция C,C-диметилглицина с бромом в безводной уксусной кислоте. Согласно экспериментальным данным, установлено, что взятый в реакцию бром полностью ионизируется, образуя соль $2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH} \cdot \text{HBr}$ (II).

В данном случае бромистый водород выделяется либо вследствие образования N—В-производного, либо при взаимодействии брома с сухой уксусной кислотой.

Однако, как нам удалось показать, бромирование N,N-диметилглицина бромом в тех же условиях также приводит к образованию соли III с высоким выходом, что, по-видимому, исключает вероятность выделения бромистого водорода при N-бромировании аминокислоты $[(CH_3)_2N-CH_2COOH] \cdot HBr$ (III).

В литературе имеется ряд противоречивых данных о реакции брома с уксусной кислотой. Так, сообщалось, что уксусная кислота уже при 25 и 35° взаимодействует с бромом, однако очень медленно, даже на свету в присутствии кислорода [12]. При 100° измерена скорость исчезновения брома (в мин), причем предполагается, что образуется бромистый ацетил, т. к. согласно Харашу, замещение H-атома у α -углеродного атома невозможно при катализе кислородом при освещении [13].

Исходя из этих данных мы предприняли исследование реакции взаимодействия брома с уксусной кислотой методом УФ спектроскопии. При исследовании УФ спектров растворов брома в концентрациях 10^{-4} — 10^{-5} при комнатной температуре неожиданно вместо предполагаемого пика бромистого ацетила при 282 мμ в уксусной кислоте мы наблюдали две полосы поглощения при 410 и 268 мμ, которые были нами отнесены соответственно к бромоводороду [14] и не известному ранее молекулярному соединению брома с уксусной кислотой. Логичным продолжением было исследование УФ спектров раствора брома в пропионовой кислоте, где также были зафиксированы полосы поглощения при 410 и 270 мμ, соответственно.

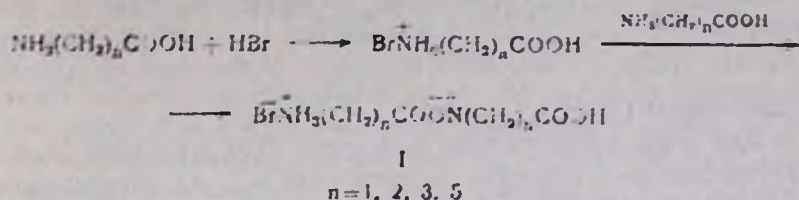
При экспозиции растворов брома в концентрациях 10^{-4} — 10^{-5} в закрытой кювете спектрофотометра при комнатной температуре удалось зафиксировать уменьшение интенсивности и смещение пика с 268 до 278 мμ во времени. Визуально наблюдали обесцвечивание раствора за 23—24 ч. Это смещение, по всей вероятности, является следствием образования бромистого водорода и бромистого ацетила $[λ_{\text{max}} (\text{укс. кислота}) HBr 280 \text{ мμ}, λ_{\text{max}} (\text{укс. кислота}) CH_3COBr 282 \text{ мμ}]$. Полученные данные служат убедительным основанием для отрицания возможности образования бромуксусной кислоты в условиях реакции ($λ_{\text{max}}$ последней в уксусной кислоте 252 мμ).

Обесцвечивание растворов брома в концентрациях 10^{-4} — 10^{-5} в уксусной кислоте мы наблюдали также при облучении ультрафиолетовым светом (лампа ПРК-4) в закрытой кварцевой кювете за 1,5 ч. В УФ спектре облученного раствора полностью исчезают полосы поглощения при 268 и 410 мμ.

Основываясь на данных УФ спектроскопии и факта образования бромистоводородных солей аминокислот, можно предполагать, что молекулярное соединение уксусная кислота—бром броморирует уксусную кислоту с образованием бромистого водорода и бромистого ацетила.

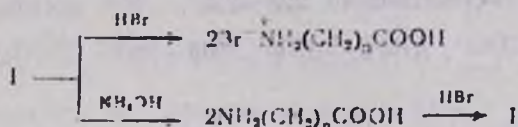
Схему реакции с аминокислотами можно представить следующим образом: выделяющийся бромистый водород образует бромистоводо-

родную соль аминокислоты, в которой, благодаря акцепторному влиянию аммониевой группы, карбоксильная группа способна образовывать соль со второй молекулой аминокислоты.



Индукционный эффект аммонийной группы в случае глицина наиболее выражен. Поэтому в случае β-аланина, γ-аминомасляной и ω-аминокапроновой кислот для завершения реакции требуется более длительное время сравнительно с глицином.

Предложенная структура хорошо согласуется с химическими свойствами полученных соединений: при взаимодействии с амином образуются свободные аминокислоты; реакция с избытком бромистоводородной кислоты приводит к гидробромидам аминокислот. Для идентификации соли I получены встречным синтезом из эквимольных количеств аминокислот и бромистоводородной кислоты (2:1). Соль, полученная из глицина, оказалась идентичной известной по температуре плавления [11].



Структуры полученных соединений установлены на основании данных элементного анализа, ИК и масс-спектрометрии. Так, данные элементного анализа свидетельствуют о том, что отсутствует ковалентно связанный бром, имеется только ионный, причем анализ соответствует структуре I.

В масс-спектрах отсутствуют пики, соответствующие молекулярным массам, как и следовало ожидать для солей подобной структуры. Наиболее информативными оказались данные ИК спектров, в которых наряду с полосами поглощения, характерными для карбоксильной группы, обнаружены пики, соответствующие карбоксилат-аниону и соли RNH_3^+ . Полоса поглощения при $1750\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, характерная для карбоксильной группы гидробромидов аминокислот, в солях I отсутствует [15].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord—UR 75» в виде брикетов с KBr , УФ спектры—на приборе «Specord UV-VIS» в закрытой кварцевой кювете толщиной 10 мм.

Соли I. а. К смеси 0,01 моля соответствующей аминокислоты и 15 мл сухой уксусной кислоты, полученной по методу [16], обработкой триацетилборатом прикапывают 0,4 г (0,025 моля) сухого перег-

нанного брома. Смесь закупоривают и перемешивают на механической качалке до полного исчезновения паров брома. Кристаллический осадок фильтруют, промывают маленькими порциями уксусной кислоты, затем сухого ацетона и очищают из растворителей (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730, 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1580—1610 (COO^- , RNH_3^+), 3000, 2500—2000 (RNH_3^+).

б. К 0,01 моля аминокислоты добавляют 0,74 мл (0,005 моля) 40% бромистоводородной кислоты, растворенной в 5 мл дистиллированной воды. Смесь упаривают на водяной бане досуха, затем очищают растворителями, указанными в таблице.

в. К смеси 0,01 моля гидробромида аминокислоты в 15 мл сухой уксусной кислоты добавляют 0,01 моля той же аминокислоты и выдерживают 5—10 дней при комнатной температуре. Соли I выделяют аналогично «а».

Взаимодействие α,α -диметилглицина с бромом. Из 1,03 г (0,01 моля) α,α -диметилглицина и 0,4 г (0,0025 моля) сухого брома по методу «а» получили 1,18 г (82,5%) соли II, т. пл. 258—259°. Найдено, %: Br 28,4. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2\text{BrO}_4$. Вычислено, %: Br 27,9. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 (RNH_3^+ , COO^-), 3000, 2500—2000 (RNH_3^+). Т. пл. соли II, полученной по методу «б», 258°. Т. пл. гидробромида α,α -диметилглицина 228—229°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1580 (COO^- , RNH_3^+), 3000, 2500—2000 (RNH_3^+).

Таблица

Соли I

п	Выход, %, время, дней	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	Br	N	Br
1	74,3	158 (а) (ацетон) лит. 158 [II]	12,2	34,0	12,2	34,6
2	70,5	122—123 (а) 122—123 (б) (метанол—эфир)	10,5	31,4	10,8	30,9
3	50,8	192—193 (а) (ацетон)	10,3	28,0	9,8	27,9
5	76,16	122—123 (а) 122 (б) (метанол—эфир)	8,4	22,9	8,2	23,3

Взаимодействие N,N-диметилглицина с бромом. Из 1,03 г (0,01 моля) сухого брома по методу «а» получили 1,24 г (86,7%) гидробромида III с т. пл. 172°. Найдено, %: Br 28,0. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2\text{BrO}_4$. Вычислено, %: Br 27,9. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730, 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 (COO^- , RNH_3^+), 3000, 2500—2000 (RNH_3^+). Т. пл. образцов III, полученных по методу «а» и «б», депрессии не дают.

ԲՐՈՄԻ ՀԵՏ ԲԱՑԱԽԱԹՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱԼԻՖԱՏԻԿ α -, β -, γ - և ω -
ԱՄԻՆՈԹԻՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ս. ՄԻՔԱԵԼԻԱՆ, Ն. Ս. ՔԻՆՅԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԱԲՈՇՅԱՆ և
Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է α -, β -, γ - և ω -ամինոթթթուների
ռեակցիան բրոմի հետ անջուր քաղախաթթվում: Ցույց է տրվել, որ ռեակ-
ցիայի հիմնական արգասիքը հանդիսանում են աղերը: ՈՒՄ սպեկտրասկո-
պիայի միջոցով հաստատվել է, որ բրոմը փոխազդում է քաղախաթթվի
հետ:

STUDY OF ALIPHATIC α -, β -, γ - AND ω -AMINOACIDS
REACTIONS WITH BROMINE IN ACETIC ACID

G. S. MIKAELIAN, F. S. KINQUAN, N. Gh. KHACHATRIAN,
S. M. ATASHIAN and S. G. AGHBALIAN

α -, β -, γ - and ω -aminoacids reactions with bromine in dry acetic
acid have been studied. It has been shown, that the major products of
the studied reactions are the corresponding salts-1.

By UVS method it has been established that bromine reacts with
acetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Birkofer L., Brune R. — Ber., 1957, Bd 90. № 10, S. 2536.
2. Schönberg A., Moubasher R., Mostafa A. — J. Chem. Soc., 1948, № 2, p. 176.
3. Физер Л., Физер М. — Реагенты для органического синтеза М., Мир, 1979, т. 1, с. 136.
4. Easton C. J., Scharfittig T. M., Tan E. W. — Tetrah. Lett., 1988, v. 29, № 13, p. 1565.
5. Easton C. J., Hay M. P. — J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1985, № 1, p. 55.
6. Bretschneider T., Miltz W., Münster P., Steglich W. — Tetrah., 1988, v. 41. № 17, p. 5403.
7. Burges V. A., Easton C. J., Hay M. P., Steel P. J. — Aust. J. Chem., 1988, v. 41, № 5, p. 701.
8. Kober R., Papadopoulos K., Miltz W., Enders D., Steglich M., Reuter H., Paff H. — Tetrah., 1985, v. 85, № 9, p. 1693.
9. Easton C. J., Hay M. P. — J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1985, № 7, p. 425.
10. Kober R., Steglich W. — Lieb. Ann. Chem., 1983, № 4, S. 599.
11. Frost W. S. — J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 62. № 6, p. 1286.
12. Watson H. B., Roberts E. H. — J. Chem. Soc., 1928, № 21, p. 2779.
13. Kharash M. S., Hobbs L. M. — J. Org. Chem., 1941, v. 6, № 8, p. 705.
14. Эндрюс Л., Кицер Р. — Молекулярные комплексы в органической химии. М., Мир, 1967, с. 31.
15. Нахмого К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 408.
16. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 443.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ β -, γ - И N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ С БРОМОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕГ. С. МИКАЕЛЯН, Р. Д. ХАЧИКЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН,
Ф. С. КИНОЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VI 1992

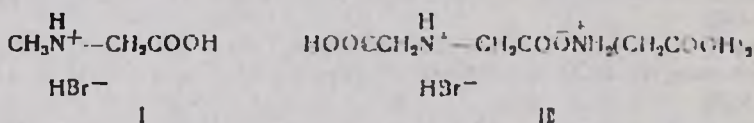
Изучена связь строения аминокислот с их реакционной способностью по отношению к бром в уксусной кислоте.

Сделан вывод о каталитическом влиянии аминокислот различного строения на первую стадию реакции (образование бромистого водорода из уксусной кислоты).

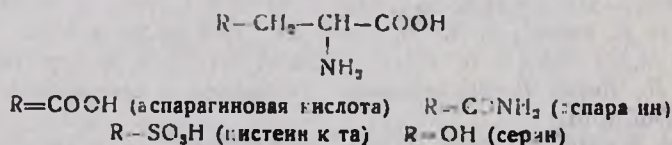
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было установлено, что α -, β -, γ - и ω -аминокислоты и бром в уксусной кислоте образуют смешанные соли $2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\cdot\text{COOH}\cdot\text{HBr}$ [1]. Попытка получения подобной соли из N-ацетилглицина в тех же условиях оказалась безуспешной. Естественно было бы исследовать влияние N-электронодонорных групп. На примере N,N-диметилглицина было показано, что его реакция с бромом в сухой уксусной кислоте приводит к образованию смешанной соли [1].

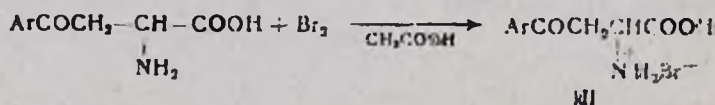
Удалось установить, что N-метилглицин (саркозин), в отличие от N,N-диметилглицина образует не смешанную соль, а гидробромид саркозина I. Иминодипропановая кислота в тех же условиях образует соль II по схеме, включающей образование гидробромид и далее его реакцию с аминокислотой [1].



Введение электроноакцепторных заместителей в β -положение α -аминокислот препятствует их реакции. Так, аспарагин, аспарагиновая кислота, цистеиновая кислота и серин в реакцию не вошли даже при многодневной экспозиции при 30—50°.

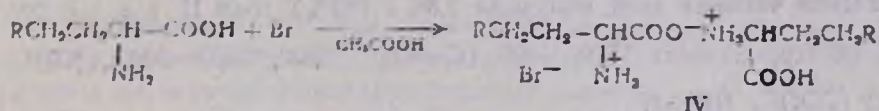


Интересно, что другие электроноакцепторные группы, например, β -ароильные, не являются препятствием для реакции. Так, α -амино- β -ароилпропионовые кислоты [2], образуют гидробромиды



Наличие β -фенильной группы также оказывает неблагоприятное влияние на ход реакции образования соли: в случае фенилаланина выход низок.

Согласно результатам наших экспериментов, наличие электроноакценторных групп в γ -положении не оказывает отрицательного влияния на ход реакции с бромом. Из глутамина, глутаминовой кислоты и метионина нам удалось получить соли IV.



R=CONH₂ (глутамин) R=COOH (глутаминовая кислота). R=CH₂S (метионин)

Наблюдаемые закономерности можно, по-видимому, объяснить лишь каталитическим влиянием тех или иных аминокислот на реакцию брома с уксусной кислотой, поскольку известно, что ряд кислот катализирует эту реакцию, например, серная и бромистоводородная, некоторые же не оказывают эффекта [3].

Таким образом, если исходные аминокислоты ингибируют реакцию брома с уксусной кислотой, не происходит выделения бромистого водорода и, соответственно, образования гидробромидов и далее смешанных солей аминокислот. Попытка корреляции реакционной способности аминокислот по отношению к бромоводородной с константами диссоциации или изоэлектрическими точками оказалась неудачной.

Структуры солей II и IV согласуются с данными ИК спектров и химическими свойствами. При взаимодействии солей II и IV с бромистоводородной кислотой образуются гидробромиды исходных аминокислот. Реакция с аммиаком приводит к образованию свободных аминокислот. Для идентификации те же соли II и IV получены из аминокислот и бромистоводородной кислоты. Молекулярные веса определены щелочным титрованием.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord UR-75» в виде брикетов с KBr, УФ спектры—на приборе «Specord UV-VIS» в закрытой кварцевой кювете толщиной 10 мм.

Взаимодействие саркозина с бромом. а) К 3,56 г (0,04 моля) саркозина добавляют 15 мл сухой уксусной кислоты, полученной по методу [4] обработкой триацетилборатом. К смеси прикапывают 1,6 г (0,01 моля) сухого перегнанного брома. Реакционную колбу закупоривают и перемешивают при комнатной температуре на механической мешалке 7 дней до полного исчезновения паров брома. Конец реакции проверяют по исчезновению полосы поглощения брома в УФ спектре раствора при 410 нм. Образовавшийся белый осадок фильтруют, промывают сухим эфиром, затем ацетоном. Выход гидробромид саркозина 2,93 г (41%) с т. пл. 185°.

б) К 1 г (0,11 моля) саркозина в 5 мл дистиллированной воды добавляют 2,5 мл 40% бромистоводородной кислоты. Смесь упари-

вают на водяной бане. Образовавшиеся кристаллы промывают ацетоном до исчезновения желтой окраски. Выход гидробромид саркозина 1,70 г (45%) с т. пл. 185°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$); 3000, 2500—2000 (RNH_3^+).

Взаимодействие иминодиуксусной кислоты с бромом. а) Из 2,66 г (0,02 моля) иминодиуксусной кислоты и 0,8 г (0,005 моля) брома в 30 мл сухой уксусной кислоты в условиях опыта «а» при экспозиции в течение четырех дней получили 2,86 г (83%) соли II с т. пл. 205°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710, 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 3000, 2500—2000 (NRH_3^+); 1580 (COO^- , NRH_3^+).

б) Соль II получена также по методу «б» с т. пл. 200—205° (вода). Выход 98%.

Соли IV. Получают по методу «а» взаимодействием 0,02 моля соответствующей аминокислоты с 0,8 г (0,005 моля) брома в 40 мл уксусной кислоты. Кристаллический осадок отфильтровывают, а фильтрат упаривают для выделения солей, растворимых в уксусной кислоте. Продукты, содержащие бром, очищают из растворителей, указанных в табл. 1. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1710, 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 3000, 2500—2000 (NH_3R^+); 1580 (COO^- , NH_3R^+).

Таблица 1

Соли IV				
R	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %	Вычислено, %
			Br	Br
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	46	240—241 (а) 242 (б, водн. метанол)	20,0	19,5
$-(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2$	79	185 (разл.) (а) 185—187 (б) (уксус. к-та)	21,8	21,4
$-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	60	183—185 (а) (уксус. к-та)	21,8	21,3
$-(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$	44	208—209 (ацетон)	22,0	21,1

Таблица 2

Гидробромиды α -амино- β -ароилпропионовых кислот III

Ar	Выход, %	Т. пл., °C (уксусная кислота)	Найдено, %	Вычислено, %
			Br	Br
C_6H_5-	60	218—219	29,8	29,2
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	70	227—228	28,2	27,8
ClC_6H_4-	60	215	25,5	25,9
BrC_6H_4-	81	212—213	22,5	22,7

Взаимодействие α -амино- β -ароилпропионовых кислот [2] с бромом. а) К смеси 0,01 моля соответствующей кислоты в 5 мл сухой уксусной кислоты добавляют 1,6 г (0,01 моля) брома. Через 5 дней отфильтровывают образовавшиеся осадки гидробромидов α -амино- β -ароилпропионовых кислот IV, промывают эфиром и сухим ацетоном. При взаимодействии с двойным количеством брома выходы существенно возрастают (см. табл. 2). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1740 (СО карб.), 1680—1670 (СО кет.), 2500—2000 (NH_3R).

б) Те же гидробромиды получают действием бромистоводородной кислоты на α -амино- β -ароилпропионовые кислоты.

ԲՐՈՄԻ ՀԵՏ ՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ β -, γ -, և N-ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՄԻՆՈԹՔՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դ. Ս. ՄԻՔԱՅԵԼԻԱՆ, Ռ. Դ. ԽԱՉԻԿԻԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինոթթուների և նրանց ռեակցիոնունակության կապը բրոմի նկատմամբ քաղախաթթվի միջավայրում: Արվել է հետևություն ռեակցիայի առաջին փուլի վրա (բրոմջրածնի առաջացումը քաղախաթթվից) տարբեր կառուցվածքի ամինոթթուների կատալիտիկ ազդեցության վերաբերյալ:

REGULARITIES OF REACTIONS OF β -, γ - AND N-SUBSTITUTED AMINOACIDS WITH BROMINE IN ACETIC ACID

G. S. MIKELIAN, R. D. KHACHIKIAN, N. Gh. KHACHATRIAN, F. S. KINOYAN and S. G. AGHABALIAN

The correlation between structure and reactivity of aminoacids with bromine has been studied in acetic acid.

It is concluded that aminoacids of different structures have catalytic action on the first step of the reaction (the formation of HBr from acetic acid and bromine).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Аташян С. М., Агбалин С. Г.— Арм. хим. ж., 1993, т. 46, № 1—2, с. 61.
2. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В.—Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 1292.
3. Orton K. J. P., Watson H. B., Bayliss T. E.— J. Chem. Soc., 1923, v. 123, № 17, p. 3081.
4. Гордон А., Форд Р.—Спутник химика, М., Мир, 1976, с. 443.

ХОЛИНОВЫЕ ЭФИРЫ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ.

VI. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
β-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА N-БЕНЗОИЛ-
α,β-ДЕГИДРОФЕНИЛАЛАНИНАМ. С. АЛЕКСАНИЯН, А. А. ҚАРАПЕТЯН, Ю. Т. СТРУЧКОВ,
В. О. ТОПУЗЯН и Н. С. НЕСУНЦИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Миджония
НАН Республики Армения, Ереван

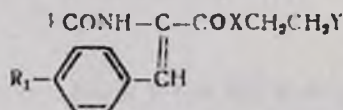
Поступило 27 VI 1991

Проведено рентгеноструктурное исследование β-диметиламиноэтилового эфира N-бензоил-α,β-дегидрофенилаланина. Кристаллы ромбические, $a = 9,942$ (2), $b = 16,540$ (3), $c = 23,540$ (5) Å, пространственная группа $Pbca$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК для неводородных атомов. Атомы H рассчитаны геометрически. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,066$, $R_w = 0,060$.

Молекула является Z-изомером.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылка 4.

Ранее нами было установлено [1], что гидрохлориды β-диметиламиноэтиловых эфиров N-замещенных α,β-дегидроаминокислот обладают болеутоляющими свойствами, а дегидропептиды тех же аминокислот проявляют антагонистические свойства к опиатам [2]. Разные свойства этих соединений, возможно, вызваны особенностями конформаций их молекул. С целью сравнения геометрий молекул с их свойствами проведено рентгеноструктурное исследование β-диметиламиноэтилового эфира N-бензоил-α,β-дегидрофенилаланина (I). Ранее нами [2] рентгеноструктурным методом было исследовано строение двух представителей α,β-дегидропептидов: N-ацетил-α,β-дегидрофенилаланил-β-аланина (II) и N-ацетил-α,β-дегидро-O-метилтирозил-β-аланина (III).

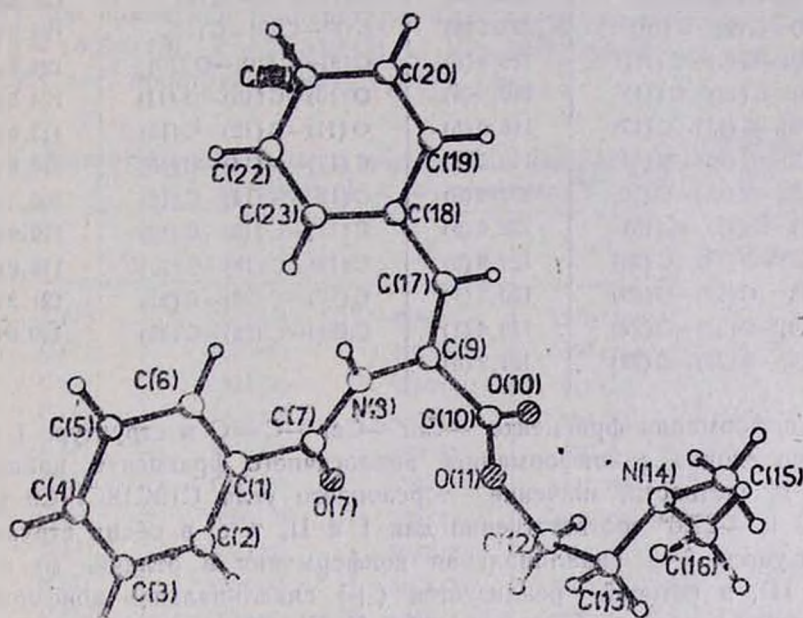
I. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$, II. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{X}=\text{NH}$, $\text{Y}=\text{COOH}$.III. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{OCH}_3$, $\text{X}=\text{NH}$, $\text{Y}=\text{COOH}$.

Строение молекулы

Перспективный вид молекулы с нумерацией неводородных атомов показан на рисунке.

Установлено, что соединение I, как и дегидропептиды II и III, является Z-изомером (торсионный угол $\text{N8C9C17C18} = -8,3^\circ$). Это свидетельствует о том, что раскрытие Z-азлактона β-диметиламиноэтанолом протекает стереоселективно [3].

Геометрические параметры, а именно, длины связей (табл. 1) и валентные углы (табл. 2), имеют в целом ожидаемые значения и находятся в хорошем согласии как с соответствующими значениями для II и III, так и со стандартными [4]. Однако наблюдается заметное укорочение длин связей $N(sp^3)-C(sp^3)$ с участием пирамидального атома N14 (среднее значение 1,42 Å) и связи C12—C13 1,44 (1) Å по сравнению с соответствующими стандартными величинами ($N(sp^3)-C(sp^3)$ 1,469 и $C(sp^3)-C(sp^3)$ 1,530 Å, что, вероятно, вызвано большими тепловыми колебаниями β-диметиламиноэтильной группы.



Рис

Таблица 1

Длины связей соединения I, Å

C (1)—C (2)	1,383 (8)	C (1)—C (6)	1,393 (8)
C (1)—C (7)	1,520 (8)	C (2)—C (3)	1,401 (10)
C (3)—C (4)	1,397 (11)	C (4)—C (5)	1,378 (11)
C (5)—C (6)	1,403 (10)	C (7)—O (7)	1,233 (7)
C (7)—N (8)	1,363 (7)	N (8)—C (9)	1,425 (7)
C (9)—C (10)	1,507 (9)	C (9)—C (17)	1,337 (8)
C (10)—O (10)	1,226 (8)	C (10)—O (11)	1,331 (8)
O (11)—C (12)	1,454 (9)	C (12)—C (13)	1,441 (13)
C (13)—N (14)	1,419 (12)	N (14)—C (15)	1,411 (13)
N (14)—C (16)	1,421 (17)	C (17)—C (18)	1,472 (8)
C (18)—C (19)	1,395 (9)	C (18)—C (23)	1,403 (9)
C (19)—C (20)	1,375 (11)	C (20)—C (21)	1,389 (12)
C (21)—C (22)	1,374 (11)	C (22)—C (23)	1,383 (10)

В исследованной структуре наибольший интерес представляет конформация молекулы, которая определяет взаимное расположение гипотетически активных центров.

Таблица 2

Валентные углы соединения I. град

C (2)—C (1)—C (6)	118,5 (5)	C (2)—C (1)—C (7)	117,5 (5)
C (6)—C (1)—C (7)	123,9 (5)	C (1)—C (2)—C (3)	120,8 (6)
C (2)—C (3)—C (4)	120,5 (6)	C (3)—C (4)—C (5)	119,1 (6)
C (4)—C (5)—C (6)	120,5 (6)	C (1)—C (6)—C (5)	120,6 (6)
C (1)—C (7)—O (7)	123,2 (5)	C (1)—C (7)—N (8)	117,5 (5)
O (7)—C (7)—N (8)	119,4 (5)	C (7)—C (8)—C (9)	122,3 (4)
N (8)—C (9)—C (10)	123,1 (5)	C (8)—C (9)—C (17)	123,2 (5)
C (10)—C (9)—C (17)	116,5 (5)	C (9)—C (10)—O (10)	124,6 (6)
C (9)—C (10)—C (11)	110,9 (5)	O (10)—C (10)—O (11)	124,5 (6)
C (10)—C (11)—C (12)	116,0 (5)	O (11)—C (12)—C (13)	113,0 (6)
C (12)—C (13)—N (14)	119,3 (6)	C (13)—N (14)—C (15)	114,6 (9)
C (13)—N (14)—C (16)	107,8 (9)	C (15)—N (14)—C (16)	106,3 (9)
C (9)—C (17)—C (18)	128,0 (5)	C (17)—C (18)—C (19)	119,0 (6)
C (17)—C (18)—C (23)	122,9 (5)	C (19)—C (18)—C (23)	118,0 (6)
C (18)—C (19)—C (20)	120,2 (7)	C (19)—C (20)—C (21)	121,3 (7)
C (20)—C (21)—C (22)	119,4 (7)	C (21)—C (22)=C (23)	119,9 (7)
C (18)—C (23)—C (22)	121,2 (6)		

Конформация фрагмента $-\text{Ca}^{\text{II}}-\text{Ca}^{\text{II}}-\text{C}=\text{C}$ в структуре I качественно сходна с конформацией аналогичного фрагмента, найденной в II. В частности, значение торсионного угла C19C18C17C9 равно $-34,3$ и $-27,6^\circ$ соответственно для I и II, т. е. в обеих структурах реализуется (—) синклиальная конформация в отличие от структуры III, в которой реализуется (+) синклиальная конформация (соответствующий торсионный угол $25,7^\circ$). Конформация фрагмента $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, который в структуре I имеет (—) синклиальную конформацию (торсионный угол C17C9C10O10 $-31,7^\circ$), отличается от (+) синклиальной конформации этого фрагмента в II и III, где торсионный угол равен $20,4$ и $24,8^\circ$, соответственно.

Фрагмент $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}=\text{C}-$ (торсионный угол C7N8C9C17 в I равен $134,9^\circ$, в II $122,4^\circ$, в III $116,6^\circ$) во всех случаях имеет (—) антиклиальную конформацию. (—) Антиклиальной является и конформация фрагмента $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ (торсионный угол C10O11C12C13 $128,4^\circ$). Плоскости бензольных колец образуют между собой двугранный угол 41° . Расстояния между гипотетически активными центрами составляют: $\text{Bz}^*\dots 07$ 5,75, $\text{Bz}\dots 010$ 5,69, $\text{Bz}\dots 011$ 6,16, $\text{Bz}\dots \text{N} 14$ 8,03, $07\dots 010$ 3,69, $07\dots 011$ 2,98, $07\dots \text{N} 14$ 5,93, $010\dots \text{N} 14$ 4,00, $011\dots \text{N} 14$ 2,96 Å.

В кристалле молекулы объединены межмолекулярными водородными связями $\text{N} 8-\text{H}\dots 07$ ($-1/2 + x$, $1/2 - y$, $-z$), ($\text{N} 8\dots 07$ 2,865. $\text{H}\dots 07$ 1,991 Å, угол $\text{N} 8-\text{H}\dots 07$ $163,6^\circ$) в цепи, параллельные оси а,

* Центр бензольного кольца C18-C23.

Таким образом, между дегидроаминокислотными остатками исследуемых соединений I—III не наблюдается особых конформационных расхождений. Это свидетельствует о том, что различие в биологических свойствах этих двух классов соединений зависит от химического характера остальной части молекул.

Экспериментальная часть

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Суперс» РЗ/РС (MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\max} = 60^\circ$) при комнатной температуре. Кристаллы ромбические: $a = 9,942(2)$, $b = 16,540(3)$, $c = 23,540(5)$ Å, $V = 3870,9(1)$ Å 3 , $Z = 8$, $d_{\text{выч.}} = 1,1674$ г/см 3 , пространственная группа Pбса.

Таблица 3

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения (Å $^2 \times 10^3$) соединения I

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (экв)
C (1)	2531 (6)	4846 (3)	1770 (2)	49 (2)
C (2)	3573 (6)	4446 (4)	1497 (3)	57 (2)
C (3)	3522 (7)	4298 (4)	912 (3)	77 (3)
C (4)	2410 (9)	4554 (5)	591 (3)	87 (3)
C (5)	1374 (7)	4945 (5)	859 (3)	81 (3)
C (6)	1425 (6)	5097 (4)	1447 (3)	66 (3)
C (7)	2696 (5)	5025 (3)	2400 (2)	50 (2)
O (7)	3800 (3)	5047 (3)	2639 (2)	65 (2)
N (8)	1554 (4)	5163 (3)	2709 (2)	47 (2)
C (9)	1591 (5)	5348 (4)	3300 (3)	49 (2)
C (10)	2360 (6)	4808 (4)	3701 (3)	61 (3)
O (10)	2843 (5)	5027 (3)	4154 (2)	93 (2)
O (11)	2389 (4)	4051 (3)	3509 (2)	66 (2)
C (12)	3156 (7)	3478 (5)	3347 (3)	87 (2)
C (13)	2405 (10)	2761 (7)	3988 (4)	134 (5)
N (14)	1159 (7)	2837 (5)	4276 (3)	98 (3)
C (15)	1270 (15)	2996 (8)	4863 (5)	205 (8)
C (16)	469 (14)	2088 (9)	4226 (6)	217 (9)
C (17)	876 (6)	5944 (4)	3537 (3)	56 (2)
C (18)	82 (6)	6574 (4)	3249 (3)	53 (2)
C (19)	−1054 (7)	6885 (4)	3520 (3)	75 (3)
C (20)	−1755 (7)	7515 (5)	3280 (4)	90 (3)
C (21)	−1373 (8)	7848 (4)	2763 (4)	88 (3)
C (22)	−260 (8)	7546 (4)	2489 (3)	83 (3)
C (23)	460 (6)	6913 (4)	2726 (3)	70 (3)

Структура расфигурована прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Вклад атомов H,

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -ЗАМЕЩЕННЫХ-L- α -АМИНОКИСЛОТ ЧЕРЕЗ ХИРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЕГИДРОАЛАНИНА С ИОНОМ Ni^{2+}

А. С. САГИЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН, А. Э. АВЕТИСЯН,
С. Р. КАГРАМАНЯН, С. К. ГРИГОРЯН и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

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

Поступило 15 XI 1990

Осуществлен асимметрический синтез новых оптически активных L- β -замещенных- α -аминокислот: L-s-(2-гидроксиэтил)цистеина и L- β -(N-аминоэтил-2-гидрокси)-аланина присоединением нуклеофилов—2-меркаптоэтанола и 2-аминоэтанола к двойной связи дегидроаланина в Ni^{2+} комплексах шифовых оснований с хиральным индущирующим реагентом—1-2-N-(N'-бензилпропил)аминобензофеноном с последующим разложением комплексов и выделением целевых аминокислот.

Рис. 1, библиографические ссылки 8.

β -Замещенные- α -аминокислоты применяют для получения лекарственных препаратов [1], а также в микробиологии в качестве аналогов природных аминокислот для селекции высокоактивных штаммов-продуцентов различных аминокислот [2, 3]. Кроме того, β -замещенные- α -аминокислоты широко используются в синтезе пептидов в качестве β -защищенных производных аминокислот [4, 5] и т. д.

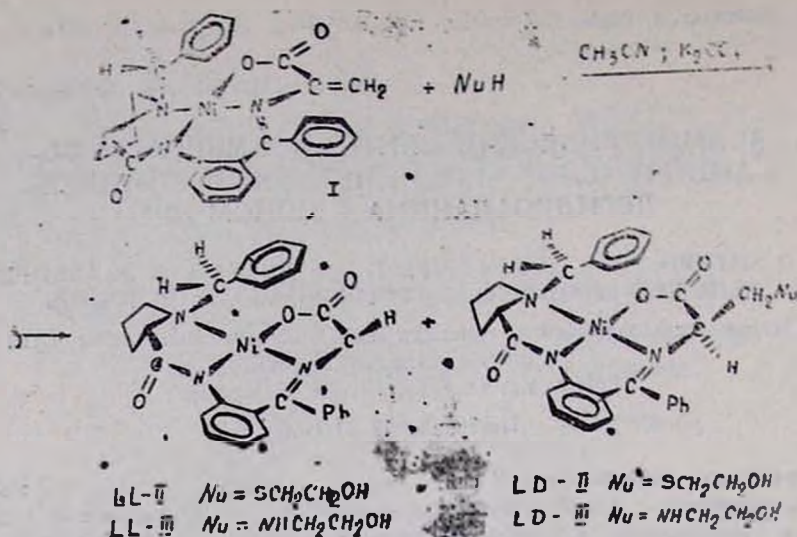
Ранее нами был разработан метод асимметрического синтеза L-s-фенил- и L-s-бензилцистеинов присоединением соответствующих тиолов (тиофенола и бензилмеркаптана) к двойной связи дегидроаланина в хиральном Ni^{2+} -комплексе с шифовым основанием L-2-N(N'-бензилпропил)бензофеноном (Л-БПБФ) [6].

В настоящей работе мы сообщаем о асимметрическом синтезе других β -замещенных-L- α -аминокислот, а именно, L-s-(2-гидроксиэтил)цистеина и L- β -(N-аминоэтил-2-гидрокси)аланина путем присоединения соответствующих нуклеофилов—2-меркаптоэтанола и 2-аминоэтанола к двойной связи дегидроаланина в Ni^{2+} -комплексе с шифовым основанием Л-БПБФ.

Обсуждение результатов

Присоединение нуклеофилов к двойной связи дегидроаланина в комплексе I.

Фрагмент дегидроаланина комплекса I легко вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с 2-меркаптоэтанолом или 2-аминоэтанолом в среде ацетонитрила под действием K_2CO_3 с образованием смеси LL и LD диастереомеров комплексов II или III, соответственно.



Диастереомеры LL—II и LD—II легко разделяются колоночной хроматографией на SiO_2 в системе хлороформ:ацетон, 2:1. Смесь диастереомерных комплексов LL—III и LD—III не удалось разделить препаративными методами, поэтому небольшая часть (0,01 г) смеси разделялась с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» в системе $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (3:1) для установления их соотношения. Соотношения диастереомеров LL—II: LD—II и LL—III: LD—III составляют соответственно 91:9 и 90:10. Строение комплексов II и III установлено методами ^1H -ЯМР, электронной спектроскопии, поляризметрическими измерениями.

Для определения абсолютной конфигурации комплексов снимали их кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) и сравнивали с известными кривыми ДОВ аналогичных комплексов L- и D-серина, (рис.), абсолютная конфигурация которых установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Как видно из рисунка, кривая ДОВ смеси LL- и LD-III (кр. 5) соответствует кривой ДОВ аналогичного комплекса, содержащего L-серин. Следовательно, основной фракцией в этой смеси является комплекс LL-конфигурации.

Таким образом, диастереомеры с наибольшим значением R_f на пластинке «Silufol» в системе хлороформ:ацетон (2:1) содержат аминокислоту D-конфигурации (LD-II и LD-III), а диастереомеры с наименьшим значением R_f (основные фракции)—аминокислоту L-конфигурации (LL-II и LL-III).

Причиной асимметрического образования диастереомеров LL абсолютной конфигурации, как это было показано ранее для аналогично построенных комплексов серина и s-замещенных цистеинов [6, 7], является меньшая термодинамическая стабильность диастереомеров, содержащих D-форму аминокислоты (LD-II и LD-III).

Разложение диастереомера LL-II и смеси LL-III и LD-III действием 2N HCl дает целевые аминокислоты IV и V и исходный хиральный реагент VI.

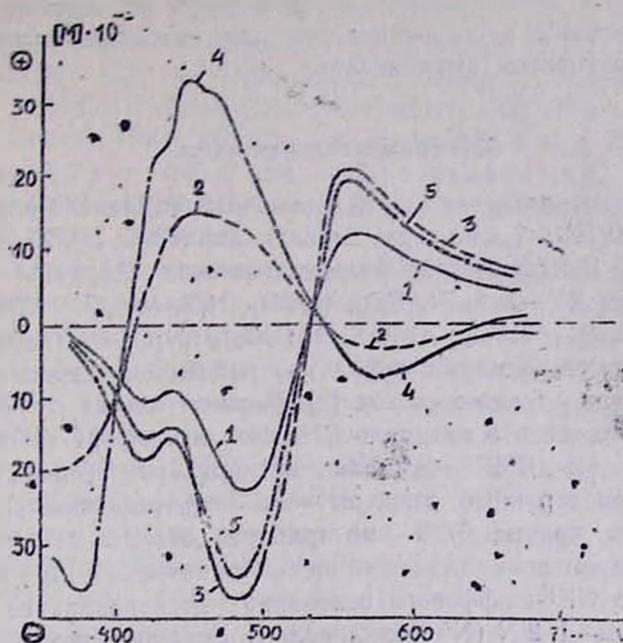
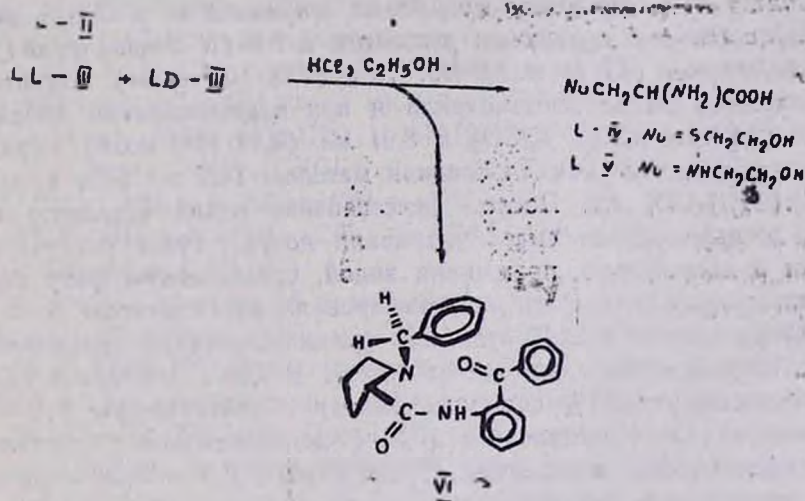


Рис. Кривые ДОВ диастереомеров в CH_3OH : 1 — комплекс L-серина (LL), 2 — комплекс D-серина (LD), 3 — комплекс LL—II, 4 — комплекс LD—II, 5 — смесь LL—III и LD—III.



При этом исходный индуцирующий реагент VI регенерируется с 90—95% химическим выходом без потери оптической активности и его можно использовать повторно. Строение полученных аминокислот IV и V установлено с помощью ^1H -ЯМР и элементного анализа. Абсолютная конфигурация и энантиомерная чистота полученных аминокислот установлены поляризметрическими данными и с помощью ГЖХ-энантиомерного анализа, которые показывают 99,8% оптическую чистоту для аминокислоты IV и 80% — для V.

Полученные аминокислоты в литературе не известны и могут быть использованы в микробиологии для селекции высокоактивных штаммов продуцентов аминокислот.

Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислоты („Keanal Budapest“); силикагель L-40/100 μ („Chemapol Praha“); Sephadex LH-20 („Pharmacia Fine Chemical Incorporated“); 2-меркаптоэтанол (Austanal Präparate); 2-аминоэтанол; КУ—2х8, Na₂CO₃, K₂CO₃, HCl, NH₄OH, C₆H₆, CH₃OH, C₂H₅OH, (CH₃O)₂, CHCl₃, ДМФА, Ni(NO₃)₂·6H₂O, ангидрин (Реахим СССР). Уксусный ангидрид перед употреблением перегоняли, ацетонитрил очищали согласно работе [8]. Метилат натрия готовили добавлением металлического натрия в CH₃OH в атмосфере аргона.

Спектры ¹H—ЯМР снимали на приборе „Brucker—WP-200“ (200 MHz), электронные спектры — на спектрофотометре „Specord UV-vis M-40“, кривые ДОВ — на приборе „Jasco J-20“, удельное и молекулярное вращение измеряли на поляриметре „Perkin—Elmer-241“.

Комплекс Ni²⁺-шиффового основания дегидроаланина с хиральным реагентом—L-2-N-(N'-бензилпролил) аминокислотой (I) был получен согласно работе [6].

Энантиомерный анализ аминокислот проводили с помощью ГЖХ на хиральной фазе—третбутиламид-N-маргариноил-L-валин, I=30 м, D=0,25 мм, T=155°, газ-носитель—гелий.

Синтез Ni²⁺-комплексов шиффовых оснований L- и D-s-(2-гидроксизтил)цистеина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (LL-II и LD-II). 10 г (1,98·10⁻² моля) комплекса I растворяли в 20 мл ацетонитрила и при перемешивании добавляли 3,83 г (2,1·10⁻² моля) K₂CO₃ и 8,91 мл (1,12·10⁻¹ моля) меркаптоэтанол. За ходом реакции следили методом ТСХ на SiO₂ в системе CHCl₃:(CH₃)₂CO, 2:1. После исчезновения пятна исходного комплекса дегидроаланина смесь упаривали досуха, сухой остаток растворяли в хлороформе, промывали водой, органическую фазу отделяли, концентрировали и хроматографировали на силикагеле в системе хлороформ:ацетон, 2:1. Получили 2 фракции, которые упаривали досуха. Получено 9,95 г комплекса LL—II и 0,98 г комплекса LD—II, что соответствует 95% общему выходу и соотношению L:D=91:9. Небольшую часть комплексов (0,3 г) дополнительно очищали на «Sephadex LH-20» в системе C₆H₆:C₂H₅OH, 2:1 и охарактеризовывали спектрально.

Комплекс LL—II. Т. пл. 175—177°. Найдено, %: С 61,41; Н 5,15; N 7,3. C₃₀H₃₁N₃O₄SNi. Вычислено, %: С 61,22; Н 5,21; N 7,14. УФ спектр (CH₃OH) λ_{max} , нм (lgε): 525(2,22); 333(3,7); 264(4,2); 418(3,5). λ нм [α]²⁵ (CH₃OH): 589(—600); 578(—422,2), 546(1022,2); 436(1977); 365(3244). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 1,75—4,19 м (7H, α-, β-, γ- и δ-H Pro); 3,75 д и 4,6 д (2H, —CH₂—Bz—Pro, AB, J=12,5 Гц); 4,05—4,19 м (1H, α—H); 2,5—2,9 м (4H, —SCH₂CH₂—); 3,50—3,75 м (2H, β—CH₂); 7,0—8,62 м (14H, Ar).

Комплекс LD—II. Т. пл. 220—222°. Найдено, %: С 61,35; Н 5,18; N 7,5. $C_{30}H_{31}N_3O_4SNi$. Вычислено, %: С 61,22; Н 5,21; N 7,14. УФ спектр (CH_3OH) λ_{max} , нм ($lg\epsilon$): 521(2,3); 335(3,7); 265(4,2); 419(3,4), λ , нм $[\alpha]^{25}$ (CH_3OH): 589(2523); 578(2642,8); 546(309,5); 436(—2500); 365(1619). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2,5—4,44 м (7H, α -, β -, γ - и δ -H Pго); 3,7 д и 4,45 д (2H, $-CH_2-Bz-Pго$, АВ, $J=12,5$ Гц); 3,02—3,58 м (4H, $-OCH_2CH_2S-$); 4,85 м (1H, α -H); 4,05—4,23 м (2H, β - CH_2); 7,2—8,82 м (14H, Ar).

Синтез смеси Ni^{2+} -комплексов основания Шиффа L- и D- β -(N-аминоэтил-2-гидрокси)аланина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (III). К 7 г ($1,37 \cdot 10^{-2}$ моля) комплекса I в 28 мл CH_3CN добавляли 5,1 г ($3,6 \cdot 10^{-2}$ моля) K_2CO_3 и 2,1 мл ($3,6 \cdot 10^{-2}$ моля) аминоэтанола. Реакционную смесь перемешивали при 55—60° в токе аргона. За ходом реакции следили методом ТСХ на силикагеле в системе $CHCl_3:(CH_3)_2CO$, 2:1; по исчезновении пятна исходного комплекса I реакционную смесь отфильтровывали, фильтрат упаривали, остаток растворяли в хлороформе, хлороформный слой промывали дистиллированной водой и упаривали. Получено 6,81 г (86,9%) смеси комплексов LL—III и LD—III, которую не удалось разделить колоночной хроматографией на SiO_2 и кристаллизацией. Соотношение LL—III и LD—III определяли спектрофотометрически после их разделения методом ТСХ на пластинке «Silufol» в системе $CHCl_3:CH_3COOC_2H_5$ (3:1). Оно составляет 90:10, соответственно.

Часть смеси диастереомерных комплексов LL—III и LD—III (0,3 г) дополнительно очищали на «Sephadex LH—20» в системе $C_6H_6:C_2H_5OH$ (2:1) и охарактеризовывали спектрально. Найдено, %: С 63,4; Н 5,3; N 9,91. $C_{30}H_{32}N_4O_4Ni$. Вычислено, %: С 63,08; Н 5,64; N 9,8. УФ спектр CH_3OH (λ_{max} , нм ($lg\epsilon$)): 521(2,3); 413(3,5); 264(4,2); 531(3,5). λ , нм $[\alpha]^{25}$ (CH_3OH): 578(2375); 546(275); 436(—1593); 366(625). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,85—3,79 м (7H, α -, β -, γ - и δ -H Pго); 3,44 д и 4,32 д (2H, $-CH_2-Bz-Pго$, АВ, $J=12,5$ Гц); 2,64—2,8 м (4H, $-N-CH_2-CH_2-$); 4,03 м (1H, α -H); 3,2—3,4 м (2H, β - CH_2); 6,8—8,1 м (14H, Ar).

Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот L-s-(2-гидроксиэтил)цистеина (IV) и L- β -(N-аминоэтил-2-гидрокси)аланина (V). 9,6 г ($1,69 \cdot 10^{-2}$ моля) комплекса LL—II растворяли в 30 мл C_2H_5OH и при перемешивании медленно добавляли к 30 мл нагретому до 50—55° 2N HCl. После исчезновения цвета реакционную смесь упаривали, к сухому остатку прибавляли дистиллированную воду, pH раствора доводили до 7—7,5 добавлением 5% раствора аммиака и экстрагировали исходный лиганд—L-2-N-(N'-бензилпролил)-аминобензофенол (VI) хлороформом. Из водного слоя аминокислоту выделяли пропусканием через колонку со смолой КУ-2×8 в H^+ -форме, промывали аминокислоту, элюировали 8% раствором аммиака, упаривали, кристаллизывали из водно-спиртового раствора.

Получено 2,3 г (89%) аминокислоты IV. Аналогичным образом из 6,6 г ($1,15 \cdot 10^{-2}$ моля) смеси комплексов III (LL и LD) выделено 1,36 г (80%) аминокислоты V.

Соединение IV. Т. пл. 198°. $[\alpha]_{D}^{25} = +12,81$ ($c=0,952$; 6N HCl).
Найдено, %: С 40,8; N 9,3; H 7,7. $C_5H_{11}O_3SN$. Вычислено, %: С 40,5;
N 9,45; H 7,34. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. д.: 2,9 т (2H, $-CH_2-$);
3,87 т (2H, $-OCH_2-$); 3,27 м (2H, $\beta-CH_2$); 4,3 т (1H, $\alpha-H$).

Энантиомерная чистота, по данным ГЖХ, на хиральной фазе $>98\%$.

Соединение V. Т. пл. 147°. $[\alpha]_{D}^{25} = +19,09$ ($c=1,07$; 6N HCl).
Найдено, %: С 40,81; H 8,2; N 14,0. $C_5H_{12}O_3N_2$. Вычислено, %:
С 40,5; H 8,1; N 18,9. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. д.: 2,8–3,3 м (4H,
 $-OCH_2CH_2N$); 3,6–3,9 м (3H, α и $\beta-H$). Энантиомерная чистота, по
данным ГЖХ, на хиральной фазе составляет 82%.

Թ-ՏԵՂԱԿԱԼԱՆԻ Ա-ԱՄԻՆՈԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ Ni(II) ՀԵՏ ԴԵԶԻԴՐՈԱԼԱՆԻՆԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ ԽԻՐԱԼԱՍՑԻՆ ԿՈՄՊԼԵԿՍԻ ՄԻՋՈՏՈՎ

Ա. Ս. ՍԱԳՅԱՆ, Ս. Մ. ԺԱՄԻԱՐՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Է. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Ս. Ռ. ՂԱԶԱՐՄԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Յու. Ն. ԲԵԼՈՂՈՆ

Իրականացված է օպտիկապես ակտիվ L- β -տեղակալված- α -ամինոթթու-
ների՝ L-S-(2-հիդրօքսիէթիլ)-ցիստեինի և L- β -(N-ամինոէթիլ-2-հիդրօքսի)-
ալանինի ասիմետրիկ սինթեզը, միացնելով նուկլեոֆիլներ 2-մերկապտո-
էթանոլ և 2-ամինոէթանոլ դեհիդրոալանինի կրկնակի կապին, որը գտնվում է
L-2-N-(N'-բենզիլպրոպիլ)-ամինոբենզոֆենոնի խիրալային ինդուցված ռեա-
գենտի հետ Ni(II) Շիֆի հիմքերի կոմպլեքսներում: Այնուհետև առաջացած
կոմպլեքսների քայքայումով առանձնացվում են նպատակային ամինոթթու-
ները, որոնք գրականության մեջ որպես հայտնի միացություններ նկարա-
գրված չեն:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF β -SUBSTITUTED α -AMINO ACIDS VIA A CHIRAL Ni(II) COMPLEX OF DEHYDROALANINE

A. S. SAGIYAN, S. M. DJAMHARIAN, G. L. GRIGORIAN, A. E. AVETISSIAN,
S. R. GHAHRAMANIAN, S. K. GRIGORIAN and Yu. N. BELOKON'

Asymetric synthesis of optically active L- β -substituted α -amino
acids (L-S-(2-hydroxyethyl)cysteine and L- β -(N-aminoethyl-2-hydroxy)-
alanine has been accomplished by nucleophilic addition of 2-mercapto-
ethanol and 2-aminoethanol to C=C bond of dehydroalanine in its
shift base with L-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone coordinated
with Ni(II)-ion.

The cleavage of resulting complexes gives corresponding amino
acids in high chemical and optical yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Schmidt U., Oler E. — Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1976, p. 15.
2. Sano K. and Sil O. — J. Chem. Appl. Microbiol., 1971, v. 16, p. 94.
3. Ikeeda S., Fujita I., Hirose — J. Agr. Biol. Chem., 1976, v. 40, p. 517.
4. Bournak M. R. — J. Biol. Chem., 1953, v. 148, p. 151.
5. Brewster J. H., Clott G. J. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 7, p. 6214.
6. Белоконов Ю. Н., Джамгарян С. М., Сагиян А. С., Иванов А. С., Беликов В. М. —
Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, № 7, с. 1617.

7. Belokon Ya., Bulychev A., Witt S., Struchkov Ya., Batsanov A., Timofeeva T., Tsyryapkin V., Ryzhov M., Lysova L., Bakhtatov V., Belikov V. — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 4252.
8. Гордон Ф., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 172.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 81—86 (1993 г.)

УДК 541.63:542.91:541.49:546.742:547.466

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ L- β -*n*-НИТРОФЕНИЛАЛАНИНА ЧЕРЕЗ Ni²⁺-КОМПЛЕКС ШИФФОВОГО ОСНОВАНИЯ ГЛИЦИНА

А. С. САГИЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН,
С. К. ГРИГОРЯН и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Научно-исследовательский технологический институт аминокислот НПО
«Армбиотехнология», Ереван
Ереванский государственный университет
Поступило 15 XI 1990

Разработан метод асимметрического синтеза L- β -(*n*-нитрофенил)аланина С-алкилированием глицина *n*-нитробензилбромидом в Ni²⁺ комплексе шиффового основания с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном с последующим выделением целевой аминокислоты.

Рис. 2, библиографический список 6.

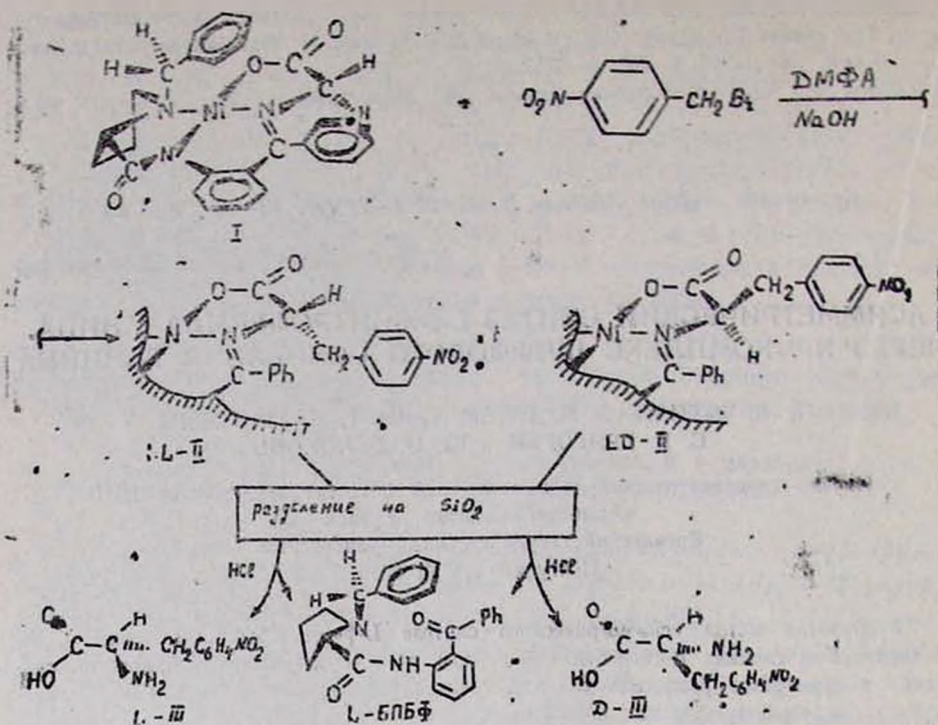
Производные фенилаланина, содержащие функциональные заместители в различных положениях фенильного кольца, применяются при приготовлении лекарственных препаратов и т. д. [1—4].

Раньше было сообщено об асимметрическом синтезе производных фенилаланина — α -метил-L-фенилаланина и α -метил-*n*-гидрокси-L-фенилаланина конденсацией бензилбромида и *n*-оксибензилбромида с аланином в комплексах Ni²⁺ шиффовых оснований с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (Л-БПБФ) [5].

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе другого производного фенилаланина, а именно, L- β -*n*-нитрофенилаланина С-алкилированием глицина *n*-нитробензилбромидом в Ni²⁺-комплексах шиффового основания с хиральным реагентом Л-БПБФ с последующим разложением комплекса L- β -*n*-нитрофенилаланина и выделением целевой аминокислоты.

Обсуждение результатов

С-алкилирование фрагмента глицина комплекса I *n*-нитробензилбромидом легко происходит в среде ДМФА под действием едкого натра с образованием смеси LL- и LD-диастереомерных комплексов II (см. 1).



Диастереомерные комплексы LL—II и LD—II легко разделяются на силикагеле в системе хлороформ—ацетон (2:1), окрашены в красный цвет, не растворимы в воде и хорошо растворимы в хлороформе. После разделения диастереомеров их строение было установлено физико-химическими методами— ^1H -ЯМР, УФ спектрометрии, а также элементным анализом. Для установления абсолютной конфигурации диастереомеров их кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) были сравнены с кривыми ДОВ ранее полученных комплексов L- и D-серинов (рис. 1), абсолютная конфигурация которых установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Как видно из рис. 1, диастереомер с наибольшим значением R_f на пластинке «Silufol» в системе хлороформ—ацетон, 2:1 (I фракция) содержит аминокислоту D-конфигурации (LD-абс. конфигурация), а другой диастереомер (2 фракция)—аминокислоту L-конфигурации (LL-абс. конфигурация). Соотношение LL- и LD-диастереомеров, определенное спектрофотометрическим методом по поглощению при 520 нм, составляет 93:7.

Причиной высокого асимметрического выхода диастереомера LL—II, как показано для комплексов других аминокислот [6], является меньшая термодинамическая стабильность комплекса LD—II (рис. 2), связанная с расположением объемистой *n*-нитробензильной группы в сторону фенильного кольца N-бензилпролинового фрагмента (Re-сторона) в случае диастереомера LD—II, создающим дополнительное напряжение в системе. Выгодной является ориентация *n*-нитробензильной группы в противоположную сторону фенильного кольца N-бензилпролинового фрагмента, что наблюдается в диастереомерах LL—абсолютной конфигурации.

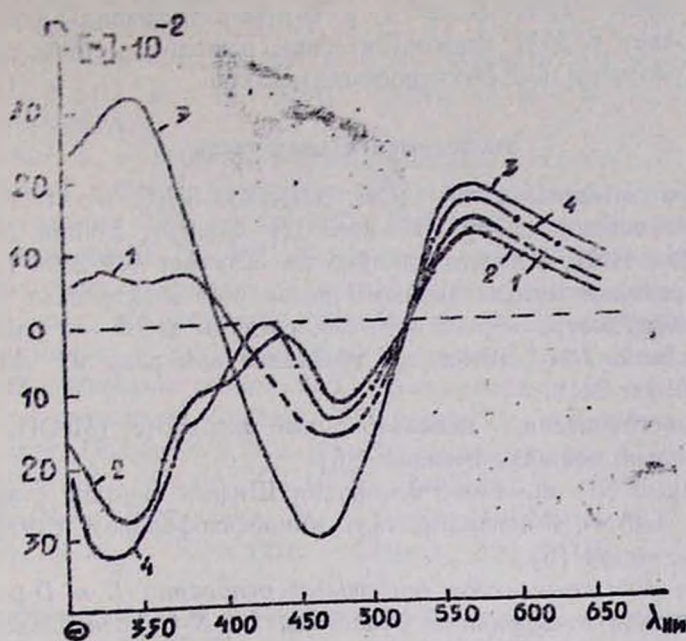


Рис. 1. Кривые ДОВ диастереомерных комплексов в CH_3OH , 25° :
1 — комплекс L-серина, 2 — комплекс D-серина, 3 — комплекс LL-II,
4 — комплекс LD-II.

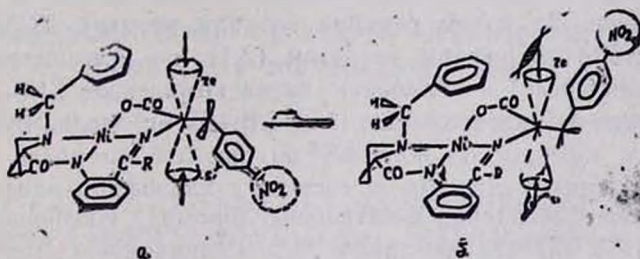


Рис. 2. Структура карбаниона диастереомеров LL-II (а) и LD-II (б).

Разложение чистых диастереомерных комплексов LL-II и LD-II проводилось под действием 2N HCl в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или CH_3OH . При этом исходный хиральный реагент L-БПБФ регенерируется с 93—97% выходом и полным сохранением хиральности, что позволяет его использовать повторно. Из водных слоев аминокислоту выделяли ионообменным методом и кристаллизовали из водно-спиртовых растворов. Строение и абсолютная конфигурация полученных аминокислот установлены данными спектров ^1H -ЯМР, элементного анализа и поляриметрическими измерениями. Оптическая чистота полученных образцов L-III и D-III, по данным ГЖХ-энантиомерного анализа, превышает 99%.

Таким образом, разработан метод асимметрического синтеза L-β-(*p*-нитрофенил)аланина C-алкилированием глицина *p*-нитробензилбромидом в Ni^{2+} -комплексе шиффового основания с хиральным реагентом L-БПБФ с последующим разложением комплексов и выде-

лением целевых аминокислот L и D-β-(*p*-нитрофенил)аланинов. Метод позволяет с 86% асимметрическим выходом и 99% оптической чистотой получить L-β-(*p*-нитрофенил)аланин.

Экспериментальная часть

В работе использовали NaOH, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *p*-нитробензилбромид, ионообменную смолу КУ—2×8 (H^+ -форма), глицин (Реахим).

Спектры ПМР снимали на приборе «Brucker WP-200» (200 МГц) с использованием метода двойного резонанса, электронные спектры — на спектрофотометре «Specord M-40», спектры ДОВ — на спектрополяриметре «Jasco J-5», оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin—Elmer-241».

Все растворители, использованные в работе (MeOH, ДМФА), предварительно очищали согласно [6].

Исходный Ni^{2+} -комплекс основания Шиффа глицина с хиральным реагентом L-2-N-(*N'*-бензилпролил)аминобензофеноном синтезировали согласно методике [5].

*Синтез Ni^{2+} -комплексов шиффовых оснований L и D-β-(*p*-нитрофенил)аланинов с хиральным реагентом L-2-N-(*N'*-бензилпролил)аминобензофеноном (LL—II и LD—II).* 10 г ($1,96 \cdot 10^{-2}$ моля) комплекса I растворяли в 12,5 мл ДМФА, добавляли 8,8 г ($1,96 \cdot 10^{-2}$ моля) *p*-нитробензилбромида, 2 г ($5 \cdot 10^{-2}$ моля) мелко растертого сухого натра. Реакционную смесь перемешивали в токе аргона при комнатной температуре. За ходом реакции следили методом ТСХ на силикагеле в системе хлороформ — ацетон (2:1), по исчезновению пятна исходного комплекса I и появлению пятен комплексов LL—II и LD—II. Соотношение комплексов LL—II и LD—II определяли спектрофотометрическим методом по поглощению при 520 нм после их разделения на пластинке «Silufol» в системе хлороформ — ацетон (2:1). Через 1 ч после добавления *p*-нитробензилбромида соотношение комплексов LL—II и LD—II составило 93:7. Реакционную смесь отфильтровали, к фильтрату прибавляли 100 мл дистиллированной воды и через 5—6 ч выпавшие кристаллы фильтровали, сушили в эксикаторе над P_2O_5 . Полученную смесь диастереомеров хроматографировали на колонке с SiO_2 марки «L-40/100μ» в системе бензол — ацетон (2:1) и выделили чистые диастереомерные комплексы LL—II (1 фракция) и LD—II (2 фракция).

Полученные комплексы охарактеризовали спектрально.

Комплекс LL—II: Т. пл. 115°. Найдено, %: С 64,51; Н 4,89; N 8,95%. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ni}$. Вычислено, %: С 64,48; Н 4,77; N 8,84. УФ спектр (CH_3OH), (λ_{max} , нм, ($\lg \epsilon$)): 332(3,7); 425(3,3); 525(2,2). $\lambda_{\text{нм}}$ $[\alpha]^{25}$ в CH_3OH : 589(1481); 578(1500); 546(259); 436(—944). Спектр ПМР, (CDCl_3), δ , м. д.: 2,0—3,4 м (7H, α -, β -, γ - и δ -H Pro); 3,36 д и 4,23 д (2H, — CH_2 —Бз—Pro, АВ, $J=12,5$ Гц); 2,86 д и 3,13 д (2H, β — CH_2 —Фен); 3,26—3,46 м (1H, α -H Фен); 6,46—8,4 м (18H, Ar).

Комплекс LD—II: Т. пл. = 132°. Найдено, %: С 64,61; Н 4,85; N 9,1. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ni}$. Вычислено, %: С 64,48; Н 4,77; N 8,84. УФ спектр в CH_3OH ($\lambda_{\text{плз}}$, нм, ($\lg \epsilon$)): 333(3,8); 417(3,5); 520(2,3). $\lambda_{\text{нм}}$

$[\alpha]^{25}_D$ в CH_3OH : 589(1673); 578(1739), 546(217); 436(—1608); 365(1956). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. δ : 1,64—3,67 м (7H, α -, β -, γ - и δ -H Pro); 3,44 д и 4,23 д (2H, β - CH_2 -Bz-Pro, AB, $J=12,5$ Гц); 2,29 д и 3,02 д (2H, β - CH_2 -Фен); 3,29—3,37 м (1H, α -H-Фен); 6,52—8,27 м (18H, Ar).

Выделение L и D- β -n-нитрофенилаланинов (L—III и D—III). 7,8 г ($1,23 \cdot 10^{-2}$ моля) комплекса LL—II растворяли в 49,8 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, добавляли 49,8 мл 2N HCl. Реакционную смесь перемешивали при температуре 55—60°. После исчезновения цвета комплекса реакционную смесь упаривали, к сухому остатку прибавляли дистиллированную воду, pH раствора доводили до 7—7,5 добавлением 5% раствора аммиака и экстрагировали исходный хиральный реагент L—БПБФ хлороформом (выход 97%). Аминокислоту из водного слоя выделяли на катионите КУ-2 $\times$ 8 (H^+ -форме) и перекристаллизовывали из спирта. Получено 2,26 г (87,7%) аминокислоты L—III. Т. пл. 190°. $[\alpha]^{25}_D=4,17$ ($c=1,0$; 6N HCl). Найдено, %: C 51,6; H 4,85; N 13,5. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 51,43; H 4,79; N 13,32. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. δ : 2,8 м (2H, $-\text{CH}_2-$); 3,91 т (1H, α -H); 6,9 м (4H, Ar).

Аналогичным образом проводили выделение аминокислоты D—III из комплекса LD—II. Исходя из 0,5 г ($7,8 \cdot 10^{-4}$ моля) комплекса LD—II получено 0,136 г (82,5%) аминокислоты D—III. $[\alpha]^{25}_D=-4,2$ ($c=1,0$; 6N HCl).

L- β -n-նիտրոֆենիլալանինի ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ ԳԼԻՑԻՆԻ ՇԻՖԻ ԶԻՄՔԻ Ni(II) ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա. Ս. ՍԱԳՅԱՆ, Ս. Մ. ԺԱՄԻԱՐՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և
ՅԱՆ. Ն. ԲԵԼՈՂՈՆ

Մշակված է L- β -(n-նիտրոֆենիլ) ալանինի ասիմետրիկ սինթեզի եղանակ, որի համար L-2-N-(N'-բենզիլպրոպիլ) ամինոբենզոֆենոնի խիրալային ռեզոլանտի հետ Ni(II) Շիֆի հիմքի կոմպլեքսում գտնվող գլիցինը ենթարկվում է ալկիլացման n-նիտրոբենզիլբրոմիդով և այնուհետև կատարվում է նպատակային ամինոթթվի առանձնացումը:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF L- β -n-NITROPHENYLALANINE VIA Ni(II) COMPLEX OF SHIFF BASE OF GLYCINE

A. S. SAGIYAN, S. M. DJAMHARIAN, G. L. GRIGORIAN,
S. K. GRIGORIAN and Yu. N. BELOKON

A method of asymmetric synthesis of L- β -(o-nitrophenyl) alanine by alkylation of Ni(II) complex of Schiff base derived from glycine and L-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone with n-nitrobenzylbromide has been worked out.

1. Чипенс Г. И., Полевая Л. К.—Структура и функция низкомолекулярных пептидов. Знание, 1980.
2. Engelman K., Horvatz D. — J. Clin. Invest, 1964, v. 47, № 3, p. 57.
3. Haver I., Bayer I. M. — Anesthesiology Wiederleq, 1972, v. 56, p. 111.
4. Brogden R. N., Heell R. C. — Drugs, 1981, v. 21, № 2, p. 81.
5. Belokon' Ya. N., Chernogiazova N. I. — Terkin Trans, 1988, v.1, p. 305.
6. Гордон А., Форд Р.—Спутник химика. М., Мир, 1976.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 86—90 (1993 г.)

УДК 547.816+547.823

СИНТЕЗ И ПРОТИВОСУДОРОЖНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ФЕНАЦИЛОКСИПИРАНО/3,4-с/ПИРИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, А. Х. ОГАНЕСЯН, А. С. НОРАВЯН и Р. Г. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 25 V 1992

Разработаны методы получения производных 3-фенацилоксипирано/3,4-с/пиридинов. Изучена противосудорожная активность синтезированных соединений.

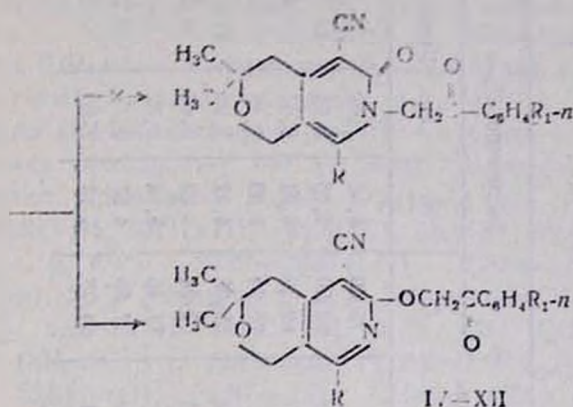
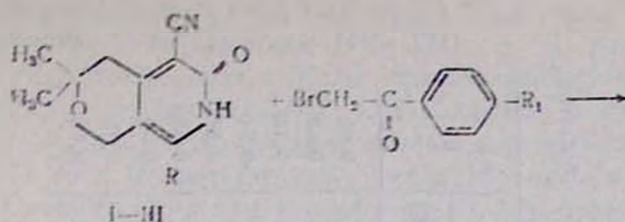
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Известно, что различные производные пирано/3,4-с/пиридинов обладают противосудорожным действием [1, 2]. В продолжение работ по синтезу новых производных вышеуказанных соединений осуществлено алкилирование 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов (I—III) [3, 4] замещенными фенацилбромидами.

Ранее было установлено, что метилирование 3-оксопирано/3,4-с-пиридинов йодистым метилом приводит к смеси N-и O-метилированных продуктов с преобладанием первых изомеров [2]. Из литературы известно, что в ряду 2-оксопиридинов при увеличении размера входящей алкильной группы степень O-алкилирования заметно растет [5]. В то же время при алкилировании фенацилбромидом 1-метил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидро-3-(2H)изохинолинона, согласно работе [6], реакция протекает по атому азота, а не кислорода, как можно было бы ожидать.

Результаты наших исследований показывают, что при алкилировании соединений I—III замещенными фенацилбромидами, независимо от условий проведения реакции, получаются только O-алкилированные продукты. Использование различных растворителей (ацетонитрил, ДМФА), а также оснований (гидроокись калия, карбонат калия) влияет только на выходы целевых продуктов.

Строение соединений IV—XII вытекает из данных ИК спектров, содержащих характерные полосы поглощения в области 1700—1705 см⁻¹, для кетонной карбонильной группы. Поглощения амидной СО группы при 1650 см⁻¹ в спектрах отсутствуют [6]. В ПМР спектрах протоны СН₂СО группы выходят в области 5,65—5,68 м. д.



I. $R = C_6H_5$, II. $R =$, III. $R = CH_3$; IV. $R = C_6H_5$, $R_1 = H$; V. $R = C_6H_5$, $R_1 = Br$

VI. $R = C_6H_5$, $R_1 = Cl$; VII. $R =$, $R_1 = H$; VIII. $R =$, $R_1 = Br$;

IX. $R =$, $R_1 = Cl$; X. $R = CH_3$, $R_1 = H$; XI. $R = CH_3$, $R_1 = Br$;

XII. $R = CH_3$, $R_1 = Cl$

Изучена противосудорожная активность синтезированных соединений на следующих тестах: коразоловые, электрошоковые судороги и ареколиновый тремор. Исследования проводились на белых беспородных мышах обоего пола массой 18—22 г. Соединения вводились внутривбрюшинно до введения судорожных агентов и нанесения электрического раздражения. По коразоловому тесту была выбрана методика минимального коразолового судорожного припадка (подкожное введение коразола из расчета 90 мг на 1 кг массы животного) [7]. Установлено, что соединения VI, IX, XII, содержащие в структуре атом хлора, в дозе 200 мг/кг предупреждают клонические судороги у 40% животных.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» в $CDCl_3$. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах гексан—ацетон—хлороформ, 5:2:2 (IV), 5:2:1 (V), 2:1:2 (VI); бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5 (VII—IX); пиридин—этанол, 1:2 (X—XII). Проявитель—пары йода.

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		
			C	H	N
IV	70,7	187—189	75,56	5,06	7,11
V	81,4	185—187	62,94	4,46	5,86
VI	87,9	195—197	69,32	4,94	6,63
VII	84,5	188—190	70,81	5,59	7,31
VIII	89,8	197—199	59,13	4,23	5,94
IX	87,6	199—200	63,71	4,94	6,90
X	66,3	195—196	71,37	5,08	8,17
XI	76,3	157—159	57,66	4,62	6,72
XII	50,1	167—168	64,53	5,33	7,29

В: или Cl	Брутто-формула	Вычислено, %				R _f
		C	H	N	Br или Cl	
—	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O ₃	75,36	5,56	7,02	—	0,62
16,77	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ O ₃ Br	62,90	4,45	5,86	16,74	0,63
8,34	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ O ₃ Cl	69,32	4,94	6,63	8,34	0,75
—	C ₂₃ H ₂₁ N ₂ O ₄	70,94	5,39	7,19	—	0,71
17,10	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ Br	59,05	4,27	5,98	17,07	0,62
8,11	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ Cl	63,94	4,62	6,46	8,20	0,68
—	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	71,46	5,94	8,32	—	0,62
19,28	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ Br	57,86	4,57	6,74	19,20	0,76
9,71	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ Cl	64,78	5,16	7,55	9,56	0,65

1-Замещенные-5,6-дигидро-6,6-диметил-3(п-бром, хлор)фенацилокси-4-циан-8Н-пирано/3,4-с/пиридины (IV—XII). А. К раствору 1,7 г (0,03 моля) гидроксида калия в 30 мл этанола прибавляют 0,03 моля 3-оксопирано/3,4-с/пиридина (I—III). Смесь кипятят с обратным холодильником 30 мин, затем отгоняют этанол досуха, к остатку прибавляют 0,033 моля соответствующего фенацилбромида и 40 мл ацетонитрила. Смесь кипятят при перемешивании 2 ч, охлаждают, прибавляют 100 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из метанола (табл.).

Б. Смесь 0,01 моля 3-оксопирано/3,4-с/пиридина (I—III), 0,011 моля соответствующего фенацилбромида, 1,4 г (0,011 моля) карбоната калия и 15 мл ДМФА нагревают при 70° в течение 1 ч. После охлаждения к смеси прибавляют 100 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой. Выходы, %: 78,4(IV); 71,2(V); 84,1(VI); 86,8(VII); 92,6(VIII); 93,3(IX); 55,9(X); 59,6(XI); 40,0(XII). ИК спектры, ν , см^{-1} : 2220—2230 (CN); 1700—1705 (CO); 1590—1600 (C=Car). ПМР спектры, δ , м. д.: соединение V 7,35—7,9 м (9H, C₆H₅, C₆H₄); 5,65 с (2H, CH₂C=O); 4,71 т (2H, CH₂O); 2,87 т (2H, CH₂); 1,3 с (6H, 2CH₃); соединение VI 7,2—7,85 м (9H, C₆H₅, C₆H₄); 5,66 с (2H, CH₂C=O); 4,67 т (2H, CH₂O); 2,83 т (2H, CH₂); 1,35 (6H, 2CH₃); соединение VIII 7,58—8,0 м (5H, C₆H₄, CH); 6,85 д (1H, CH); 6,42—6,52 м (1H, CH); 5,68 с (2H, CH₂C=O); 5,1 т (2H, CH₂O); 2,92 т (2H, CH₂); 1,35 с (6H, 2CH₃); соединение X 7,35—8,1 м (5H, C₆H₅); 5,65 с (2H, CH₂C=O); 4,58 т (2H, CH₂O); 2,8 т (2H, CH₂); 2,18 с (3H, CH₃); 1,32 с (6H, 2CH₃); соединение XI 7,51—7,95 м (4H, C₆H₄); 5,68 с (2H, CH₂C=O); 4,61 т (2H, CH₂O); 2,82 т (2H, CH₂); 2,21 с (3H, CH₃); 1,3 с (6H, 2CH₃).

3-ՖԵՆԱՑԻԼՕՔՍԻԴԻՐԱՆՈ (3, 4-с) ԿԻՐԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՑՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ա. Խ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ե Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Մշակված են 3-ֆենացիլօքսիպիրանո (3, 4-с) պիրիդինի ածանցյալների ստացման եղանակներ ֆենացիլբրոմիդի ածանցյալների և 3-օքսօպիրանո (3, 4-с) պիրիդինների փոխազդեցությամբ: Ուսումնասիրված է սինթեզված միացությունների հակացնցումային ակտիվությունը:

SYNTHESIS AND ANTICONVULSANT ACTIVITY OF 3-PHENACYLOXYPYRANO/3,4-c/PYRIDINES DERIVATIVES

Ye. G. PARONIKIAN, A. Kh. HOVHANNISIAN, A. S. NORAVIAN
and R. G. PARONIKIAN

Methods for preparation of 3-phenacyloxyprano/3,4-c/pyridine derivatives by interaction of 3-oxopyrano/3,4-c/pyridines with some phenacylbromides have been worked out. Anticonvulsant activity of the obtained compounds has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Пароникян Р. Г., Нораян А. С.—Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Химия физиологически активных соединений», Черноголовка, 1989, с. 193.
2. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Нораян А. С., Пароникян Р. Г.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 766.
3. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Лидогман С. В., Алексанян М. С., Каралетян А. А., Нораян А. С., Стручков Ю. Т.—ХГС, 1989, № 8, с. 1137.
4. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Григорян Г. Х., Нораян А. С.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 505.
5. Пожарский А. Ф.—Теоретические основы химии гетероциклов. М., Химия, 1985, с. 158.
6. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Променников В. К., Рединовская Л. А.—ЖОрХ, 1984, т. 20, № 11, с. 2432.
7. Sealyard E. A., Brown W. C., Goodall J. S.—J. Pharmacol. exp. Ther., 1952, V. 106, p. 319.

Химический журнал, Армения, т. 46, № 1—2, стр. 90—95 (1993 г.)

ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.222:677.017.625:62—278

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ХЛОРМЕТАНОВ В ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ И ЕГО СОПОЛИМЕРАХ

Р. М. ОВСЕПЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 VI 1991

Исследована сорбция хлорметанов в полихлоропрене и его сополимерах с метилметакрилатом и метакриловой кислотой. Установлено, что введение в макроцепь акриловых мономеров приводит к избирательному возрастанию коэффициентов растворимости хлороформа и метилхлорида. Предполагается, что водородсодержащие хлорметаны образуют водородные связи со сложнэфирными и карбоксильными группами сополимеров хлоропрена.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 13.

В работах [1, 2], посвященных исследованию проницаемости некоторых газов и хлорорганических соединений в полимерных пленках хлоропрена (ХП) и его сополимеров, отмечалась роль термодинамического фактора в массопереносе указанных соединений. В настоящей работе для более детального изучения термодинамики сорбции рассматриваются термодинамические параметры (сорбция, энтальпия и энтропия смешения, коэффициент активности) с привлечением методики обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [3—9] на границе раздела полимер—сорбент.

Полихлоропрен (ПХП) и его сополимеры, содержащие 10—15% метилметакрилата (ММА) и 1—8% метакриловой кислоты (МАК), получали методом эмульсионной полимеризации по методике, описанной в работе [10]. Реакцию проводили до полного превращения сомономеров в полимер (согласно хроматографическим исследованиям

содержание незаполимеризованных мономеров ($< 0,05\%$). Измерение удельного удерживаемого объема — V_R проводили на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности.

Важным методическим моментом проведенных исследований является нанесение полимера на твердый носитель и приготовление колонок. С этой целью латекс полимера разбавлялся дистиллированной водой до $< 5\%$ и вводилось рассчитанное количество носителя. Нанесение полимера проводили в роторном испарителе при пониженных давлениях (25—100 мм рт. ст.). Далее носитель с полимером высушивали на воздухе, затем в вакуумном шкафу при 60—80° до постоянного веса. Количество полимера на носителе определяли весовым методом по расчетам. Носитель с полимерной фазой засыпали в колонки из нержавеющей стали длиной 0,5—2,0 м и внутренним диаметром 3 мм. В качестве носителя был избран смачиваемый водой носитель «Хроматон W». Ошибки определения по методу ОГХ параметров термодинамического взаимодействия составляют $< 3\%$.

В предварительных опытах было показано, что эффекты удерживания на границах раздела газ—полимер, твердый носитель—полимер, газ—твердый носитель пренебрежимо малы по сравнению с удерживанием по механизму объемной сорбции. Был определен диапазон проб сорбата, отвечающий области бесконечного разбавления (начальным участкам изотермы сорбции), а также скоростей газа—носителя F_c , обеспечивающих независимость V_R от величины F_c (т. е. равновесный характер хроматограмм и отсутствие диффузионных ограничений).

С помощью измеренных в хроматографических экспериментах удельных удерживаемых объемов были определены коэффициенты растворимости хлорметанов σ :

$$\sigma = \frac{V_R}{V_0} \rho \exp \left[\frac{R_2}{RT} B_{11} - V_1 \right] \cdot J_3^A,$$

где V_R [11] — удельно удерживаемый объем, B_{11} [12] — второй вириальный коэффициент, V_1 [13] — молярный объем сорбата, ρ — плотность полимера, J_3^A [9] — фактор, учитывающий градиент давления. На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости значений $\lg \sigma$ хлорметанов в ПХП и сополимере ХП с ММА. Как видно из рис. 1, значения коэффициентов растворимости в ПХП возрастают в ряду CH_2Cl_2 — CHCl_3 — CCl_4 , т. е. выполняется корреляция с температурами кипения. Качественно иные закономерности наблюдаются при переходе к сополимерам ХП (рис. 2). Введение в макроцепь звеньев ММА приводит к избирательному возрастанию коэффициентов растворимости хлороформа и метиленхлорида. При комнатной температуре значения σ для CHCl_3 во всех сополимерах выше, чем для CCl_4 , т. е. наблюдаются отклонения от корреляции $\sigma \sim T_{\text{квп}}$, характерные для систем, где имеют место чисто ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Различия значений σ особенно велики для сополимеров П(ХП—ММА). Для тройных сополимеров неравенство $\sigma_{\text{CHCl}_3} > \sigma_{\text{CCl}_4}$ также выполняется (табл. 1).

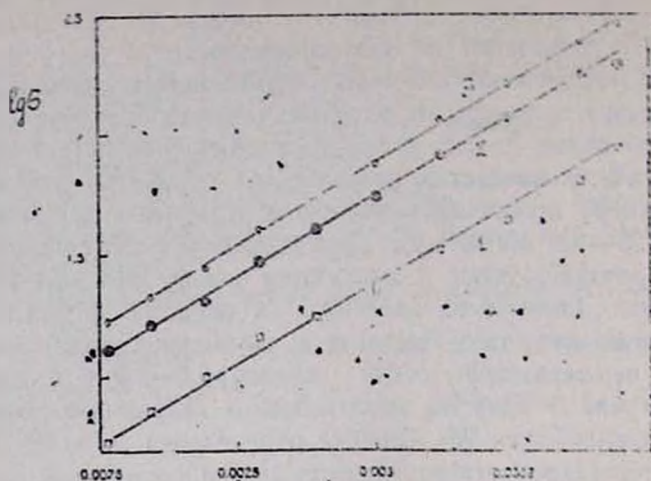


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов растворимости $\lg \sigma$ (σ см³/см³·атм) для 1 — CH_2Cl_2 , 2 — CHCl_3 , 3 — CCl_4 в полихлоропрене.

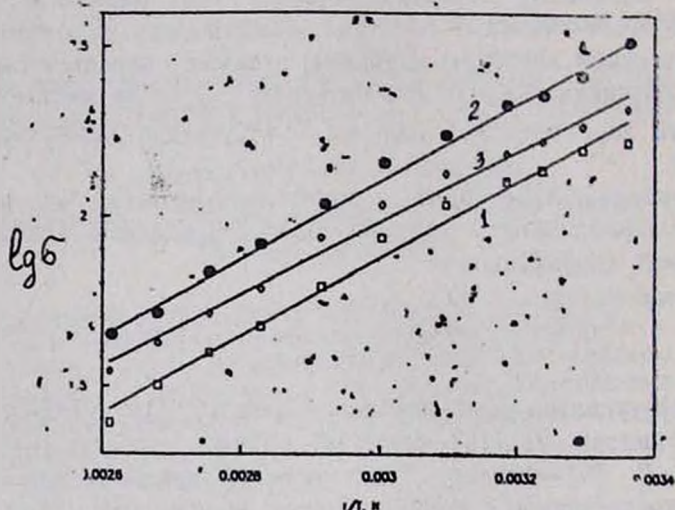


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов растворимости $\lg \sigma$ (σ см³/см³·атм) для 1 — CH_2Cl_2 , 2 — CHCl_3 , 3 — CCl_4 в двойном сополимере хлоропрена с метилметакрилатом (85:15).

Анализ влияния строения полимера на коэффициенты растворимости хлорметанов рассмотрен в табл. 1. В изученном ряду полимеров качественно различно поведение неполярного сорбента CCl_4 , полярных, способных к образованию водородных связей, CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Коэффициенты растворимости CCl_4 изменяются незначительно при введении в полибутадиеновую цепь атомов хлора (переход от ПБ к ПХП), а также при появлении в макроцепи сложноэфирных боковых групп. Иные закономерности можно отметить для CH_2Cl_2 и CHCl_3 : если переход от ПБ к ПХП сопровождается не очень значительным возрастанием коэффициентов растворимости этих сорбентов,

тов, то переход к сополимерам с акриловыми мономерами приводит к существенному увеличению значений σ . Сделанный вывод справедлив для всего изученного интервала температур.

Теплоты сорбции хлорметанов в ПХП и его сополимерах и ПБ лежат в пределах от $-25,8$ до $30,0$ кДж/моль. В ПХП и его сополимерах наблюдающиеся наибольшие по абсолютной величине значения ΔH_s характерны для сорбции хлороформа.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии D (см²/сек) хлорметанов

Полимер	CH ₂ Cl ₂		CHCl ₃		CCl ₄	
	313 К	373 К	303 К	373 К	313 К	373 К
Полибутадиен	65	7,3	175	16,4	243	21,5
ПХП	79	10,4	185	20,9	245	26,4
П(ХП-ММА) 85:15	153	31,7	259	51,5	185	42,3
П(ХП-ММА-МАК) 33,7:14,8:1,5	136	15,8	233	31,7	248	30,4
П(ХП-ММА-МАК) 78,2:13,8:8,0	116	13,6	230	26,4	225	28,0

Теплота и энтропия сорбции могут быть представлены как сумма двух вкладов: теплоты и энтропии конденсации (ΔH_c , ΔS_c), характеризующих только сорбат, и механизм сорбции избыточных функций смещения ΔH_m и ΔS_m . Чтобы рассмотреть, как влияет на механизм и параметры сорбции природа сорбата и полимера, были вычислены коэффициенты активности при бесконечном разбавлении $(a_1/\pi_1)^\infty$. Избыточные энтальпия (ΔH_m) и энтропия (ΔS_m) смещения являются параметрами температурной зависимости $(a_1/\pi_1)^\infty$:

$$\Delta H_m = R \cdot \partial [\ln (a_1/\pi_1)^\infty] / \partial [1/T],$$

$$\Delta S_m = [\Delta H_m - RT \ln (a_1/\pi_1)^\infty] / T.$$

Сопоставим полученные величины (табл. 2) с тем, что известно о значениях ΔH_m и ΔS_m при сорбции в высокоэластических и стеклообразных полимерах, главным образом, неполярных и не способных к образованию водородных связей сорбатов. Прежде всего, в ПХП и его сополимерах значения ΔH_m , как и для других каучуков, малы по абсолютной величине и положительны, что свидетельствует о преодолении сил когезии при сорбции в каучуках.

Минимальные значения ΔH_m наблюдаются для сорбции в ПБ, причем ΔH_m почти не зависит от природы сорбата. Это согласуется с тем, что в рассмотренном ряду полимеров плотность энергии когезии минимальна для ПБ. Появление в полидиеновой цепи атомов Cl приводит к некоторому увеличению значений ΔH_m , которые тем выше, чем больше молярный объем сорбата. Наибольшие величины ΔH_m наблюдаются для сополимеров ХП с акриловыми мономерами, что, по-видимому, связано с возрастанием работы, необходимой для раздвижения цепей в этих полимерах.

Тот факт, что наблюдаемые для CH_2Cl_2 и CHCl_3 величины ΔH_m на 2—3 кДж/моль ниже, чем для CCl_4 , вероятно, может быть объяснен тем, что в случае этих полярных сорбатов, способных к образованию водородных связей, работа против сил когезии частично компенсируется образованием водородных связей или соответствующей ориентацией диполей при сорбции молекул, имеющих, кроме того, меньшие размеры.

Таблица 1
Избыточные энтальпии и энтропии смешения хлорметанов ΔH_m (кДж/моль) и ΔS_m (Дж/моль·К)

Полимер	CH_2Cl_2		CHCl_3		CCl_4	
	ΔH_m	$-\Delta S_m$	ΔH_m	$-\Delta S_m$	ΔH_m	ΔS_m
Полибутадиен	0,10	12,70	0,06	12,31	0,08	14,70
ПХП	0,22	12,90	0,30	9,90	0,90	13,79
П(ХП—ММА) 85:15	1,63	9,35	1,47	5,04	4,61	8,05
П(ХП—ММА—МАК) 83,7:14,8:1,5	0,77	7,85	1,67	4,81	3,86	5,94
П(ХП—ММА—МАК) 78,2:13,8:8,0	1,30	7,22	0,20	10,20	3,75	3,54

Что касается природы взаимодействия CH_2Cl_2 и CHCl_3 со сложноэфирными и карбоксильными группами двойного и тройных сополимеров ХП, то она, по-видимому, обусловлена образованием водородных связей. Если бы за них были ответственны только диполь-дипольные взаимодействия, то более резкое изменение коэффициентов растворимости наблюдалось бы при переходе от ПБ к ПХП, что не имеет места. Данные метода ОГХ позволяют предположить, что в случае CH_2Cl_2 образуются более прочные водородные связи с сложноэфирными группировками сополимеров ХП—ММА и ХП—ММА—МАК.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՑԱՅԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Մ. ՀԱՎՍԵՓՅԱՆ Ե Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ

Հետազոտված է քլորմեթանների սորբցիան պոլիքլորոպրենում և նրա համապոլիմերներում մեթիլմետակրիլատի և մեթակրիլաթթվի հետ: Հաստատված է, որ ալիլիլային մոնոմերների ներմուծումը մակրոշղթա բերում քլորոֆորմի և մեթիլենքլորիդի լուծման համարժեքների ընտրովի մեծացման: Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս հնթադրել, որ ջրածին պարունակող քլորմեթանները առաջացնում են ջրածնական կապ քլորոպրենի համապոլիմերների բարդ եթերային և կարբոքսիլ խմբերի հետ:

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF CHLOROMETHANE SORPTION IN POLY (CHLOROPRENE) AND IN ITS COPOLYMERS

F. M. HOVSEPIAN and A. V. GUEVORKIAN

The results of the study of chloromethane sorption in poly(chloroprene) and in its copolymers with methyl methacrylate and methacrylic acid have been presented.

It has been shown that the introduction of acrylic monomer into a macrochain brings to a selective increase in chloroform and methylene chloride solubility coefficients.

The obtained data suggest that hydrogen containing chloromethanes form H-bond with ester and carboxyl groups of chloroprenecopolymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Р. М., Ямпольский Ю. П., Геворкян А. В.—ВМС, 1990, т. 32, А, № 1, с. 96.
2. Yampol'skiy Yu., Ovsopian R. — J. of Membrane Science, 1991, v. 55, p. 139.
3. Березкин В. Г.—Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., Наука, 1966, с. 107.
4. Pauls T. C., Pateraser J. C., Holmes W. E. — Anal. Chem., 1965, v. 38, № 2, p. 241.
5. Purnell J. H. — Gas chromatography N. Y.: Wiley Ed., 1962, p. 107.
6. Braun J. M., Guille J. E. — Adv. Polym. Sci., 1976, v. 21, № 1, p. 107.
7. Bonner D. C. — Revs. Macromol. chem., 1975, v. C13, p. 263.
8. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.—Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, Наукова думка, 1976, 127 с.
9. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И.—Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., Наука, 1970, 160 с.
10. Назарян Л. Н.—Синтез и разработка технологии получения новых хлоропренакрилатных сополимерных латексов и композиционных материалов на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1986.
11. Погаре С. Д., Джувет Р. С.—Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966, 509 с.
12. Kreglewsky A. — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 3, p. 604.
13. Рид Р., Шервуд Т.—Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971, 762 с.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 95—97 (1993 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.322.002.2

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОБМЕНА ГАЛОГЕНА В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Р. А. ФЕДОРОВА и Н. М. МОРИЯН

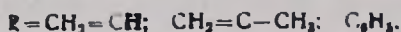
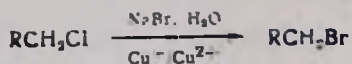
Армянский институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Поступило 30 I 1991

Ранее нами было показано, что галогениды одно- и двуххлористой меди являются хорошими катализаторами замещения хлора в аллильных галогенидах при действии бромистоводородной кислоты [1—4].

Целью настоящей работы является поиск новых аллильных и родственных систем для осуществления реакций каталитического галогенообмена, в частности, нуклеофильного замещения хлор-иона на бром-ион, позволяющего разработать удобные препаративные методы синтеза бромпроизводных.

Наши исследования позволили предложить новый способ получения аллильных бромидов из соответствующих хлоридов взаимодействием с бромистым натрием в водной среде в присутствии одно- и двуххлористой меди в качестве катализатора, исключающий использование дефицитной и агрессивной бромистоводородной кислоты, а также отходы в виде смеси соляной и бромистоводородной кислоты и сокращающий продолжительность процесса.



На примере превращения аллилхлорида в аллилбромид исследовалась зависимость выхода и качества полученного аллилбромидов от температуры синтеза, продолжительности и мольного соотношения реагентов. Наилучшие результаты получаются при мольном соотношении аллилхлорид: натрий бромистый, 1:1 или 2:1,5 при температуре 45—56°, продолжительности синтеза 1 ч, катализаторе—однохлористой или двуххлористой меди.

Исследования, проведенные с 3-хлор-2-метил-1-пропеном и бензилхлоридом, показали, что скорость достижения равновесия во втором случае значительно ниже, чем в первом и по сравнению с аллилхлоридом, однако с применением сокатализатора триэтиламина в первом удалось ее увеличить.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты—аллилхлорид, 3-хлор-2-метилпропен и бензилхлорид—очищали путем промывки водой, сушки над хлористым кальцием с последующим фракционированием. Натрий бромистый катализатор использовали реактивной квалификации «ч».

Ход реакции, а также чистоту и идентичность синтезированных соединений контролировали методом ГЖХ на приборе «Цвет-100М». Разделение проводилось на аналитических колонках 1000 × 2 мм неподвижная фаза «Apcizon L» 15% и OV—17(5%) на носителе «Celit» и «Chromaton N—AW», скорость газа—носителя (гелий) 30—50 мл/мин, температура разделения 40—150°.

Аллилбромид. Смесь 99,5 г (1,3 моля) аллилхлорида, 206 г (2 моля) бромистого натрия, 1 г (0,01 моля) однохлористой меди и 150 мл воды перемешивали 1 ч при 40—56°, затем отделяли органический слой и сушили прокаленным поташом или хлористым кальцием. Перегонкой получили 94,4 г (82,6%) бромистого аллила (содержание основного вещества по ГЖХ 99%), т. кип. 71—71,5°/680 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4654, d_4^{20} 1,3980 [5].

3-Бром-2-метил-1-пропен. Аналогично вышеописанному из 108,6 г (1,2 моля) 3-хлор-2-метил-1-пропена, 206 г (2 моля) бромистого натрия, 1 г (0,01 моля) однохлористой меди и 150 мл воды при 70—90° в течение 2 ч получили 75 г (80%) *3-бром-2-метил-1-пропена (содержание основного вещества по ГЖХ 98%), т. кип. 90—92,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4692, d_4^{20} 1,3480 [6].

Бензилбромид. Аналогично из 152 г (1,2 моля) бензилбромида, 205 г (2 моля) бромистого натрия, 1 г (0,01 моля) однохлористой меди, 1 мл (0,01 моля) триэтиламина и 150 мл воды при 110—112° в течение 3 ч получили 125 г (89%)* бензилбромида (содержание основного вещества ГЖХ 99%), т. кип. 101—102°/20 мм, n_D^{20} 1,5752, d_4^{20} 1,4380 [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурадян А. Г., Морляк Н. М., Габриелян С. М., Бадянян Ш. О.—ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1122.
2. Мурадян А. Г., Габриелян С. М., Морляк Н. М., Мардоян М. К., Бадянян Ш. О.—Промышленность Армении, 1973, № 11, с. 21.
3. Авт. свид. 350777 (1972), СССР, Мурадян А. Г., Габриелян С. М., Морляк Н. М.—Бюлл. изобр., 1972, № 27.
4. Морляк Н. М., Мурадян А. Г., Бадянян Ш. О.—Арм. хим. ж., 1975, т. 38, № 8, с. 633.
5. Kamm O., Marvel C. S. — Organic Synthesis, 1941, Coll. 1, p. 25.
6. Pines H., Strehlau D. R., Irralleff V. N. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 5521.
7. Kharasch M. S., Margolis E. T., White P. C., Mayo F. R. — J. Am. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1415.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 97—98 (1993 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

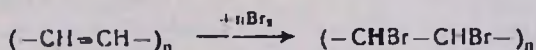
УДК 678.765.2+678.765.5

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Нами получен дешевый и доступный стереорегулярный полиацетилен из ацетиленов в присутствии катализаторов—солей переходных металлов с высоким выходом, с регулируемой $\overline{M}_n$ и МВР и количеством sp^3 -дефектов.

На основе этого полиацетиленов исследовались реакции присоединения галонидов кислот и других реагентов с целью модификации ПА и разработки (нахождения) технологических методов получения ряда новых полимеров.

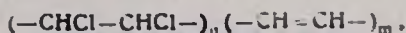
Было найдено, что присоединение брома происходит практически количественно и приводит к образованию желтого полимера следующей структуры:



*—Здесь и далее выходы считали на вошедший в реакцию галогенид.

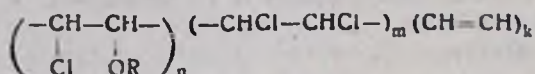
Продуктов допирования при плюсовых температурах не обнаружено. Йод начинает обратимо присоединяться частично к двойной связи полиена уже при 0°. Полученный при 20° полимер сине-черного цвета содержит йода порядка 60% в виде $(-\text{CHJ}-)_n$ -групп и J_2^- в виде комплекса с полиеном.

В случае хлора присоединение начинается уже при -50° и происходит по ионному механизму. При этом получается полностью растворимый полимер в виде белого порошка, не горючего и не токсичного, содержащего до 70% хлора (M_n от 10^4 до $1,2 \cdot 10^5$), по свойствам близкого к хлоркаучукам (аллопрен, пергут, ХСП, ХНК), следующей структуры:



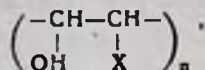
где n/m от 20 до 3.

При галогенировании полиацетилена в среде спиртов происходит взаимодействие последнего с промежуточным карбкатионом с образованием полимера с предпочтительной структурой хлорэфиров:



В случае взаимодействия полиацетилена с такими кислотами Льюиса, как AlCl_3 , SnCl_4 , WCl_6 , при плюсовых температурах наряду с допированием образуются галогенированные структуры до полного хлорирования полиацетилена.

Реакции водородных кислот H_2SO_4 и HNO_3 и HClO_4 приводят к образованию сульфо-, нитрозамещенных и других растворимых полимеров или к водорастворимым полиспиртам следующей структуры



где X —остаток кислоты, нитро-, сульфо- и другие группы.

Количественное определение микроструктуры полученных полимеров проводилось методом ПМР и ИК с привлечением методов функционального анализа и др.

Таким образом, нами разработаны дешевые и экологически чистые технологические методы получения ряда новых функциональных полимеров, приемлемых в промышленных технологических процессах.

А. А. МАТНИШЯН

Центр исследований микроструктур
и тонких пленок „Эп.ргия“, Ереван

Поступило 22 IV 1993

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

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

Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского

Фармакология и токсикология

Химико-фармацевтический журнал

Химическая промышленность

Химия гетероциклических соединений

Химия природных соединений

Химия в сельском хозяйстве

Экспериментальная и клиническая медицина АН АрмССР

Электрохимия

Уч. зап. ЕГУ

Фарм. и токс.

Хим.-фарм. ж.

Хим. пром.

ХГС

ХПС

Химия в сельск. хоз-ве.

Экспер. и клин. мед.

Электрохимия

Accounts of chemical Research

Acta Chemica Scandinavica

Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

Acta Crystallographica

Analitica Chimica Acta

Analytical Chemistry

Angewandte Chemie

Angewandte Chemie, International Edition

Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)

Annales de chimie (Paris)

Annali di chimica (Rome)

Arkiv for Kemi

Australian Journal of Chemistry

Beilstein's Handbuch der organischen Chemie

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)

Biochemical Journal

Biochemische Zeitschrift

Biochemistry

Bulletin de la société chimique de France

Bulletin des Sociétés chimiques Belges

Bulletin of the Chemical Society of Japan

Canadian Journal of Chemistry

Chemical Abstracts

Chemical Communications

Chemical and Engineering News

Chemical Reviews

Chemické Zvesti

Chemischer Zeitung

Chemicki listy

Chemische Berichte

Chemisches Zentralblatt

Chemistry and Industry

Chemistry Letters

Chimie analytique

Collection of Czechoslovak Chemical Communications

Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences

Gazzetta chimica italiana

Helvetica Chimica Acta

Indian Journal of Chemistry

Industrial and Engineering Chemistry

Inorganic Chemistry

Journal of the American Chemical Society

Accounts chem. Res.

Acta Chem. Scand.

Acta chim. acad. sci. Hung.

Acta Cryst.

Anal. Chim. Acta

Anal. Chem.

Angew. Chem.

Angew. Chem. Int. Ed.

Lieb. Ann.

Ann. chim.

Ann. chim. (Rome)

Ark. Kemi

Austral. J. Chem.

Beilst.

Ber.

Biochem. J.

Biochem. Z.

Biochemistry

Bull. soc. chim. France

Bull. Soc. chim. Belg.

Bull. Chem. Soc. Japan

Can. J. Chem.

C. A.

Chem. Commun.

Chem. Eng. News

Chem. Rev.

Chem. Zvesti

Chem. Ztg.

Chem. listy

Chem. Ber.

Zbl.

Chem. Ind.

Chem. Lett.

Chim. analyt.

Coll. Czech. Chem. Commun.

C. r.

Gazz. chim. Ital.

Helv. Chim. Acta

Indian J. Chem.

Ind. Eng. Chem.

Inorg. Chem.

J. Am. Chem. Soc.

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

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

Հնգրիանցու և ձեռնարկային բնութիւն

Ստեփան Լ. Մ., Սնանկանային Ռ. Ա. — Մեծանի օգնականութիւնը դիմորդական կատարողներին մեծանային իմաստասիրութեանը	3
Մանրաշար Լ. Ն., Մանրաշարային Վ. Ն., Չափաւորութեան Ա. Ն., Մանրաշարային Կ. Ա. — Խաղաղութեան փոխարկումը ընդ-մեջին խաղաղութեան ներդրումը	8
Սառնակ Գ., Պոմբոմբային Ա., Գաղափարային Ռ. Դ., Յայտնութեան Մ., Պոմբոմբային Գ. Գ. — Այլուստրացիոն օգնականութիւնը մեծանային ֆիզիկոս-քիմիական իմաստասիրութեանը	14
Մանրաշար Գ. Պ., Սնանկանային Ֆ. Ա., Թանկանային Կ. Ն. — 1,3-Դիքլոր-2-բուտենոլ ամիակի ալիլիման կիսեմիակի Ն-Յ(Յ-ընդ-2-բուտենոլ)ամիակի առաջ-ման օպտիմալ պայմանները	19

Անարգանակային բնութիւն

Գլխաւորութեան Լ. Ն. — Զեւոյի նման խաղաղութեան առաջնութիւնը փոքրեցած-ման-րացած պարիսիւրի և կիսարեւոյթի ներկայութեամբ 3-մոլիֆիկացիայի կալցիումի սուլֆատի կիսարեւոյթի հիման վրա	23
--	----

Անարգանակային բնութիւն

Անարգանակային Ժ. Մ. — Երկար էքստրակցիոն-ֆոսֆորիկ որոշումը ներդրում կատարող շնորհ շնորհ արեւելիկաներում և նիկելի համաձուլածքներում	26
---	----

Օրգանակային բնութիւն

Մեծանային Է. Գ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Գ-բուտանոլիդների ընթաց	28
Ղարիբյան Լ. Ա., Խրիստիան Ա. Պ., Բաղդադյան Շ. Ն. — Ենթանային օ-օպիոնների հիդրոպոլիմերացման ազդեցականութիւնը դիմորդական-պիւստիւրի վերաբերմամբ	37
Միքայելյան Գ. Ս., Բիւրյան Ֆ. Ս., Խաղաղութեան Ն. Ղ., Արաշյան Ս. Մ., Աղ-բաշյան Գ. Ս. — Բրոմի հետ ընթացիւթեան միջավայրում ալիֆատիկ օ-, Բ-, Գ- և Ե-ամինոթթուների ռեակցիաների հետազոտութեանը	61
Միքայելյան Գ. Ս., Խաղաղութեան Ռ. Դ., Խաղաղութեան Ն. Ղ., Բիւրյան Ֆ. Ս., Աղ-բաշյան Գ. Ս. — Բրոմի հետ ընթացիւթեան միջավայրում Բ-, Գ- և Ն-տե-րակալած ամինոթթուների ռեակցիաների օրինակայինութեանը	66
Այլընտրանքային Մ. Ա., Կարապետյան Լ. Ա., Ստրուկով Բու. Տ., Թոփոյան Վ. Ս., Նիստուց Ն. Ս. — Ն-Տեղակալած ամինոթթուների խոլինային էթերներ, VI. Ն-Տեղակալած-ձ-ձ-գերհիդրոֆիլիկային Բ-գերհիդրոֆիլիկային էթ-թերների բոլորեղային և մոլեկուլային կառուցվածքը	70
Սաղաթ Լ. Ա., Ժամհարյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Ավետիսյան Ա. Է., Ղաերա-մանյան Ս. Ռ., Գրիգորյան Ս. Կ., Բիւրյան Բու. Ն. — Բ-Տեղակալած I-օ-ամինոթթուների ամիտերիկ ռիսիդը Ni(II) հետ գերհիդրոպոլիմերի առա-ջացած խիւրային կոմպլեքսի միջոցով	76
Սաղաթ Լ. Ա., Ժամհարյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Գրիգորյան Ս. Կ., Բիւրյան Բու. Ն. — Բ-Տեղակալած ամինոթթուների ամիտերիկ ռիսիդը գլիցինի Շիֆի հիմքի Ni(II) կոմպլեքսի միջոցով	81
Պարոնիկյան Ս. Գ., Լոմանցիսյան Ա. Ա., Խաղաղութեան Ա. Ս., Պարոնիկյան Ռ. Գ. — 3-Ֆենիլացիլօքսիպրանոլ/3,4-Եթերիդիկ ամանցիւրների ռիսիդը և հա-կացնումային ալիֆոլիկային	86

Պոլիմերային բիմիտ

Հովսեփյան Ռ. Մ., Դեղդյան Ա. Վ. — Պոլիքլորոպրենոլ և նրա համապոլիմեր-
ներում ընդմեջանների ռոբրցիայի ըրմատոգրաֆիական անալիզու-
թյունը

80

Կտրեցիկային համակարգեր

Խաչատրյան Դ. Ա., Ներսիսյան Ռ. Ա., Մարյան Ն. Մ. — Արհեստական խաչատրյան
համակարգի փոխանակման էֆեկտիվ միջոց

83

Նամակներ խմբագրությանը

Մատենիյան Հ. Ա. — Նոր ֆունկցիոնալ պոլիմերների ստացման ուղիները և
բերականության պոլիստիլենից

87

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Общая и физическая химия	
<i>Мусоян Л. М., Мизаканян Р. А.</i> — Основность поверхности катализаторов для окислительной димеризации метана	3
<i>Мантashian А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В., Мантashian К. А.</i> — Превращение халькопирита под воздействием смеси хлора и метана	8
<i>Стащук П., Домбровский А., Гайбакин Р. Д., Яровец М., Григорян Г. Г.</i> — Физико-химические свойства модифицированных поверхностей оксида алюминия. II. Определение свободной поверхностной энергии оксида алюминия и теплот адсорбции <i>n</i> -октана и воды	14
<i>Мацюян Г. П., Сигрян Ф. Х., Тагмалян К. Ц.</i> — Алкилирование аммиака 1,3-дихлор-2-бутеном и оптимальные условия получения <i>N</i> -три/3-хлор-2-бутениламина	19
Неорганическая химия	
<i>Гюламирян Л. А.</i> — Получение формовочной смеси на основе полугидрата сульфата кальция α -модификации с наличием измельченного вспученного перлита и лимонной кислоты	23
Аналитическая химия	
<i>Арстамян Ж. М.</i> — Экстракционно-фотометрическое определение железа нильским синим „А“ в силикатах и никелевых сплавах	28
Органическая химия	
<i>Месропян Э. Г., Аветисян А. А.</i> — Химия 4-бутиноладов	32
<i>Гарибян О. А., Хримян А. П., Бадамян Ш. О.</i> — Дим-алленовая перегруппировка при электрофильном бромировании аддуктов гидроалюминирования ениновых α -спиртов	67
<i>Микаелян Г. С., Киоян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Аташян С. М., Азбалян С. Г.</i> — Исследование реакции алифатических α -, β -, γ - и ω -аминокислот с бромом в уксусной кислоте	61
<i>Микаелян Г. С., Хачикян Р. Д., Хачатрян Н. Г., Киоян Ф. С., Азбалян С. Г.</i> — Закономерности реакции β -, γ - и <i>N</i> -замещенных аминокислот с бромом в уксусной кислоте	66
<i>Алеханян М. С., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т., Топузян В. О., Несунц Н. С.</i> — Холиновые эфиры <i>N</i> -замещенных аминокислот. VI. Кристаллическая и молекулярная структура β -диметиламиноэтилового эфира <i>N</i> -бензил- α , β -дегидрофенилаланина	70
<i>Сагиян А. С., Джамгарян С. М., Григорян Г. Л., Аветисян А. Э., Карамян С. Р., Григорян С. К., Белокоп Ю. Н.</i> — Асимметрический синтез β -замещенных-L, α -аминокислот через хиральный комплекс дегидроаланина с ионом Ni^{2+}	75
<i>Сагиян А. С., Джамгарян С. М., Григорян Г. Л., Григорян С. К., Белокоп Ю. Н.</i> — Асимметрический синтез L- β - <i>p</i> -нитрофенилаланина через Ni^{2+} -комплекс шифового основания глицина	81
<i>Пароникян Е. Г., Оганесян А. Х., Нораян А. С., Пароникян Р. Г.</i> — Синтез и противосудорожная активность производных 3-фенацлоксипирано/3,4-с/пиридина	86

Полимерная химия

- Овсепян Р. М., Геворкян А. В.* -- Хроматографическое исследование сорбции хлорметанов в полихлоропрене и его сополимерах 90

Краткие сообщения

- Хачатрян Д. С., Певорова Р. А., Морляк Н. М.* -- Эффективный способ обмена галогена в аллильных галогенидах 95

Письма в редакцию

- Маткишян А. А.* -- Синтез новых функциональных полимеров из стереорегулярного полиацетилена 97

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mussoyan L. M., Mnatsakanian R. A.</i> — The Surface Basicity of Dimerization Catalysts obtained during Methane Catalytic Oxidation	3
<i>Mantash'un A. A., Martirossian V. A., Zaprussian A. V., Mantashian K. A.</i> — Transformation of Chalkopyrite under the Influence of Chlorine + Methane Mixture	8
<i>Stastchork P., Dambrowski A., Galbaktan R. D., Yaronets M., Grigorian G. G.</i> — Physico-chemical Properties of modified Surface of Al_2O_3 . II. Determination of Surface Free Energy and Adsorption Heat of Water and <i>n</i> -octane Vapors	14
<i>Matsoyan G. P., Sngrian F. Kh., Tahmazian K. Ts.</i> — Kinetics of Alkylation of Ammonia by 1,3-dichloro-2-butene and the Optimum Conditions of Obtainment of tri(3-chloro-2-butenyl)amine	19

Inorganic Chemistry

<i>Gulamiryan L. A.</i> — Obtainment of Moulded Mixture on the Basis of Calcium Sulfate Semihydrate of α -modification in the Presence of Broken and Foamed Perlite and Citric Acid	23
--	----

Analytical Chemistry

<i>Arstamian Zh. M.</i> — Extraction-photometric Determination of Iron by Nile Blue „A” in Silicates and Nickel Alloys	28
--	----

Organic Chemistry

<i>Mesropian E. G., Avetissian A. A.</i> — Chemistry of 4-Butenolides	32
<i>Gharibian H. A., Khrtmian A. P., Badanian Sh. H.</i> — Dien-allenic Rearrangement of Adducts Enynic α -Carbinols Hydroalumination in Electrophilic Bromination	57
<i>Mikzellan G. S., Kinoyan F. S., Khachatryan N. Gh., Atashian S. M., Aghbalian S. G.</i> — Study of Aliphatic α -, β -, γ - and ω -Aminoacids Reactions with Bromine in Acetic Acid	61
<i>Mikaellian G. S., Khachikyan R. D., Khachatryan N. Gh., Kinoyan F. S., Aghbalian G. S.</i> — Regularities of Reactions of β -, φ - and N-Substituted Aminoacids with Bromine in Acetic Acid	66
<i>Alexanian M. S., Karapettian H. A., Struchkov Yu. T., Topuzian V. O., Nessunts N. S.</i> — Choline Esters of N-Substituted Amino Acids. VI. Crystal and Molecular Structure of β -Dimethylaminoethyl Ester of N-benzoyl- α , β -dehydrophenylalanine	70
<i>Sagiyon A. S., Djamharian S. M., Grigorian G. L., Avetissian A. E., Ghahramanian S. R., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Asymmetric Synthesis of β -substituted α -amino Acids via a chiral Ni(II) Complex of Dehydroalanine	75
<i>Sagiyon A. S., Djamharian S. M., Grigorian G. L., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Asymmetric Synthesis of L- β - <i>n</i> -nitrophenylalanine via Ni(II) Complex of Schiff Base of Glycine	81
<i>Paronikyan Ye. G., Hovhannissian A. Kh., Noravlian A. S., Paronikyan R. G.</i> — Synthesis and Anticonvulsant Activity of 3-phenacyloxy-pyrano- β ,4-c/pyridines Derivatives	87

Polymer Chemistry

- Hovseplian R. M., Guevorkian A. V.* — Chromatographic Study of Chloromethane Sorption in Poly(chloroprene) and in its Copolymers 90

Short Communications

- Khachatrian D. S., Fedorova R. A., Morllan N. M.* — An effective method of Halogen Exchange in Allylhalogenides 95

Letters to Editor

- Motnishlan H. A.* — Synthesis of New Functional Polymers from Stereoregular Polyacetylene 97

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

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

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

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

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

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

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

Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12. Спектроскопические данные рекомендуется оформлять следующим образом:

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

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

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсцисс миллионные доли поля (м. д.); максимум сигнала растворителя или сигнал стандарта могут быть вне пределов рисунка. Рекомендуется приводить уменьшенные фотокопии экспериментальных спектров. При описании спектров указывается сокращенно: с—синглет, д—дублет, т—триплет, к—квартет, м—мультиплет. Химические сдвиги протонов приводятся в шкале δ , например: δ 5.24 м (2H). Химические сдвиги ядер ¹³C, ³¹P и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле со знаком +, в сильное — со знаком —), например: δ_C 115 м. д., δ_P — 24 м. д.

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

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

13. Физические константы, спектральные и аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ следует обобщать в таблицах. Для отдельных соединений эти данные приводятся в «Экспериментальной части» по следующей форме: «Получают 2.7 г (44%) соединения V, т. кип. 142°/3 мм; d_4^{20} 1.5126; d_4^{20} 0.8534. R_f 0.41 (спирт-эфир, 5:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=N), 3200—3400 (O—H). УФ спектр (спирт), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (I_{ϵ}): 250 (2, 8). Спектр ПМР (CD₃OD), δ , м. д.: 7.35 д (1H, CH=N, J=6,7), 6.3 м (1H, CH=C), 4.1 с (2H, Ar, CH₂N). Найдено, %: С 77.38; Н 8.81; N 6.45; OH 8.8. М 199. C₁₂H₂₁NO. Вычислено, %: С 77.25; Н 9.00; N 6.35; OH 8.8; М 195. Пикрат, т. пл. 149° (этанол-эфир). Найдено, %: N 12.80. C₅H₅N · C₆H₅N₃O₇. Вычислено, %: N 12.55.

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

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

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

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

Используются следующие сокращения: моль, г-ат, г-экв, н (нормальный), г/см³, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил—Алк, арил—Аг, гетерил—Het, галоген—Hlg, CH_3 —Me, C_2H_5 —Et, C_3H_7 —Pr (*i*-Pr), C_4H_9 —Bu (соответственно: *s*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu), C_6H_5 —Ph, CH_3CO —Ac, мезитил—Me, тозил—Ts.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Журналы—фамилии и инициалы всех авторов, сокращ. название журнала, год, том, номер, страница.

а) Шаврыгина О. А., Максим С. М.—Хим.—фарм. ж., 1970, т. 4, № 3, с. 24.

б) Bates H. A., Deng Ping Nan—J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 24, p. 1163.

2. Книги—фамилии и инициалы всех авторов, полное название книги, место издания, издательство, год, страница, фамилии редакторов книг приводятся после их названий.

а) Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.—Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., Мир, 1969, т. 2, с. 193.

б) Внутреннее вращение молекул / под ред. В. Дж. Орвилла-Томаса. М., Мир, 1977, с. 69.

в) Сборники—Мюллер Р. Л.—Химия твердого тела. Л., ЛГУ, 1965, с. 16.

3. Авторефераты диссертаций—фамилия, инициалы автора, название диссертации, степень, город, год, страница.

Айрапетян А. К.—Синтез и пути применения смешанных алилизотиануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1982, 23 л.

4. Патенты—с обязательной ссылкой на реферативный журнал или Chemical Abstracts. В ссылках на авторское свидетельство СССР необходимо указать публикацию в Бюллетене изобретений.

а Пат. 2697089 (1954), США/фамилии...—С. А., 1955, 14027.

б. Пат. 23129 (1962), ГДР/фамилии...—РЖХ, 1963, 4П 119П.

в. Авт. свид. 186486 (1966), СССР/Дегутис Ю. А., Барскаускас В. П.—Бюлл. изобр., 1966, № 19.

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

17. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

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

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

1 А = 10^{-6} м (точно) = 0,1 мм (точно);

1 мм вод. ст. = 9,80665 Па (точно);

1 мм рт. ст. = 133,322 Па = 1,33322 гПа;

1 кал = 4,1868 Дж (точно);

1 кал (термохимическая) = 4,1840 Дж;

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

1 атм. (атмосфера физ.) = 101,325 кПа;

1 литр-атмосфера (л. атм.) = 101,325 Дж.