

Издается с 1917 г.

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

Կ Ե Ր Ա Դ Դ Ն Կ Շ Ե Կ Ա Լ Ե Դ Ե Ն

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթրյան,
Մ. Հ. Իճեմյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Լավրյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մաքոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նարսիսյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. ծածկագրի),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аветян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Баденян, Н. А. Вартанян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Грингорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Иджемян (зам. глав. редактора), А. А. Микоян,
С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саякян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Издательство НАН Армении

Химический журнал Армении 1983

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիս

- Չովմասյան Մ. Ռ., Գրիգորյան Գ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Ցածր զոզաներով բնատ-
զենյան հառադայթման ազդեցության ուսումնասիրությունը MoO_3/SiO_2
կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվության վրա 115

Անօրգանական բիմիս

- Մանուկյան Հ. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Կ., Կոստանյան Կ. Ա., Ասեփանյան Ե. Ս.,
Միքայելյան Ա. Հ. — Ջրածորի հանքազարի զիատոմիտից ֆելտրոդ և
ազոուրոդ փոշու ստացումը 120
- Մանուկյան Հ. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Կ., Հովսեփյան Է. Բ., Անաքյան Է. Գ., Մի-
քայելյան Ա. Հ., Ասեփանյան Ե. Ս., Կոստանյան Կ. Ա. — Մոլիբդենի հան-
քազարի զիատոմիտի մագնիտիկացումը 126
- Գրիգորյան Կ. Գ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Գ. Հ. — Հիդրոթերմալ պրոցես-
ների մոդելիզացիա և կալցիումի կամ յոդի մոդելի փոխազդեցության
ուսումնասիրությունը 133

Անօրգանական բիմիս

- Գյուկյան Ն. Օ., Խաչատրյան Հ. Գ. — Ոսկու միկրոդրամային քանակների էքստ-
րակցին-արսուրեցիումների կորուսումը հիմնային ներկանյութ թիոնինով
Սարկիզիյան Կ. Ա., Զատկանյան Մ. Ե., Գալստյան Գ. Ս. — Ջրածորի քիմիական
մոդելիզացիա զիատոմիտի վրա իոնների բաժանման ուսումնասիրու-
թյունը ներառելով քրոմատոգրաֆիական եղանակով 144
- Գալստյան Գ. Ս., Մանգալյան Ռ. Օ., Մալխասյան Կ. Մ., Վերդյան Ա. Ա. — Դո-
լոմիտների կիրառումը հազվագյուտ տարրերի ներառելով քրոմատոգրա-
ֆիայում 153

Փրգանական բիմիս

- Մակարյան Գ. Մ., Հովհաննիսյան Ա. Լ., Խրիմյան Ա. Պ., Մյակերդ Ու Յու, Բա-
ղանյան Ն. Հ. — Թթենու մետաքսադորի և անտառային օդակավոր բոժո-
ժագործի ֆերոմոնների սինթեզը 3-տրիմեթիլսիլիլ-3-պրոպիլիլդենֆոս-
ֆորանով ըստ Վիտգի արանս-օլեֆինացման օդաղարծմամբ 159
- Խաչիկյան Ռ. Չ., Արաշյան Ս. Մ., Բալյան Ա. Ա., Աղբալյան Ս. Գ. — β-Աբսիլ-
ակրիլաթթվի հետ պրոլինի և պիկեկոլինաթթվի ռեակցիայի ուսում-
նասիրությունը 165
- Դասպարյան Գ. Մ., Ասլանյան Ն. Մ., Թորոմյան Ա. Մ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Ին-
գիլյան Մ. Հ. — Ասիմետրիկ հիդրման խիբալ ֆոսֆինային կատալիզատոր-
ների սինթեզ 170
- Սահակյան Տ. Ա., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Բինոյան Ֆ. Ս., Փանսյան Հ. Ա., Բա-
բայան Ա. Թ. — Հետադոտություններ ամինների և ամինիումային միա-
ցությունների բնագավառում CCXX. 1,2,5,6-Տետրահիդրոպիրիդինի
3,4,5-տրիբրոմ- և 4,5-դիբրոմածանցյալների սինթեզը 179
- Կուռոյան Ռ. Հ. — Բնական և սինթետիկ 2-ադամպիրաններ 186
- Կուռոյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ., Պողոսյան Ս. Հ. — 7,7-Դիմեթիլ-3-օքսո-4-
ցիանո-1,8-գիօքսասպիրո[4,5]դեկան-3-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերների
սինթեզը և որոշ փոխարկումները 188
- Կուռոյան Ռ. Հ., Պողոսյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ., Վասիլյան Օ. Ս. — 7,7-Դի-
մեթիլ-2-օքսո-1,8-գիօքսասպիրո[4,5]դեկան-4-կարբոնաթթվի սինթեզը և
որոշ փոխարկումները 203
- Գեորգյան Գ. Ա., Պետրոսյան Լ. Մ., Իսախանյան Ա. Ու., Ենգոյան Ա. Փ., Ապոյան
Ն. Ա., Մելքոնյան Ժ. Ա., Դուրգարյան Լ. Կ., Հակոբյան Ա. Ջ., Մեջոյան
Օ. Լ. — 1,6-Դիաբիլ-2,5-բիս(դիմեթիլամինոմեթիլ)-հեքսան-1,6-դիօնների
ստացումը և նրանց զինգերաբերիզների կենսաբանական ակտիվությունը 209

Ավետիսյան Ա. Ա., Թորմազյան Գ. Գ., Շապուշնիկովա Գ. Ն., Դավթյան Ա. Բ. — Հետազոտություններ չհաջեցած լակտոնների բնագավառում. 2-էթոքսի- կարբոնիլ-3-պիրիդինիումմեթիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի անալի- տիկ հասկությունների ուսումնասիրությունը	215
Ավետիսյան Ա. Ա., Թորմազյան Գ. Գ. — 2-բուտեն-4-օլիգների կեն- սաբանորեն ակտիվ ածանցյալները	216

Պոլիմերային բիմիա

Ճշմարտության Ջ. Հ., Ներսիսյան Կ. Ա., Սաֆարյան Գ. Է., Հակոբյան Տ. Ս., Բեյ- լիսյան Ն. Մ. — Դիմեթիլսուլֆոքսիդում ալիլամիդի պոլիմերման զար- գացման և հատման տարրական մեքանիզմի առաջնության հաստատունների բացարձակ արժեքների որոշումը իմպուլսային լազերային ճառագայթման մեթոդով	237
--	-----

Էջեր հայկական բիմիակտոն գիտության պատմությունից

Փռչուն Աս. Ա. — Շրմիա տերմինը հայ մատենագրության մեջ	241
Հեղինակների և հոդվածների ցանկ	244

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Товмасын М. Р., Григорян Г. Г., Бейлерян Г. М.* — Исследование влияния малых доз рентгеновского облучения на каталитическую активность $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализаторов 115

Неорганическая химия

- Манукян А. Г., Мартиросян Г. Г., Костанян К. А., Степанян Е. С., Микаелян А. Г.* — Получение фильтрующего и адсорбирующего порошка из диатомитов Джраждзорского месторождения 120
- Манукян А. Г., Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Микаелян А. Г., Степанян Е. С., Костанян К. А.* — Модифицирование диатомитов Цовинарского месторождения 126
- Григорян К. Г., Григорян О. В., Григорян Г. О.* — Взаимодействие доломита с гидроксидом кальция или обожженным доломитом в гидротермальных условиях 133

Аналитическая химия

- Геокчян Н. О., Хачатрян А. Г.* — Экстракционно-абсорбиметрическое определение микрограммовых количеств золота (III) с применением основного красителя тинина 138
- Саркесизян В. А., Зурначян М. Е., Гайбакян Д. С.* — Исследование влияния химической модификации диатомита на его сорбционные свойства методом тонкослойной хроматографии 144
- Гайбакян Д. С., Мандалян Р. А., Малхасян К. М., Вердян А. А.* — Применение доломитов в тонкослойной хроматографии редких элементов. I. Разделение рения, молибдена, ванадия и вольфрама 153

Органическая химия

- Макарян Г. М., Ованесян А. Л., Хримян А. П., Мязорг У. Ю., Баданян Ш. О.* — Синтез феромонов тутового шелкопряда и коконопряда кольчатого лесного с использованием транс-одефинирования по Виттигу 3-триметилсилил-2-пропинилиденфосфораном 159
- Хачикян Р. Дж., Аташян С. М., Балян А. А., Азбалян С. Г.* — Изучение реакции пролина и пипеколиновой кислоты с β -ароилакриловыми кислотами 165
- Гаспарян Г. Ц., Асланян Н. М., Торгомян А. М., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.* — Синтез хиральных фосфиновых катализаторов асимметрического гидрирования 170
- Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Киоян Ф. С., Паносян Г. А., Бабалян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХХ. Синтез 3,4,5-трибром- и 4,5-дибромпроизводных 1,2,5,6-тетрагидропиридиния 179
- Куроян Р. А.* — Природные и синтетические 2-азаспираны 186
- Куроян Р. А., Григорян Н. П., Погосян С. А.* — Синтез и некоторые свойства этилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-4-циано-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3-карбоновой кислоты 198
- Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Васильян С. С.* — Синтез и некоторые свойства 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты 203
- Гезоргян Г. А., Петросян Л. М., Исаханян А. У., Енгоян А. П., Апоян Н. А., Мелконян Ж. С., Дургарян Л. К., Акопян А. З., Мнджоян О. Л.* — Синтез 1,6-диарил-2,5-бис(диметиламинометил)-гексан-1,6-дионов и биологическая активность их дигидрохлоридов 209

<i>Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Шапошникова Г. Н., Давтян А. Б.</i> — Исследования в области нечленистых лактонов, Изучение аналитических свойств йодида 2-этоксикарбонил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида	215
<i>Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г.</i> — Биологически активные производные 2-бутен- и 3-бутен-4-олидов	219

Полимерная химия

<i>Чшмаритян Дж. Г., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Акопян Т. С., Бейлерян Н. М.</i> — Определение абсолютных значений констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей полимеризации акриламида методом импульсного лазерного излучения в диметилсульфоксиде . .	237
---	-----

Странички из истории армянской химической науки

<i>Пашаян Ас. А.</i> — Термин „химия“ в армянской библиографии	241
Указатель авторов и статей	244

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Toumassian M. R., Grigorian G. G., Beylerian N. M.* — Study of the Action of Low Doses of X-rays on the Catalytic Activity of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ Catalysts 115.

Inorganic Chemistry

- Manukian H. G., Martirosian G. G., Kostanian K. A., Stepanian E. S., Mikhaelian A. H.* — Obtaining of Filtration and Adsorption Powder from Diatomites of Iradzor Deposit 120.
- Manukian H. G., Martirosian G. G., Hovsepian E. B., Anakchian E. Ch., Mikhaelian A. H., Stepanian E. S., Kostanian K. A.* — Modification of Diatomites from Tsovinar Deposit 126.
- Grigorian K. G., Grigorian O. W., Grigorian G. H.* — Interaction of Dolomite with Calcium Hydroxide or burnt Dolomite Under the Hydrothermal Conditions 133.

Analytical Chemistry

- Geokhchian N. O., Khachatrian H. G.* — Extraction-absorptiometric Determination of Gold (III) Microgram Amounts Using Basic Dye Thionin . . 138.
- Sarkejian V. A., Zournachian M. E., Gaibakian D. S.* — The Investigation of the Influence of Diatomite Chemical Modification on its Sorption Properties by Thin-Layer Chromatography Method 144.
- Gaibakian D. S., Mandallan R. A., Malkhasian K. M., Verdian A. A.* — Use of Dolomites in Thin-Layer Chromatography of Rare Elements. I. Separation of Rhenium, Molybdenum, Vanadium and Tungsten 153.

Organic Chemistry

- Makarian G. M., Hovhannessian A. L., Khrimian A. P., Mlaeorg U. Yu., Badanian Sh. H.* — Synthesis of the Pheromones of Silkworm Moth and Forest Tent Caterpillar Using Wittig Trans-Olefination with 3-Tri-methylsilyl-2-Propynyliden Phosphorane 159.
- Khachikian R. J., Atashian S. M., Ballan A. A., Aghballian S. G.* — Study of Reactions of Proline and Phecolinic Acid with β -Aroylacrylic Acids 165.
- Gasparian G. Ts., Aslanian N. M., Torgomian A. M., Khachatrian R. H., Injikian M. H.* — The Synthesis of Phosphine Catalysts for Asymmetric Hydrogenation 170.
- Sahakian T. A., Gyulnazarian A. Kh., Kinoyan F. S., Panossian H. A., Babayan A. T.* — Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXX. The Synthesis of the 3,4,5-Tribromo- and 4,5-dibromo Derivatives of the 1,2,5,6-Tetrahydropyridinium 179.
- Kuroyan R. H.* — Natural and Synthetic 2-azaspiranes 186.
- Kuroyan R. H., Grigorian N. P., Poghosian S. H.* — Synthesis and Some Properties of 7,7-dimethyl-2-oxo-4-cyano-1,8-dioxaspiro[4,5]decane-3-carboxylic Acid 198.
- Kuroyan R. H., Poghosian S. H., Grigorian N. P., Vasilian S. S.* — Synthesis and Some Properties of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decane-4-Carboxylic Acid 208.
- Guevorglan G. A., Petrossian L. M., Issakhanian A. U., Yengoyan A. P., Apoyan N. H., Melkonian Zh. S., Durgarian L. K., Hakopian A. Z., Mnjoyan H. L.* — Synthesis of 1,6-diaryl-2,5-bis(Dimethylaminomethyl)-hexane-1,6-diones and Biological Activity of Their Dihydrochlorides 209.

<i>Avetissian A. A., Tokmajian G. G., Shaposhnykova G. N., Davtian A. B.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones, A Study of the Analytical Properties of 2-Ethoxycarbonyl-3-pyridiniummethyl-4,4-di- methyl-2-butene-4-olide iodide	215
<i>Avetissian A. A., Tokmajian G. G.</i> — To the Article Biologically Active Derivatives of 2-butene- and 3-butene-4-olides	219

Polymer Chemistry

<i>Chshmaritlan J. H., Nersessian K. A., Safarian G. E., Hagobian T. S., Bey- lerian N. M.</i> — Determination of Absolute Rate Constants of Propa- gation and Termination Reactions in Laser Induced Polymerization of Acrylamide in Dimethylsulfoxide Solutions	237
---	-----

Pages from History of Armenian Chemical Science

<i>Pashayan As. A.</i> — The term „chemistry“ in the Armenian bibliography . .	241
Autors and Paper Index	244

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+54—126+128.183+547.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОЗ РЕНТГЕНОВСКОГО
ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. Р. ТОВМАСЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8. IV 1991

На примере каталитических превращений диметилэтинилкарбинола исследована каталитическая активность $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализаторов, предварительно подвергнутых рентгеновскому облучению (доза от 5 до 500 Гр). Показано, что доза облучения влияет на выход продуктов реакции. Зависимость выхода от дозы облучения изображается кривой, проходящей через максимум. Кажущиеся энергии активации реакций, протекающих в присутствии облученных катализаторов, минимальные.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

В последние годы возрос интерес к модификации пористых материалов различными видами облучения, приводящего к активации их физико-химических свойств [1—4]. В частности, большой интерес представляет повышение активности катализаторов путем облучения их малыми дозами [1, 5]. В последней работе нами было показано увеличение селективности процесса дегидратации диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) при использовании облученного NiO/SiO_2 катализатора.

В литературе хорошо освещено гетерогенно-каталитическое превращение ацетиленовых карбинолов на Mo , W —силикагелевых катализаторах [6—8]. Однако влияние облучения на указанные процессы практически не рассматривалось.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния рентгеновского облучения на каталитическую активность катализаторов $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ в каталитических превращениях ДМЭК.

Используемый образец силикагеля отличается от ранее используемых образцов и характеризуется следующими текстурными параметрами: $S_{\text{уд.}} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,92 \text{ см}^3/\text{г}$, насыпной вес $\Delta = 0,4 \text{ г/см}^3$, ср. диаметр пор—250 Å.

$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализаторы получены методом пропитки из водного раствора парамолибдата аммония марки «ч.д.а.» [8].

Перед экспериментом все катализаторы обрабатывались при 773 К в токе сухого кислорода. Облучение проводилось в Институте физики НАН Республики Армения рентгеновскими лучами малых доз—5, 10, 50, 100, 200, 300, 400 и 500 Гр.

Исследование каталитических свойств катализаторов проводили на микрокаталитической установке проточного типа с выходом на аналитический хроматограф «ЛХ-72».

Каталитические превращения ДМЭК исследованы в температурном интервале 548—648 К с объемной скоростью $1,3\text{--}3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/ч (скорость рассчитана по расходу ДМЭК при данной температуре и при данной объемной скорости газа-носителя). Перед испытаниями катализаторы обрабатывались в токе кислорода в течение двух часов при температуре реакции.

Данный $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализатор активен в процессах изомеризации и расщепления ДМЭК (рис. 1, кр. 1 и 2), что отличает его от тех же катализаторов, используемых в работе [6], для которых существует еще одно направление реакции—метатезис.

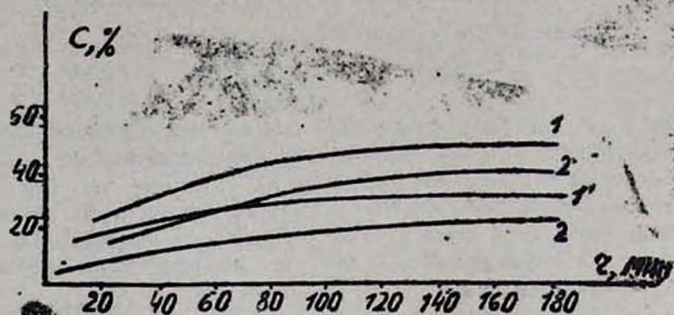


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов превращения ДМЭК от времени реакции на поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, содержащего 10% активной фазы (MoO_3), $T=548$ К. 1— β -метилкротоновый альдегид; 2—ацетон; 1' и 2'—те же продукты на образце, облученном дозой 100 Гр.

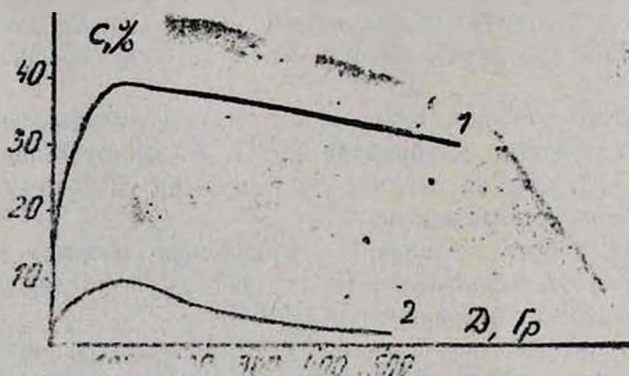


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов превращения ДМЭК от дозы облучения на поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, при 548 К. 1— β -метилкротоновый альдегид; 2—ацетон.

На основании работы [6] можно предположить, что поверхность данного образца $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ характеризуется «В» кислотными и основными центрами, ответственными за реакции изомеризации и расщепления, соответственно. Увеличение выхода ацетона (рис. 1, кр. 2) свидетельствует о восстановлении Mo^{+6} .

Модифицирование катализатора малыми дозами рентгеновского облучения (100 Гр) показало, что характер поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ не изменился (рис. 1, кр. 1', 2'). Как видно из рис. 1, выход на стационарный режим на облученном образце проходит более медленно и плавно, чем на необлученном образце. При этом активность катализатора в реакции изомеризации увеличивается до 39%, а в реакции расщепления уменьшается до 8%. Приведенные данные указывают на то, что рентгеновское облучение привело к некоторому изменению кислотно-основной характеристики поверхности.

Исследование влияния дозы облучения в интервале 5÷500 Гр на каталитическую активность катализатора показало, что она проходит через максимум при дозе облучения 100 Гр (рис. 2). Полученные данные хорошо коррелируют с литературными [2—4], где показано, что некоторые физико-химические показатели облученных материалов также имеют максимум при малых дозах облучения. По-видимому, данная доза рентгеновского облучения способствует образованию на поверхности максимальной концентрации кислотно-основных центров.

Таблица

Каталитические превращения ДНЭК на $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализаторе, содержащем 11% по весу активной фазы (MoO_3) и обработанном в токе кислорода в течение 2 ч при 573 К и в разных средах

Метод обработки	Среда облучения	Температура реакции, К	Продукты реакции, %	
			расщепления	изомеризации
			ацетон	β-метилкротоновый альдегид
необлученный	—	548	11	23
		573	9	24
		598	11	29
		648	13	27
облученный дозой 400 Гр	на воздухе	548	12	33
		573	8	23
		598	10	30
		648	7	22
100 Гр	кислород	548	4	40
	аммиак	548	9	47

* В продуктах реакции отсутствует и опренилацетилен — результат реакции дегидратации:

Как известно, кислотно-основной характер поверхности можно регулировать путем её предварительной обработки [1], с другой стороны, авторы работы [2] указывают на влияние среды облучения на физико-химические характеристики пористых материалов. В этом отношении интересно было исследовать катализаторы, облученные в

средах O_2 , NH_3 на воздухе (табл.). Облучение в среде O_2 или на воздухе не привело к особым изменениям кинетических закономерностей в каталитических превращениях ДМЭК. Однако выход продукта изомеризации несколько увеличивается, достигнув $\sim 40\%$, а выход продукта расщепления уменьшается до 5% . Интересные результаты получены на образце, облученном в среде NH_3 . В этом случае увеличивается выход продукта изомеризации по сравнению с необлученными образцами. На основании ранних работ данный факт можно, по-видимому, объяснить тем, что хотя до облучения кислотные центры поверхности были блокированы аммиаком, тем не менее, облучение вызывает их активацию.

Из температурной зависимости выходов продуктов превращения ДМЭК были рассчитаны кажущиеся энергии активации реакций расщепления и изомеризации методом наименьших квадратов на микро-ЭВМ (табл.). При расчетах использовалась формула Фроста для гетерогенных реакций первого порядка с учетом скорости подачи веществ. При расчетах коэффициенты корреляции составили 0,9213 и 0,9783, рассеяние адекватности—0,0231 и 0,0123. Кажущаяся энергия активации для реакции изомеризации на необлученном катализаторе составляет 19,2, а на облученном—9,8 кДж/моль. Для реакции расщепления она равна 26,2 кДж/моль в случае необлученного катализатора и 9,5 кДж/моль в случае облученного. Приведенные данные показывают, что рентгеновское облучение приводит к уменьшению кажущихся энергий активации обеих реакций—изомеризации и расщепления. Изменение знака $E_{акт}$ на облученных образцах, по всей вероятности, связано с тем, что увеличение температуры реакции снижает (или уменьшает) эффект облучения. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что облученный образец после обработки в течение 3 ч при 773 К ведет себя как необлученный катализатор.

Таким образом, исследованием влияния рентгеновского облучения MoO_3/SiO_2 на его каталитическую активность установлено, что облучение приводит к изменению кислотно-основных характеристик поверхности, снижению энергии активации реакции и некоторому увеличению селективности действия данного катализатора в каталитических превращениях ДМЭК.

**ՀԱՄԻ ԴՈՁԱՆԵՐՈՎ ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՀԱՌԱԳԱՅՔՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ MoO_3/SiO_2 ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Մ. Ռ. ԹՈՎՄԱՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Դիմեթիլէթինիկարբինոլի տարբեր ուղիներով կատալիտիկ փոխարկման օրինակի վրա ուսումնասիրված է $5\div 500$ Գր փոքր դոզաների տիրույթում ռենտգենյան ճառագայթներով նախնական մշակման ենթարկված MoO_3/SiO_2 -ի կատալիտիկ ակտիվությունը, ջուլց է տրված, որ ճեղքման և

իզոմերման ռեակցիաների համապատասխան արգասիքների՝ ացետոնի և β-մեթիլկրոտոնալդեհիդի ելքերը կախված են ճառագայթի դոզայից. արգասիքի ելք-դոզա կախումը պատկերող կորն ունի մաքսիմում: Ճառագայթահարումով մշակված կատալիզատորի ներկայությամբ երկու ռեակցիաներն էլ ընթանում են ավելի փոքր ակտիվացման էներգիայով: Ցույց է տրված նաև նշված կատալիզատորների ազդեցության ընտրողականության զգալի մեծացում. ավելի է շեշտվում իզոմերումը, դանդաղում է ճեղքման ռեակցիան, իսկ լրիվ արդեւակվում է դեհիտրատացումը:

STUDY OF THE ACTION OF LOW DOSES OF X-RAYS ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ CATALYSTS

M. R. TOVMASSIAN, G. G. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

Using heterogeneous catalytic transformations of dimethylethynilcarbinol as test-reaction the action of X-rays irradiation on the catalytic activity of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts has been studied. It has been established that plots yields of products versus X-rays radiation doses is a curve which passes through maximum. The enhance of the catalytic activity in a narrow range of doses is due to the diminution of the activation energies of corresponding catalized reactions. A sensible enhance in the selectivity of the catalytic activity of the studied modified catalysts has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф.—Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников, М., Наука, 1978, с. 208.
2. Казарян Г. А., Григорян Г. Г., Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М.—Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 5, с. 418.
3. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М., Казарян Г. А.—Химия высоких энергий, 1984, т. 18, № 6, с. 551.
4. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1985, № 3, с. 153.
5. Бейлерян Н. М., Григорян Г. Г., Товмассян М. Р.—Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1987, № 1, с. 164.
6. Мушегян А. В., Джулакян Р. Х., Цагикян А. Р.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 193.
7. Мушегян А. В.—Структура и реакционная способность ацетиленовых соединений на поверхности оксидных катализаторов. Автореферат на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Тбилиси, 1986, 450 с.
8. Мушегян А. В., Григорян Г. Г.—Межвуз. сб. науч. тр., Химия и химич. технология, Ереван, 1982, вып. I, с. 74.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.45:553.625(183.03)

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛЬТРУЮЩЕГО И АДСОРБИРУЮЩЕГО
ПОРОШКА ИЗ ДИАТОМИТОВ ДЖРАДЗОРСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. Г. МАНУКЯН, Г. Г. МАРТИРОСЯН, К. А. КОСТАНЯН,
Е. С. СТЕПАНЯН и А. Г. МИКАЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 14 XI 1992

Исследовано взаимодействие известки с диатомитом Джрадзорского месторождения, разработана соответствующая технологическая схема. Разработанная технология испытана в опытно-промышленных условиях. Изучены изменения фильтрационной и адсорбционной способности полученных продуктов при модификации. Показана эффективность и целесообразность применения данных продуктов в качестве фильтрующего и адсорбирующего порошка для химической чистки одежды.

Рис. 1, табл. 5, библиографические ссылки 5.

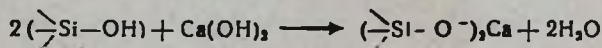
Получение высококачественных модифицированных диатомитов в настоящее время является актуальной задачей, так как многие отрасли промышленности все еще испытывают острую нужду в различных марках фильтрующих порошков, адсорбентов и наполнителей [1]. Известны различные методы модифицирования диатомитов с целью улучшения их адсорбционных и фильтрующих свойств. Наиболее дешевым и эффективным способом модифицирования диатомитов является известкование, которое дает возможность значительно улучшить качество диатомитового порошка [1—3, 5].

Диатомиты различных месторождений отличаются химическим и минералогическим составом, а также по текстурной характеристике основного пороодообразующего компонента, которые и обуславливают введение определенных коррективов в технологический процесс модифицирования.

В настоящей работе приведены результаты исследования известкования диатомитов Джрадзорского месторождения с целью получения фильтрующего и адсорбирующего порошка. На основе этих исследований разработана соответствующая технологическая схема, которая была испытана на опытном заводе ИОНХ НАН Республики Армения.

Адсорбционно-структурные характеристики джрадзорского диатомита приведены в работе [4], а в табл. 1 приведен их химический состав.

Взаимодействие гашеной известки с диатомитом рассматривается как реакция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с поверхностными ОН-группами кремнезема.



Это взаимодействие может происходить в довольно широких пределах pH. Следующей стадией этого взаимодействия считается разрыв связей Si—O—Si поверхностных слоев диатомита с образованием аморфных гидросиликатов кальция, часть которых может кристаллизоваться [1, 5]. Таким образом на поверхности кремнеземистого основания образуются активные центры, состоящие из ненасыщенных связей кислород-силиций и гидросиликатов кальция, которые, по-видимому, также обладают определенной сорбционной активностью благодаря их аморфности и структурным особенностям.

Таблица 1

Результаты химического анализа образцов

Наименование образцов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO общ.	CaO своб.	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п. п. п.
Исходный диатомит	88,9	3,8	1,6	0,5	—	0,6	0,2	0,2	4,2
После мельницы	47,6	2,2	0,8	30,6	4,4	0,4	0,5	0,4	17,6
Из реактора через 2 ч	50,4	4,7	0,5	31,0	0,0	0,4	0,6	0,4	12,1
Осадок из фильтра	45,2	1,3	0,9	28,7	0,0	0,5	0,6	0,4	21,5

Модифицирование проводилось в 50-литровой шаровой мельнице с одновременным гашением извести, при молярном соотношении CaO:SiO₂=0,4, Ж:Т=6—7:1. Реакционная смесь перемешивалась в течение 4 ч и ежечасно брались пробы. После 4-часового перемешивания суспензия переводилась в реактор, снабженный мешалкой и подогревающим устройством, и при непрерывном перемешивании температура суспензии повышалась до 95° с продолжением перемешивания в течение 5 ч. Результаты опытов приведены в табл. 2. В качестве исходного используется отработанный, загрязненный уайт-спирит. Фильтрационная способность измерялась на лабораторной фильтрационной установке, а адсорбционная способность—на фотокалориметре «ФЭК-М». Отработанный уайт-спирит подвергался фильтрации через слой порошка и затем определялось его светопропускание, составляющее около 25%, механическое загрязнение 0,362 г/л.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что температура суспензии в мельнице за счет гашения извести повышается до 32—35°, при этом степень взаимодействия исходных компонентов за 4 ч доходит до 83%. Повышение температуры до 95° приводит к закапчиванию взаимодействия в течение 1 ч. Значительно улучшаются адсорбционные свойства полученного продукта, в частности, при обработке уайт-спирита адсорбентом его светопропускание повышается до 49%.

На основе проведенных лабораторных исследований была разработана технологическая схема модифицирования джраздорского диатомита (рис.), испытание которой проводилось на опытном заводе ИОНХ НАН РА.

Мокрый помол исходных компонентов осуществлялся на стержневой мельнице непрерывного действия с одновременным гашением из-

вести и частичным взаимодействием исходных компонентов. Дальнейшее повышение температуры суспензии осуществлялось в 3-х реакторах в каскадном расположении, которое обеспечивало частицам суспензии одинаковое время нахождения в реакционной смеси. Время пребывания суспензии в реакторах при 80° составляло 4 ч. Фильтрация суспензии проводилась на барабанном вакуум-фильтре БФ-5 (вакуум 0,5 атм). Толщина слоя осадка на фильтре составляла ~ 10 мм. влажность—71%. Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 2 и 3. Приведенные данные показывают, что степень взаимодействия между известью и диатомитом в мельнице доходит до 80—85%, а в реакторе при 40° процесс практически завершается через 1 ч. Фильтрационные и адсорбционные свойства полученного продукта непрерывно улучшаются с увеличением времени и температуры обработки.

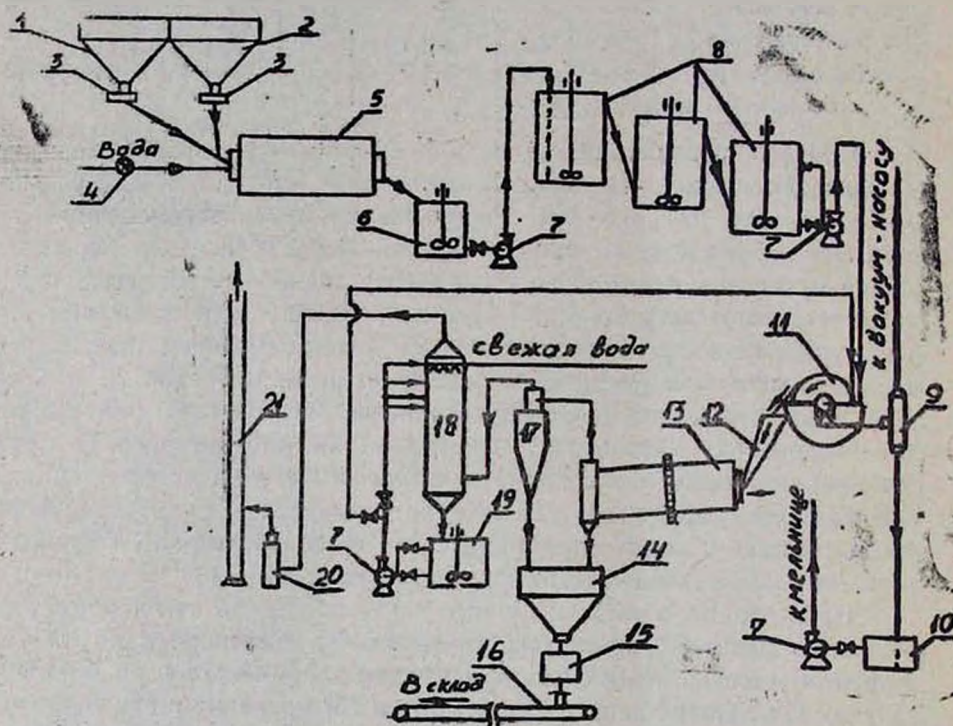


Рис. Технологическая схема модификации диатомита известью: 1, 2 — бункер, 3 — тарелчатый питатель, 4 — кран, 5 — стержневая мельница, 6 — бак мешалка, 7 — пульпонасос, 8 — каскадно-распределенные реакторы, 9 — ресивер, 10 — приемный бак фильтра, 11 — барабанный фильтр, 12 — течка, 13 — сушильный барабан, 14 — бункер, 15 — упаковочная машина, 16 — ленточный транспортер, 17 — циклон, 18 — скруббер, 19 — бак-мешалка, 20 — вентилятор, 21 — вытяжная труба

Полученный осадок после фильтрации высушивался в барабанной сушилке. Было получено около 3,0 т порошка, который в дальнейшем испытан на Ереванской фабрике химчистки одежды «Арабкир»..

Работа опытной установки показала, что около 70% продукта получается непрерывно из сушилки, 20—25% улавливается в циклоне и около 5—10% — в скруббере. Средняя влажность после сушильного барабана составляла 2,3, а из циклона — 3,5%.

Таблица 2

Изменение некоторых показателей джрадзорского диатомита при их модифицировании

Наименование пробы	Температура суспензии, °С	рН водной вытяжки	Свободная СаО, %	Степень взаимодействия исходных компонентов, %	Обработка загрязненного уайт-спирита адсорбентом и фильтрация	
					скорость фильтрации, м/ч	светопропускание* уайт-спирита, %
Из мельницы, через						
1 ч	32	12,6	7,16	76,5	1,5	34
2 ч	33	12,5	6,12	78,8	1,5	34
4 ч	35	12,3	4,04	83,5	1,7	38
Из реакто. а. через						
1 ч	95	10,9	0,00	100	1,7	38
3 ч	95	10,6	0,00	100	1,8	40
5 ч	95	10,1	0,00	100	1,9	43

* Светопропускание исходного уайт-спирита 25%.

Таблица 3

Изменение показателей джрадзорского диатомита при их модифицировании на заводской установке

Наименование проб	Температура суспензии, °С	рН водной вытяжки	СаО свобод., %	Степень взаимодействия исходных компонентов, %	Обработка загрязненного уайт-спирита образцами	
					скорость фильтрации, м/ч	светопропускание* уайт-спирита
После мельницы	36	12,7	4,4	85,6	2,3	36
Из реактора через 1 ч	40	11,3	0,3	99,7	2,4	42
Из реактора через 2 ч	50	10,4	0,0	100	2,8	43
Из реактора через 4 ч	60	10,3	0,0	100	2,8	43

* Светопропускание исходного уайт-спирита 28%.

В табл. 4 приведены результаты определения скорости фильтрации и светопропускания уайт-спирита для полученных продуктов. Для сравнения в этой же таблице приведены соответствующие данные для промышленных адсорбирующих и фильтрующих порошков «Специаль» (ЧССР) и «Кизельгур» (СССР). Полученные данные были подтверждены при промышленных испытаниях модифицированного джрадзорского диатомита на Ереванской фабрике химчистки одежды «Араб-

кир». Испытания проводились на двух видах машин—«ТБ-25-2» с пластинчатым фильтром и «Специма-12» с пружинными фильтрами с применением в качестве растворителя уайт-спирита и перхлорэтилена. Испытания показали, что модифицированный джраздорский диатомит по своим фильтрующим свойствам не уступает промышленным порошкам «Кизельгур» (СССР) и «Специаль» (ЧССР), а по адсорбирующим свойствам значительно превосходит их.

Таблица 4

Фильтрующие и адсорбирующие показатели модифицированного джраздорского диатомита по сравнению с другими промышленными порошками

Показатели	Модифицированный диатомит		Кизельгур*	Специаль-2*
	циклонный продукт	порошок после сушки барабана		
Скорость фильтрации, м/ч	6,4	5,5	6,5	6,6
Светопропускание уайт-спирита%, %	78	77	64	69

* Светопропускание исходного уайт-спирита 57%.

Таблица 5

Изменение адсорбционных и фильтрационных свойств модифицированного диатомита при термической обработке

№№	Наименование адсорбента	Фильтрация исходного уайт спирита		Обработка исходного уайт-спирита адсорбентом	
		время фильтрации, с	скорость фильтрации, м/ч	светопропускание, %	степень отбеливания, %
1	Модифицированный диатомит (C/S=0,4) обработанный при 110°	69	7,8	69	60,4
2	350°	43	12,5	72	67,4
3	450°	41	12,4	64	48,8
4	800°	43	12,5	63	46,5
5	Специаль-2*	75	7,2	64	48,8
6	Кизельгур*	83	6,5	52	21

* Светопропускание исходного уайт-спирита 43%.

Так, на машине «ТБ-25-2» при применении модифицированного джраздорского диатомита обрабатывались 14 партий одежды, а при применении «Кизельгура»—всего лишь 6. При этом светопропускание растворителя после 6-ой партии одежды в первом случае составляло 88,5, а в случае «Кизельгура»—63%.

Изучено влияние термической обработки на адсорбционные и фильтрационные свойства продукта. Данные табл. 7 показывают, что повышение температуры обработки до 350° положительно влияет на адсорбционные и особенно фильтрационные свойства, при дальнейшем повышении температуры фильтрационные свойства практически

не изменяются, а адсорбционные снижаются до уровня «Специаль-2» и остаются значительно выше «Кизельгура».

Испытания модифицированного диатомита, проведенные на Ереванской фабрике химчистки одежды «Арабкир», подтвердили эффективность и целесообразность применения данного продукта в качестве фильтрующего и адсорбирующего порошка взамен привозных. Более того, модифицированный джрадзорский диатомит может с успехом экспортироваться в различные страны СНГ и за его пределы.

ՋՐԱԶՈՐԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏԻՑ ԶԻԼՏՐՈՂ ԵՎ ԱԴՍՈՐԲՈՂ ՓՈՇՈՒ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Հ. Դ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ե. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և
Ա. Հ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Հետազոտված է Ջրաձորի հանքավայրի դիատոմիտի փոխազդեցությունը կրի հետ: Այդ ուսումնասիրությունների հիման վրա մշակվել է համապատասխան տեխնոլոգիական սխեմա: Մշակված տեխնոլոգիան փորձարկվել է ԳԱԱ ԸԱՔԻ-ի փորձարարական գործարանում: Ուսումնասիրված են ստացված նյութերի ֆիլտրող և ադսորբող հատկությունների փոփոխությունը մոդիֆիկացման պրոցեսում:

Ցույց է տրված տվյալ նյութերի կիրառության արդյունավետությունը և նպատակահարմարությունը որպես ֆիլտրող և ադսորբող փոշի հագուստների քիմիական մաքրման ժամանակ:

OBTAINING OF FILTRATION AND ADSORPTION POWDER FROM DIATOMITES OF JRADZOR DEPOSIT

H. G. MANUKIAN, G. G. MARTIROSIAN, K. A. KOSTANIAN,
E. S. STEPANIAN and A. H. MIKHAELIAN

The interaction process between diatomite of Jradzor deposit and the lime has been studied and on the basis of these studies a corresponding technological scheme has been worked out. The developed technology has been tested at the pilot-plant of the Institute.

The changes of filtration and adsorption properties of the obtained materials by modification process have been studied.

The advisability and efficiency of these materials as a filtration and adsorption powder for chemical cleaning of clothes have been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мдивнишвили О. М.—Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси, Мецниереба, 1983.
2. Мартirosян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Зулумян Н. О.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 93.
3. Петров В. П.—Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве. М., Недра, 1976.
4. Мартirosян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Микаелян А. Г., Авакян Т. А., Зулумян Н. О.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 356.
5. Дмитриев П. П.—Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИАТОМИТОВ
ЦОВИНАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯА. Г. МАНУКЯН, Г. Г. МАРТИРОСЯН, **Э. Б. ОВСЕПЯН**, Э. Х. АНАКЧЯН,
А. Г. МИКАЕЛЯН, Е. С. СТЕПАНЯН и К. А. КОСТАНИЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 14 XI 1992

С помощью рентгенографических, ИК спектроскопических, термозависимых и других физико-химических методов изучена особенность модифицирования наиболее чистого диатомита Цовинарского месторождения в отличие от низкокачественных диатомитов (воротанский и др.). Исследован процесс его известкового модифицирования, который позволяет решить вопрос получения адсорбента с заданными сорбционными характеристиками. Показано, что модифицирование приводит к повышению удельной поверхности и объема пор полученных продуктов от 19 до 257 м²/г и от 0,121 до 0,717 см³/г, соответственно. Исследована целесообразность практического применения модифицированного цовинарского диатомита на примере химической чистки одежды.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 9.

Диатомит Цовинарского месторождения наиболее чистый из ряда изученных диатомитов Армении [1], характеризуется низким содержанием полуторных оксидов (табл. 1), высокой концентрацией цельных панцирей (60—70 млн. шт. в см³/г), т. е. по своим качественным показателям не уступает, а в некоторых случаях превосходит лучшие мировые образцы [2]. Несмотря на пористую структуру и высокое содержание аморфного кремнезема, удельная поверхность, адсорбционные, отбеливающие свойства цовинарского диатомита невелики [3]. Для выявления изменений, которые претерпевают диатомитовые породы, а также для улучшения адсорбционно-структурных характеристик было проведено настоящее исследование по известковому модифицированию цовинарского диатомита методом, разработанным в ИОНХ НАН РА [7].

Отличительной чертой этого способа является то, что известковый компонент подается в виде известкового молока. Этот метод позволяет увеличить удельную поверхность продукта в 2 раза по сравнению со способами известковой активации [5].

Для опытов использовали известковое молоко с концентрацией 150 г/л СаО и суспензию диатомита Цовинарского месторождения с соотношением Ж:Т=5:1. Определенное количество суспензии с известной концентрацией SiO₂ загружали в реактор, при постоянном перемешивании подогревали до 95°, добавляли расчетное количество подогретого известкового молока до соотношения C/S=0,1—1,35 и воду, продолжали перемешивать при постоянной температуре (95°). После добавления этих компонентов соотношение Ж:Т в реакционной смеси

составляло около 10:1. Через определенный промежуток времени отбирались пробы и после фильтрации и сушки (при 120°) определялись их удельные поверхности и другие физико-химические показатели.

При известковом модифицировании известь усваивается диатомитом, в результате чего с ростом соотношения C/S в исходной смеси и гидросиликатном продукте увеличивается содержание кальция и соответственно уменьшается содержание других компонентов. Необходимо отметить, что при C/S=1,35 в указанных условиях, по данным химического анализа, появляется несвязанная окись кальция (табл. 1). С увеличением соотношения CaO:SiO₂ в исходной смеси в продуктах наблюдается рост потерь при прокаливании образцов (п. п. п.), основной составляющей которых является химически связанная вода.

Таблица 1

Химический состав диатомита Цовинарского месторождения, модифицированного при t=25°, t=6 ч в зависимости от соотношения CaO:SiO₂ в исходной смеси, %

Молярное соотношение в исходной смеси, CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO		MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	п. п. п.	Молярное соотношение CaO:SiO ₂ в готовом продукте	pH водной вытяжки
		в з.	свобод.							
Исходный диатомит	88,26	0,58	—	0,42	0,49	1,26	0,22	8,6	0,007	6,5
0,1	80,50	8,02	—	0,53	0,33	0,81	0,21	9,2	0,107	9,37
0,2	71,44	12,5	—	0,79	0,61	1,54	0,24	12,0	0,187	9,4
0,4	60,03	23,28	—	0,98	0,71	1,74	0,18	12,9	0,415	9,61
0,5	56,71	26,01	—	0,46	0,39	1,51	0,20	14,6	0,491	10,02
0,6	52,09	28,87	—	0,59	0,62	1,38	0,23	16,9	0,593	10,26
0,8	44,79	34,05	—	0,65	0,50	1,64	0,22	17,7	0,813	10,31
1,0	39,47	38,04	—	0,63	0,41	1,68	0,24	19,0	1,01	10,90
1,25	36,47	42,60	—	0,42	0,25	1,09	0,20	18,3	1,25	11,71
1,35	34,59	44,31	2,84	1,04	0,56	1,07	0,21	18,0	1,35	12,3

Термоаналитические, рентгенографические, ИК спектроскопические исследования подтверждают, что при известковой активации цовинарского диатомита, в отличие от других месторождений, получают сравнительно чистые гидросиликаты кальция серии C—S—H(I).

Рентгенографические исследования исходного диатомита и продуктов его известкового модифицирования показывают, что с увеличением соотношения CaO:SiO₂ на дифрактограммах появляются и возрастают рефлексы 3,07; 2,80; 1,84 Å, характерные для гидросиликата кальция серии C—S—H(I) (по американской картотеке SMJ, 1973).

Параллельно исчезает гало при 3,5—4,5 Å, характерный для рентгеноаморфной разновидности опала, из которого сложены панцири

диатомей. В то же время кварц, присутствующий в диатомитовой породе, не претерпевает сколь-нибудь заметных превращений, о чем свидетельствует неизменность интенсивности рефлекса $3.34 \text{ \AA}$ на дифрактограммах (рис. 1). Таким образом, известь, которая поступает в реакционную среду, связывается с аморфным кремнеземом панцирей диатомей с образованием гидросиликатов кальция. Такой механизм известного модифицирования диатомитов подтверждается ИК спектроскопическими и термоаналитическими исследованиями и согласуется с литературными данными [4—7].

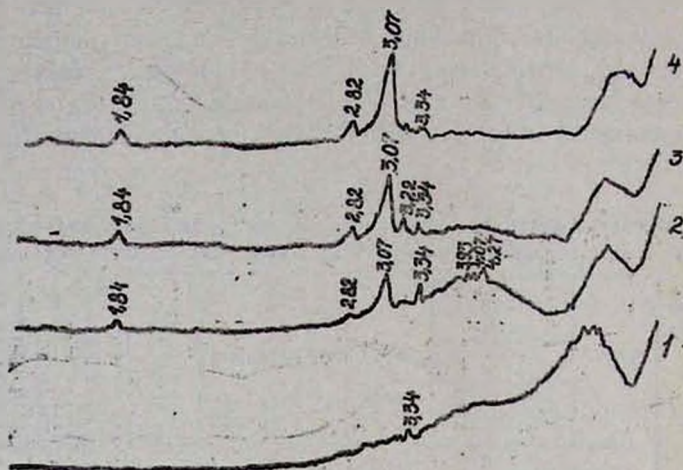


Рис. 1. Дифрактограммы исходного (1) и модифицированных диатомитов Цовинарского месторождения с молярным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, 2—0,1; 3—0,3; 4—0,5.

С увеличением соотношения C/S в исходной реакционной смеси в ИК спектрах продуктов уменьшаются интенсивности и затем исчезают полосы поглощения $1100, 800 \text{ см}^{-1}$, характерные для аморфного кремнезема, появляется и возрастает полоса поглощения 975 см^{-1} , обусловленная симметричными колебаниями мостиковых $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей при наличии у атома кремния иона кальция [8] и характерная гидросиликатам кальция (рис. 2). По-видимому, у низкокачественных диатомитов гидроокись кальция входит также во взаимодействие с алюмосиликатными, примесными минералами с образованием гидроалюмосиликатов кальция, о чем свидетельствует резкое уменьшение полос поглощения $535, 430 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах и исчезновение полосы 3620 см^{-1} , характерной для монтмориллонита [9].

Термоаналитические исследования также подтверждают указанный механизм активации диатомитов. Дериватограммы в целом характерны для гидросиликатов кальция, особенно интенсивен экзотермический эффект превращения гидросилката кальция серии $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$ в волластонит при $800-900^\circ$. Экзотермический эффект идентичен и соответствует гидросиликатам кальция, полученным каустификацией щелочно-кремнеземистого раствора известковым моло-

ком. Продукт, полученный нашим способом, по удельной поверхности ($\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$) значительно превосходит аналогичный продукт, полученный путем каустификации ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$). С увеличением соотношения C/S увеличивается интенсивность экзотермического эффекта. Увеличиваются также эндотермические эффекты при 80 и 170° , обусловленные удалением адсорбционной воды из пор гидросиликатов кальция и межслового пространства.

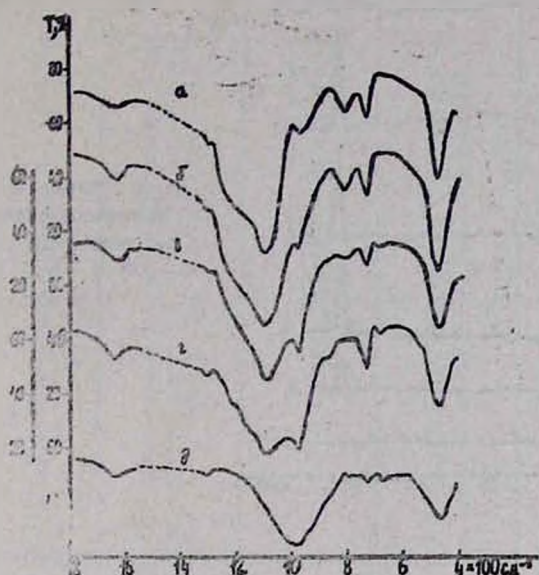


Рис. 2. ИК спектры исходного (а) и модифицированных диатомитов Цюйнарского месторождения с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, б—0,1; в—0,3; г—0,5; д—1,25.

На термограммах всех образцов наблюдаются также два эндотермических эффекта: первый—при $670\text{--}700^\circ$, связанный с дегидроксилизацией гидросиликата кальция, удалением мостиковых групп, температура которого с увеличением соотношения CaO/SiO_2 растет (рис. 3); второй—при $800\text{--}860^\circ$, обусловленный разложением карбоната кальция, всегда присутствующего в синтетических гидросиликатах кальция [7]. Этот эндотермический эффект декарбонизации всегда переходит в экзотермический эффект превращения гидросиликата кальция C—S—H (I) в волластонит. Количество выделившегося CO_2 невелико и поэтому потери при прокаливании в химическом анализе модифицированных продуктов можно отнести к удалению из образцов OH- групп, количество которых с увеличением соотношения C/S растет и хорошо согласуется с данными химического анализа (табл. 1).

Изменения в структуре модифицированных продуктов в зависимости от соотношения C/S и времени активации отражаются на некоторых физических показателях продуктов. Так, например, удельная масса модифицированного диатомита растет с увеличением соотношения C/S до 0,8, а в дальнейшем несколько уменьшается. Аналогичным



образом изменяется также насыпная масса модифицированного диатомита (табл. 2). Однако, если удельная масса модифицированных продуктов всегда выше удельной массы исходного диатомита, то насыпная масса вначале до соотношения $C/S=0,2$ несколько снижается и после $C/S=0,4$ становится выше исходного диатомита.

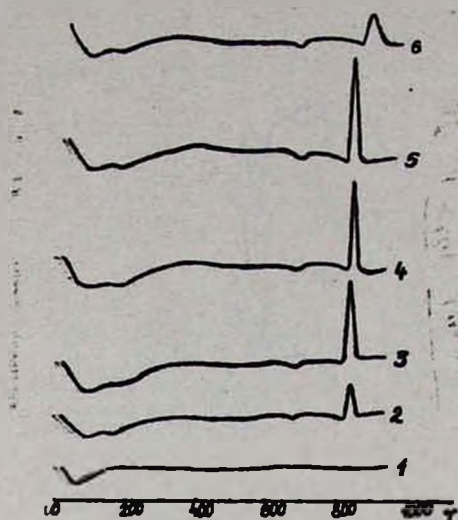


Рис. 3. Кривые ДТА исходного (1) и модифицированных диатомитов с соотношением $CaO:SiO_2$, 2—0,2; 3—0,4; 4—0,6; 5—0,8; 6—1,25 ($t = 95^\circ$; $\tau = 6$ ч).

Различен также характер изменения этих величин с варьированием времени модифицирования. Если удельная масса с увеличением времени растет для всех соотношений C/S , что, возможно, связано с совершенствованием структуры полученного гидросиликата кальция, то насыпная масса, наоборот, уменьшается. Характер изменения пористости с изменением соотношения C/S и времени активации аналогичен изменению удельной массы (табл. 2).

Для оценки сорбционной способности модифицированных диатомитов были измерены их удельные поверхности по азоту. Как видно из данных табл. 2, модифицирование диатомита известковым молоком приводит к резкому увеличению удельной поверхности. Удельная поверхность от 19 для исходного диатомита достигает значения $257 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца с $C/S=0,4$ после 4-часовой активации, т. е. возрастает в 13,5 раза. Даже при соотношении $C/S=0,1$ наблюдается более чем 5-кратное увеличение удельной поверхности. Увеличение времени активации диатомита по-разному влияет на рост удельной поверхности готового продукта (табл. 2). Для соотношения $C/S=0,1$ увеличение экспозиции практически не влияет на величину удельной поверхности. Увеличение соотношения C/S до 0,4 приводит к росту удельной поверхности диатомита, причем с увеличением экспозиции удельная поверхность вначале растет, достигая максимального значения после 4-часовой активации, а затем уменьшается после 6 ч активации приблизительно становится равной удельной поверхности образца, подвергнутого известковой активации в течение 1 ч.

Таблица 2

Некоторые показатели модифицированных диатомитов в зависимости от соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ и продолжительности процесса активации

Молярное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$	Продолж. процесса, ч	Насыпная масса, г/см^3	Удельная масса, г/см^3	Пористость, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Исходный диатомит	—	0,14	1,62	91,4	19
0,1	2	0,128	1,67	92,3	99
	4	0,121	1,73	93,1	104
	6	0,120	1,85	93,5	104
0,2	2	0,131	1,69	92,3	172
	4	0,126	1,77	92,3	191
	6	0,125	1,89	93,4	157
0,4	2	0,167	1,70	91,2	229
	4	0,157	1,79	91,2	257
	6	0,154	1,90	91,9	217
0,5	2	0,176	1,71	89,7	182
	4	0,171	1,80	90,5	237
	6	0,167	1,90	91,2	164
0,6	2	0,186	1,72	89,2	126
	4	0,178	1,81	90,1	160
	6	0,176	1,92	90,8	152
0,8	2	0,2	1,73	88,4	61
	4	0,2	1,81	89,4	91
	6	0,19	1,91	90,2	102
1,0	2	0,194	1,72	88,7	84
	4	0,192	1,81	89,4	97
	6	0,187	1,91	90,2	140
1,25	2	0,187	1,71	89,1	115
	4	0,185	1,82	89,8	143
	6	0,181	1,90	90,5	146
1,35	2	0,185	1,71	89,2	111
	4	0,182	1,80	89,9	140
	6	0,180	1,88	90,4	159

Таблица 3

Адсорбционно-структурные характеристики модифицированного цовинарского диатомита ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,4$, $t = 95^\circ$, $\tau = 6$ ч)

Наименование адсорбента	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор при $P/S = 0,95$, $\text{см}^3/\text{г}$		Время фильтрации уайт-спирита через слой адсорбента, с	Светопропускание уайт-спирита* после обработки адсорбентом, %
		по воде	по бензолу		
Модифицированный цовинарский д-т	257	0,717	0,702	2,5	68
Специаль-2	40	—	—	2,4	45

* Светопропускание исходного уайт-спирита 35%.

Для выяснения температурного предела устойчивости модифицированного диатомита и оптимальных параметров его термоактивации было исследовано влияние температуры термообработки на удельную поверхность модифицированных диатомитов. Модифицированный диатомит при термообработке до 550—650° практически не меняет свою удельную поверхность независимо от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$. При 750° снижения удельной поверхности модифицированных диатомитов значительные, а при 800° удельные поверхности доходят до 15—20 м²/г в связи с образованием волластонита.

С целью получения дополнительных данных, характеризующих адсорбенты, были получены изотермы паров воды и бензола и на их основе рассчитаны параметры пористой структуры исследованных адсорбентов. Общий объем пор достигает максимального значения от 0,121 до 0,717 см³/г при $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,4$.

В табл. 3 приведены данные для оценки сорбционной, фильтрационной способности модифицированного цовинарского диатомита. Для сравнения здесь же приведены соответствующие данные для известного чешского порошка «Специаль-2». Как видно из таблицы, полученный продукт по скорости фильтрации не уступает «Специаль-2», а по адсорбционной способности значительно превосходит его.

Таким образом, проведенное исследование позволило изучить особенности модифицирования наиболее чистого диатомита Цовинарского месторождения в отличие от низкокачественных диатомитов и определить оптимальные соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и время известковой активации диатомита при 95°. Это позволяет увеличить удельную поверхность диатомитов по сравнению с исходным в 13 раз (от 19 до 257 м²/г) с доведением общего объема пор от 0,121 до 0,717 см³/г.

ՅՈՎԻՆԱՐԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ

Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Է. Ք. ԱՆԱՔՉՅԱՆ,
Ա. Հ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Ե. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Լ. Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ռենտգենոգրաֆիկ, իկ սպեկտրոսկոպիկ, թերմոանալիտիկ և այլ ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով ուսումնասիրվել է Մովինարի հանքավայրի մաքուր դիատոմիտի մոդիֆիկացման առանձնահատկությունը ի տարբերություն ցածրորակ հանքավայրերի (Որոտանի և այլն)։ Հետադրությամբ է Յովինարի հանքավայրի դիատոմիտի կրային մոդիֆիկացման պրոցեսը, որը հնարավորություն է տալիս ստանալ ադսորբենտ որոշակի սորբցիոն հատկություններով։ Ցույց է տրվել, որ մոդիֆիկացիան հնարավորություն է տալիս դիատոմիտի տեսակարար մակերեսը 19-ից բարձրացնել մինչև 257մ²/գ, ծավառի-նների տեսակարար ծավալը՝ 0,121-ից մինչև 0,717սմ³/գ։

Ուսումնասիրվել է մոդիֆիկացված դիատոմիտի պրակտիկ կիրառության նպատակահարմարությունը հագուստների քիմիական մաքրման օրինակով։

MODIFICATION OF DIATOMITES FROM TSOVINAR DEPOSIT

H. G. MANUKIAN, G. G. MARTIROSIAN, **E. B. HOVSEPIAN**

E. Ch. ANAKCHIAN, A. H. MIKAEKIAN, E. S. STEPANIAN and K. A. KOSTANIAN

The modification peculiarities of the pure Tsovinar deposit diatomite in comparison with the low quality of one of the Vorotan and other deposits have been studied by X-ray, IR spectroscopic, thermoanalytic and other physico-chemical methods.

The lime modification process of the diatomites from Tsovinar deposit has been investigated, which makes possible to obtain an adsorbent with definite sorption properties. It has been shown that this modification leads to increasing of the specific surface of diatomite from 19 to 257 m^2/g and the specific volume of pores from 0,121 to 0,717 cm^3/g .

The expediency of practical use of the modified diatomite on the example of chemical cleaning of clothes has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авакян Т. А.—Диаомиты Сисианского месторождения АрмССР. Ереван, АНАрмССР, 1974.
2. Кремнистые породы СССР/под ред. У. Г. Дистанова. Казань, Татарское книжное изд-во, 1976.
3. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Микаелян А. Г.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 356.
4. Авт. свид. 1060567 (1983), СССР/Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Казинян А. А., Набян Э. М.—Бюлл. изобр., 1983, № 46.
5. Дмитриев П. П.—Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975.
6. Авт. свид. 947044 (1980), СССР/Мдивнишвили О. М., Уридия П. Я., Тивадзе А. А.—Бюлл. изобр., 1982, № 28.
7. Балян К. А., Арутюнян А. М., Бабян С. Г.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1001.
8. Лазарев А. Н.—Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Недра, 1968.
9. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Зулумян Н. О.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 93.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 133—138 (1993 г.)

УДК 553:66.046

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОЛОМИТА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ ИЛИ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

К. Г. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 21 VII 1993

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения CaO/MgO и Ж:Т на процесс синтеза продукта и установлены его оптимальные па-

раметры. Полученный продукт тонкодисперсный, содержит CaCO_3 и аморфный $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Намечены пути применения его в качестве активированного наполнителя в составах силикатных красок взамен оксида цинка.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 4.

Цель настоящей работы—установить оптимальные условия синтеза смеси гидроксида магния и карбоната кальция при взаимодействии доломита с гидроксидом кальция или обожженным доломитом, минуя дорогостоящий процесс—карбонизацию доломитового молока [1].

Результаты исследования представляют интерес для объяснения механизма процесса твердения при получении волластонита по методу [2], а также строительных материалов на основе карбонатного сырья [1, 2].

Экспериментальная часть

Для синтеза продукта применяли известь (концентрация известкового молока 180—200 г/л) и доломит химсостава: масс. %— $\text{CaO}_{\text{общ}}$ —31,0; $\text{MgO}_{\text{общ}}$ —15,8; SiO_2 —1,9; Fe_2O_3 —1,22; Al_2O_3 —0,51; п.п.п.—47,95. Доломит измельчали в шаровой мельнице и просеивали. Осадок на сите № 005 составил 3—5%, плотность доломита—2,9160 г/см³, насыпная масса—1,08 г/см³.

Продукты синтезировались в автоклавах емкостью 0,5 и 25 л, снабженных мешалкой (240 об/мин), с электрическим нагревом.

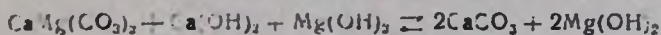
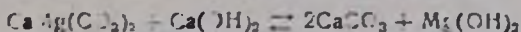
Опыты проводились по следующей методике: смесь из 40 г необожженного доломита, 135,3 мл известкового молока и 100 мл H_2O интенсивно перемешивалась, после чего ее переносили в 0,5 л автоклав. При работе же с обожженным доломитом смесь состояла из 40 г необожженного доломита, 10,06 г обожженного доломита и 100 мл H_2O . Реакционную смесь выдерживали при 130° в течение 30 мин.

При работе с 25 л автоклавом при включенной мешалке в автоклав переносили пульпу, состоящую из необожженного доломита—4 кг, воды—14 л и 3,3 л известкового молока, а в опытах с обожженным доломитом реакционная пульпа состояла из 4 кг необожженного доломита, 17 л воды и 1,34 кг обожженного доломита. Смесь выдерживали в автоклаве при 130° и τ —30 мин. Пульпы, полученные автоклавной обработкой, фильтровали под вакуумом, осадок высушивали до постоянного веса при 105°. Ход реакции контролировался по содержанию свободного оксида кальция в продукте этилглицератным методом [3].

При соотношении $\text{CaO}/\text{MgO}=1:1$ и $t=160^\circ$ осадок содержал 3,6 масс. % $\text{CaO}_{\text{н}}$, т. е. реакция протекала на 83,4%, а при $\text{CaO}/\text{MgO}=0,8$ и $t=130^\circ$ происходил 100% переход гидроксида кальция в карбонат. Поэтому в дальнейшем все опыты проводили при этом соотношении.

Обсуждение результатов

При синтезе продукта представляют интерес обменные реакции между доломитом и гидроксидом кальция или обожженным доломитом согласно уравнениям:



Используя значения свободных энергий образования конечных продуктов и исходных веществ [4] для взаимодействия доломита с гидроксидом кальция, рассчитано значение ΔG° реакции, равное $-979,6$ кДж/моль, что подтверждает возможность осуществления данного процесса.

Для установления оптимальных параметров процесса было изучено влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения CaO/MgO и Ж:Т на процесс синтеза. Результаты исследований приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением температуры в интервале от 50 до 160° резко возрастает интенсивность процесса и уже через 30 мин при 130° происходит полное превращение гидроксида кальция в карбонат.

Влияние Ж:Т изучалось в пределах 4:1, 2:1 и 1:1. Уменьшение жидкой фазы до 1:1 практически не влияет на ход процесса. Снижение количества жидкой фазы приводит к резкому увеличению производительности установки и снижению энергетических затрат. Поэтому количество жидкой фазы подбиралось исходя из технологических соображений: подвижность пульпы, возможность подачи насосами и т. д.

Обобщая табличные данные для синтеза продукта оптимальными параметрами следует считать: $t=130^\circ$, $\tau=30$ мин, $\text{CaO/MgO}=0,8$, Ж:Т=2:1.

Полученные продукты подвергнуты термическому, рентгенофазовому и микроскопическому анализам.

Результаты ДТА приведены на рисунке. Эндотермические эффекты на кривых 1, 2, 3 соответствуют потерям гидроксидной воды, гидроксида магния (430 , 430 и 415°) и кальция— 450° (кр. 1), эндоэффекты при 799 и 920° (кр. 1), 780 и 900° (кр. 2), 750 и 870° —удалению CO_2 .

При уменьшении соотношения CaO/MgO от единицы до $0,8$ исчезает эндоэффект, характерный для гидроксида кальция (кр. 1 и 2), что согласуется с данными, приведенными в табл. 1. Использование обожженного доломита взамен известкового молока приводит к увеличению содержания $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в продукте (табл. 2), что сопровождается перемещением потери гидроксидной воды гидроксида магния от 430 на 415° , удаление же CO_2 происходит при температуре 750 и 870° , т. е. ДТА (кр. 3) приближается к чистому гидроксиду магния [1].

Микроскопический анализ образцов исходного доломита и продуктов показал, что последние содержат тонкодисперсные кристаллы и аморфную фазу—гидроксид магния, состоящий из мелких частиц

и агрегатов, величина которых колеблется от 5 до 6 мк. Количество аморфной фазы увеличивается при использовании взамен обожженного известняка обожженного доломита.

Таблица 1

Влияние параметров опыта на процесс синтеза

CaO/MgO	CaO _{св.} масс. %	Темпера- тура синтеза, °C	Продолжи- тельность опыта, мин	Ж : Т	Насыпная масса, г/см ³
---------	-------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	-------	---

Влияние соотношения CaO/MgO

1:1	3,60	160		4:1	0,63
0,8:1	нет	160		4:1	0,75
0,8:1	нет	160		4:1	0,75

Влияние температуры

0,8:1	4,92	90	180	4:1	0,76
	5,05	100	30		0,76
	нет	100	120		
	4,5	110	30		0,79
	нет	110	60		0,74
	нет	130	30		0,74
	нет	160	180		0,75
	6,01	50	120	2:1	0,8
	6,30	60	120		0,8
	нет	130	30		0,7
	нет	130	30	1:1	0,7

Влияние Ж : Т

0,8:1	нет	130		4:1	0,74
	нет			2:1	0,70
	нет			1:1	0,72

Влияние продолжительности опыта

0,8:1	8,3	130	5	4:1	0,80
	нет		15		0,81
	нет		30		0,75

Примечание: В первом случае для калустификации использовали обожженный доломит, во втором — известковое молоко.

Таблица 2

Химический состав синтезированных продуктов

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	нер. ост.	п. п. п.
32,90	23,10	1,03	0,51	1,10	40,30
35,75	16,55	1,13	1,02	4,00	40,15

Рентгенофазовые анализы продуктов, содержащих 16,55 и 23,00 масс. % MgO, идентичны, что объясняется аморфной структурой образующегося гидроксида магния. На рентгенограммах имеются ха-

ракетные линии карбоната кальция d/n —1,87548 (1,87330), доломита d/n —2,89; 2,19; 1,79, а также слабые линии гидроксида магния d/n —2,3679; 1,80385; 1,57278; 1,31152. Данные рентгенофазового анализа подтверждают данные ДТА и химического анализа.

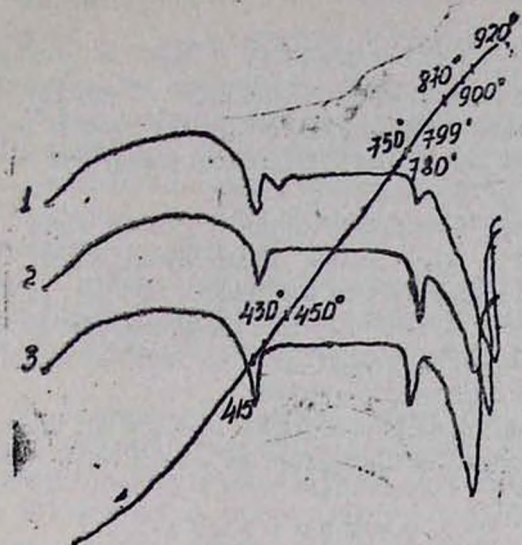


Рис. Дериватограммы продуктов, полученных в опытах 1—3 (табл. 1).

Тонкодисперсность продукта (5—6 мк), минералогический состав с содержанием в основном гидроксида магния и карбоната кальция аналогичны основному карбонату магния, что позволяет рекомендовать полученные продукты в качестве наполнителя-усилителя для резины, а также для малярных работ.

Испытания полученного продукта в составах силикатных красок на Ереванском заводе «Лаки и краски» показали, что его можно применять в качестве активного наполнителя взамен оксида цинка.

ՀԻՊՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ ԴՈԼՈՄԻՏԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՊՐՈԹԵՐԻԿԻ ԿԱՄ ԹՐՇՎԱԾ ԴՈԼՈՄԻՏԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջերմաստիճանի, փորձի տևողության, մոլայր հարաբերության և պ/հ ազդեցությունը սինթեզման պրոցեսի վրա: Որոշակիացվել են սինթեզման պրոցեսի պայմանները, այն է՝ ջերմաստիճանը՝ 130°, փորձի տևողությունը 30 րոպե, $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.8$: Ուսումնասիրված մարզում հ/պ կազմել է 4:1-ից մինչև 1:1, որը չի անդրադառնում պրոցեսի կինետիկայի վրա:

Ստացված վերջանյութը մանրահատիկ է, պարունակում է CaCO_3 և ամորֆ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ինչպես նաև ունակցիայի մեջ շմպած դոլոմիտի քիչ քանակություններ:

Հաստատված է, որ այն կարելի է օգտագործել ցինկի օքսիդի փոխարեն
սինթետիկ ներկերի մեջ, որպես ակտիվացրած լցանյութ:

INTERACTION OF DOLOMITE WITH CALCIUM HYDROXIDE OR BURNT DOLOMITE UNDER THE HYDROTHERMAL CONDITIONS

K. G. GRIGORIAN, O. V. GRIGORIAN and G. H. GRIGORIAN

The influence of temperature, duration of process, molar ratio of CaO/MgO as well as $W:S$ correlation on the process for the synthesis of product has been studied and its optimal parameters have been established.

The temperature is 130° , duration of the process is 30 min, the molar of Ca/MgO is equal to 0.8. It has been shown that the $W:S$ correlation doesn't influence on the kinetic of the process within the investigation limits of $W:S$. The fine dispersed product which contains both CaCO_3 and amorphous $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as well as a small quantity of unreacted dolomite has been produced.

It has been established that it can be used in the compositions of the silica paints instead of zinc oxide as an activated filler.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вайлау А. Я.—Магнезиальные вяжущие вещества. Рига, Знание, 1971, с. 331.
2. Авт. свид. 1662929 (1991), СССР/К. Г. Григорян, О. В. Григорян—Бюлл. изобр., 1991, № 26.
3. Бутт Ю. М., Тимашев В. В.—Практикум по технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
4. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.—Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, с. 112.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 138—143 (1993 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.59+547.869

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА (III) С ПРИМЕНЕНИЕМ ОСНОВНОГО КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1993

Исследовано взаимодействие хлораурата с тионином. Образующееся соединение экстрагируется дихлорэтаном при кислотности водной фазы от pH 1,0 до 0,5 моль/л по соляной кислоте. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon_{588}^{1\%1\text{см}}$

6,3.104. Мольное соотношение между хлораурат-анионом и катионом тионина составляет 1:1.

Изучена избирательность экстракции золота по отношению к ряду элементов. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота в катализаторах.

Рис. 3, библи. ссылок 3.

До настоящего времени в литературе описано небольшое число окрашенных комплексных соединений золота с органическими лигандами, которые использовались бы для его спектрофотометрического определения. По-видимому, этим объясняется то обстоятельство, что для определения микрограммовых количеств золота стали применяться экстракционно-абсорбциометрические методы с использованием основных красителей различных классов.

Для получения полной информации о свойствах, а также для прогнозирования пригодности реагента весьма перспективным является сочетание сведений о внутренней структуре красителя с экспериментальными данными.

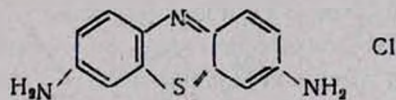
Для решения поставленной задачи нами был изучен основной краситель тионин, который является представителем тиазинового ряда.

Ранее в работах сотрудников кафедры аналитической химии ЕГУ и лаборатории аналитической химии редких элементов ИОНХ АН Армении [1—3] из основных красителей тиазинового ряда для определения микрограммовых количеств золота были применены диметилтионин или Азур I, триметилтионин или Азур II и тетраметилтионин или метиленовый голубой в хлористоводородной и бромистоводородной средах.

Тионин для этой цели используется впервые.

Исходя из вышесказанного мы применили данный краситель преднамеренно, с тем, чтобы ответить на некоторые вопросы, представляющие интерес, а также попытаться дать обоснование для целенаправленного поиска наиболее высокочувствительных и селективных реагентов при экстракционно-абсорбциометрическом определении золота (III).

Краситель тиазинового ряда тионин имеет следующую формулу:



Нами установлено, что хлораурат-анион образует с тионином соединение, экстрагирующееся различными органическими растворителями и их бинарными смесями. Наиболее пригодным экстрагентом оказался дихлорэтан, обеспечивающий максимальный полезный аналитический сигнал при минимальном фоновом сигнале.

Спектры поглощения дихлорэтановых экстрактов хлораурата тионина, «холостых» экстрактов, а также водного раствора тионина представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, максимальное поглощение для всех случаев наблюдается при длине волны 588 мμ (спектры сняты на спектрофотометре «СФ-16»).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы в широком интервале кислотности от рН 4,0 до 5,0 моль/л по соляной кислоте. Как видно из рис. 2, максимальное и постоянное значение оптической плотности наблюдается в интервале от рН 1,0 до 0,5 моль/л по соляной кислоте.

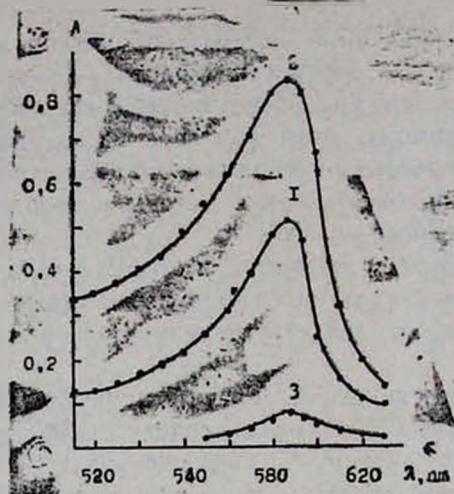


Рис. 1. Спектры светопоглощения экстракта хлораурата тионина (1), холостого экстракта (3) и водного раствора тионина (2).

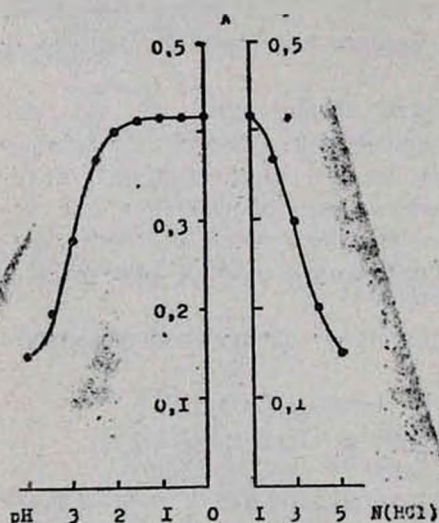


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов тионина от кислотности водной фазы: $C_{Au} = 7,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{тион.} = 1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

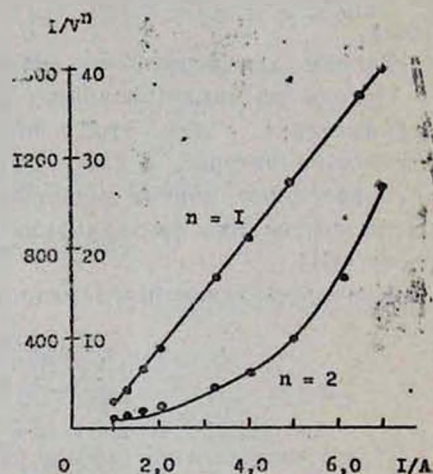


Рис. 3. Определение молярного соотношения между хлораурат-анионом и катионом тионина в ионном ассоциате методом Асмуса.

При всех значениях кислотности максимум на кривых светопоглощения органических экстрактов наблюдается при длине волны

588 нм, что совпадает с максимумом светопоглощения самого красителя в водной фазе и «холостого» экстракта. Это косвенно свидетельствует о том, что экстрагируется одна и та же форма во всем исследованном интервале кислотности.

Была изучена также зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата от концентрации красителя. Максимальные и постоянные значения оптической плотности обеспечиваются при концентрации тионина $(1,5-2,3) \cdot 10^{-4}$ моль/л в конечном объеме водной фазы. Образовавшийся трехкомпонентный комплекс (ионный ассоциат) переходит из водной фазы в органическую при 1-кратной экстракции в течение 1—2 мин. Степень извлечения составляет 90,6%.

Оптическая плотность дихлорэтановых экстрактов хлораурата тионина, полученных в оптимальных условиях, остается неизменной в течение полутора суток.

Диапазон определяемых содержаний золота 0,7—25,3 мкг в 10 мл.

Исходя из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, которое оказалось равным $\varepsilon_{588} = 6,3 \cdot 10^4$. Значение предела обнаружения $C_{\text{мин}}$ (0,95), рассчитанное по 3s-критерию, равно 0,03 мкг/мл.

Молярное соотношение между хлораурат-анионом и катионом тионина в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:1 (рис. 3).

В найденных оптимальных условиях изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции золота тионином. Определению 15,4 мкг золота в 10 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества магния, кальция, цинка, никеля, алюминия, кобальта, меди(II), силикат-ионов. Определению мешают соизмеримые количества таллия (III), сурьмы (V), платины (IV).

На основании полученных данных была разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота в катализаторах. При этом в стандартном образце катализатора с паспортным содержанием золота 0,25% было найдено $(0,247 \pm 0,005)\%$.

Описание методики

Навеску тонкоизмельченного образца катализатора массой около 0,1—0,2 г (взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г) переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 5—8 мл дистиллированной воды, добавляют 10—15 мл конц. соляной кислоты и 3—5 мл конц. азотной кислоты. Затем накрывают воронкой и нагревают на водяной бане. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают до влажных солей. Эту операцию повторяют 2—3 раза.

Добавляют 10—15 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты и нагревают до растворения осадка влажных солей, после чего упаривают на водяной бане для денитрации, повторяя операцию еще 3—4 раза.

Раствор после денитрации отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 0,1 моль/л раствором соляной кислоты. Для определения золота аликвотную часть полученного раствора (1,0—2,0 мл) переносят в делительную воронку, прибавляют 1,0 мл 0,05% раствора тионина, создают оптимальную кислотность, доводя до объема 10 мл 0,1 моль/л раствором соляной кислоты и встряхивают в течение 2 мин с 10 мл дихлорэтана. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органических экстрактов на спектрофотометре при длине волны 588 нм. Содержание золота в исследуемом образце катализатора рассчитывают по градуировочному графику или по методу добавок.

Основной краситель тионин оказался, таким образом, реакционноспособным по отношению к хлораурат-аниону. В основе взаимодействия лежит реакция образования солеобразного соединения, известного под названием «ионный ассоциат». Последнее подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителя практически идентичны спектрам поглощения экстрактов образующегося соединения, причем длины волн максимального поглощения продукта реакции и самого красителя совпадают (рис. 1).

Как видно из рис. 2, для тионина наблюдается широкий интервал оптимальной кислотности при извлечении ионного ассоциата в органическую фазу. Одновременно можно заключить, что тионин в заметно меньшей степени подвергается протонизации, и в образовании ионного ассоциата принимает участие однопротонированная форма тионина во всем интервале кислотности. И опять же во всем интервале кислотности состав получающегося ионного ассоциата выражается стехиометрическим соотношением катиона тионина к аниону хлораурата, равным 1:1.

Ранее для определения микрограммовых количеств золота (III) были использованы и другие представители тиазинового ряда [1—3]. Эти красители отличаются друг от друга числом метильных радикалов в аминогруппах. Это метиленовый голубой (тетраметилтионин), Азур II (триметилтионин) и Азур Г (диметилтионин).

Чувствительность соответствующих экстракционно-фотометрических методик определения золота характеризуется следующими значениями молярных коэффициентов поглощения: $1,2 \cdot 10^5$ для метиленового голубого, $1,1 \cdot 10^5$ для Азура II, $6,8 \cdot 10^4$ для Азура I и $6,3 \cdot 10^4$ для тионина.

Интенсивности окраски красителей и образованных их катионами ионных ассоциатов закономерно увеличиваются с увеличением числа метильных радикалов в аминогруппах. Вместе с тем, однако, сужается интервал оптимальной кислотности при экстракции и уменьшается диапазон определяемых концентраций золота.

По-видимому, это объясняется тем, что с введением гидрофобных метильных радикалов в аминогруппы молекулы тионина уменьшается гидрофильность молекул красителей и образованных ионных ассоциатов, что облегчает экстракцию.

Увеличение интенсивности окраски с введением электронодонорных метильных радикалов в аминогруппы, скорее всего, увеличивает силу осциллятора в системе сопряженных связей молекулы красителя.

Таким образом, зная структуру реагента в ряду подобных красителей (в данном случае—тиазиновых), можно с определенной степенью достоверности прогнозировать метрологические характеристики экстракционно-фотометрических методик определения микроколичеств благородных металлов, в частности, золота с использованием указанных красителей.

ՈՍԿՈՒ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ ԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ն. Օ. ԳՅՈՎԱԶՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է քլորաուրատի փոխազդեցությունը թիոնինի հետ: Գոյացող միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթանով pH 1,0—0,5 մոլ/լ ըստ աղաթթվի չրային ֆազի թթվության պայմաններում: Լուսակլանման թվացող մոլյար գործակիցը կազմում է $6,3 \cdot 10^4$: Քլորաուրատ-անիոնի և թիոնինի կատիոնի միջև մոլային հարաբերությունը 1 : 1 է:

Ուսումնասիրվել է նաև ոսկու լուծահանման ընտրողականությունը ջրի շարք տարրերի հանդեպ: Մշակվել է կատալիզատորներն երում ոսկու էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրիկ որոշման եղանակ:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF GOLD (III) MICROGRAM AMOUNTS USING BASIC DYE THIONIN

N. O. GYOVCHIAN and H. G. KHACHATRIAN

The interaction between chloraurate and thionin has been investigated. The generated compound is extracted by dichloroethane at aqueous phase acidity from pH 1,0 to 0,5 mol/l by hydrochloric acid. Seemingly molar coefficient of extinction $C_{\text{max}} = 6,3 \cdot 10^4$. Molar ratio of chloroborate anion and cation of thionin is equal to 1 : 1.

The selectivity of gold(III) extraction in the presence of varlocus elements has been studied. A technique for extraction-absorptiometric determination of gold in catalysts has been elaborated

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1968, т. 11, № 10, с. 829.
2. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1969, т. 12, № 4, с. 308.
3. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1970, т. 13, № 4, с. 338.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
ДИАТОМИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. А. САРКЕЗИАН, М. Е. ЗУРНАЧЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1993

Изучено влияние солянокислотной обработки диатомита на его сорбционные свойства по отношению к ионам редких элементов. Показано, что такая обработка приводит к некоторому изменению поверхностных параметров.

Изучено также влияние модификации моноэтаноламином, диэтиламином, триэтиламином и сульфурилхлоридом поверхностей предварительно обработанных кислотой и необработанных образцов диатомита. Установлено, что обработка поверхности диатомита аминами (основные подвижные фазы) и сульфурилхлоридом (солевые и основные подвижные фазы) приводит к изменению R_f ионов редких элементов, что дает возможность регулировать разделение смесей перренат-, молибдат-, ванадат- и вольфрамат-ионов.

Рис. 2, табл. 7, библиограф. ссылки 5.

Среди кремнеземсодержащих пород, используемых в хроматографическом анализе, особое место занимает диатомит, запасы которого в Армении практически неисчерпаемы [1]. Для получения эффективных сорбентов большое значение имеет изменение химической природы поверхностного слоя путем проведения химических реакций, в частности, с хлор- и аминокислотсодержащими соединениями [2—4].

Целью настоящей работы является изучение влияния химической модификации поверхности диатомита на его сорбционные свойства при использовании в качестве сорбента для ТСХ ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама.

Экспериментальная часть

Из диатомитов Республики Армения был выбран диатомит Джра-дзорского месторождения, а в качестве модификаторов использовали синильную кислоту, моноэтаноламин, диэтиламин, триэтиламин и сульфурилхлорид. Химическая модификация проводилась в специальных камерах в условиях вакуумной и термической обработки. Образцы предварительно обрабатывали при 100° и вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Торр в течение 2 ч, после чего на поверхности диатомита адсорбировали очищенный модификатор при $P/P_0 = 0,1$. Десорбцию модификатора проводили при 20° в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Торр в течение получаса. Исследование поверхностных параметров проводили на весах Мак-Бенна. Удельные характеристики образцов измеряли в процессе адсорбции бензола. Обработка данных проводилась с использованием ЭВМ «Электроника ДЗ-28». Активация поверхности диатомита соляной кислотой осуществлялась обработкой образцов раствором кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при нагревании и перемешивании.

Обсуждение результатов

Сложная химическая структура диатомита обусловлена тем, что наряду с аморфным кремнеземом он содержит также основные оксиды некоторых металлов и оксид алюминия. Обработка поверхности диатомита соляной кислотой способствует удалению основных оксидов и части оксида алюминия, вследствие чего она становится более однородной и развитой, а отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается. Для сравнения были испытаны также не обработанные соляной кислотой образцы (контроль) в тех же экспериментальных условиях.

Были сняты изотермы адсорбции по парам бензола, на основе которых по специальной программе с помощью ЭВМ были определены удельные поверхности по БЭТ и рассчитаны параметры пористой структуры диатомитов.

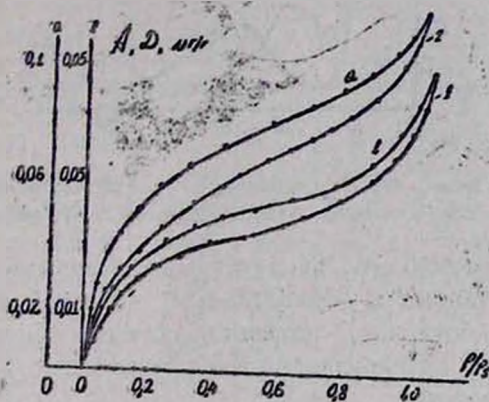


Рис. 1. Изотермы адсорбции (А) и десорбции (Д) на диатомитах: 1 — необработанный образец, 2 — обработанный соляной кислотой образец.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции паров бензола на исходном и обработанном соляной кислотой образцах диатомита. Они одинаковы по форме и на них наблюдается явление гистерезиса. Удельные поверхности невелики и равны соответственно 19,58 для не обработанного и 24,18 $\text{м}^2/\text{г}$ для обработанного соляной кислотой образцов. При кислотной обработке увеличивается емкость монослоя от 15,6 до 19,3 $\text{мг}/\text{г}$. Расчеты размеров пор из десорбционных данных (рис. 2) показывают, что при обработке соляной кислотой увеличивается и средний объем пор от 0,25 до 0,42 $\text{см}^3/\text{г}$. Это объясняется тем, что при кислотной обработке минералы диспергируются и образуются мезопоры между вновь образованными контактирующими частицами. Можно предположить, что кислотная обработка, изменяющая поверхностные параметры, может привести также к изменению сорбционных свойств диатомита. Поэтому дальнейшие исследования проводили преимущественно на обработанных образцах, а для сравнения приводятся лишь некоторые данные для необработанных образцов.

Известно, что при ТСХ на подвижность ионов сильно влияет состав подвижной фазы, поэтому нами было исследовано влияние природы и концентрации оснований (гидроксида натрия и гидроксида аммония) на разделение ионов и форму их пятен на хроматограммах (табл. 1). Из таблицы видно, что состав щелочных подвижных фаз не влияет на величину R_f перренат-ионов, которые не поглощаются на диатомите.

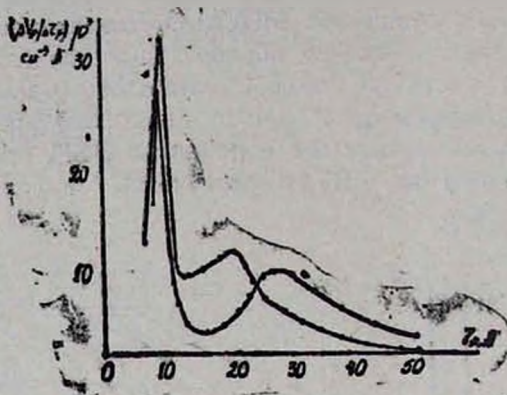


Рис. 2. Распределение пер по размерам: 1 — необработанный диатомит, 2 — обработанный соляной кислотой диатомит.

Величины R_f молибдат-, ванадат- и вольфрамат-ионов, полученные на не обработанных и обработанных кислотой образцах, различаются. На необработанных образцах значения R_f несколько выше, однако колебания в воспроизводимости существенно больше, чем для обработанных образцов.

Таблица 1
Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от концентрации ПФ (NaOH) на не обработанном и обработанном соляной кислотой диатомите

C_{NaOH} , моль/л	Значения R_f							
	Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (V)	
	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.
0,001	0,95	0,93	0,05	0,95	0,81	0,90	0,95	0,95
0,010	0,93	0,90	0,04	0,90	0,77	0,76	0,90	0,86
0,050	0,93	0,89	0,95	0,90	0,81	0,74	0,94	0,84
0,1	0,95	0,88	0,93	0,88	0,73	0,73	0,85	0,80
0,5	0,94	0,91	0,93	0,88	0,74	0,72	0,85	0,75
1,0	0,93	0,90	0,93	0,86	0,75	0,73	0,83	0,74
3,0	0,93	0,91	0,96	0,83	0,79	0,72	0,85	0,73

Диатомит в щелочной среде обладает, в основном, катионообменными свойствами, поэтому перренат-, молибдат-, ванадат- и вольфра-

мат-ионы не поглощаются и характеризуются высокими значениями R_f . При повышении концентрации щелочи наблюдается увеличение затрудняющего действия гидроксильных ионов на миграцию, что приводит к некоторому уменьшению значений R_f .

Для уменьшения ионообменного характера процесса и увеличения вклада сорбционного механизма в качестве подвижной фазы были взяты смеси 3,0 моль/л растворов гидроксида натрия с этанолом в различных объемных соотношениях (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ (смеси 3М NaOH—C₂H₅OH) на не обработанном и обработанном соляной кислотой диатомите

Объемное соотношение 3М NaOH C ₂ H ₅ OH	Значения R_f							
	Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.
10:0	0,93	0,92	0,96	0,93	0,79	0,90	0,90	0,83
9:1	0,92	0,92	0,90	0,90	0,80	0,80	0,91	0,86
7,5:2,5	0,91	0,91	0,86	0,90	0,76	0,79	0,90	0,80
6,5:3,5	0,92	0,90	0,83	0,83	0,73	0,62	0,88	0,73
5:5	0,92	0,85	0,80	0,71	0,70	0,56	0,86	0,61
3,5:6,5	0,91	0,89	0,72	0,63	0,58	0,50	0,73	0,52
2,5:7,5	0,90	0,85	0,60	0,40	0,35	0,45	0,65	0,45
1:9	0,90	0,81	0,20	0,25	0,29	0,10	0,33	0,33
0:10	0,80	0,79	0	0	0	0	0	0

В этих условиях более наглядно отражается роль степени и энергии гидратации ионов, которые и определяют, в основном, подвижность ионов и, следовательно, возможности разделения. Из данных табл. 2 видно, что присутствие этанола уменьшает значения R_f всех четырех исследуемых ионов, причем значения R_f располагаются в ряд: Re—W—Mo—V. Из табл. 2 видно также, что на обработанном соляной кислотой диатомите зоны разделяемых ионов более компакты. Кроме того, на необработанном диатомите наблюдается образование диффузных вытянутых пятен.

Были испытаны в качестве подвижных фаз растворы гидроксида аммония различной концентрации (табл. 3), а также смеси 10% раствора гидроксида аммония с этанолом в различных объемных соотношениях (табл. 4). Данные указанной таблицы вновь подтверждают способность этанола уменьшать значения R_f ионов. В чистом спирте все изученные ионы, за исключением перренат-ионов, остаются на стартовой линии хроматограмм. Значения R_f ионов располагаются в ряд: Re—Mo—V—W.

Далее с целью получения эффективных сорбентов для ТСХ было изучено влияние модификации поверхностного слоя диатомитов путем обработки веществами, содержащими хлор и аминогруппы.

Таблица 3

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V), W (VI)
от концентрации ПФ (NH_4OH) на обработанном
соляной кислотой диатомите

$C_{\text{NH}_4\text{OH}}, \%$	Значения R_f			
	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
20	0,50	0,90	0,86	0,85
10	0,92	0,95	0,84	0,92
5	0,95	0,95	0,95	0,94
1	0,95	0,95	0,90	0,95
0,1	0,95	0,96	0,96	0,93
0,01	0,93	0,95	0,96	0,93

Таблица 4

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ
(смеси 10% раствора NH_4OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) на не обработанном и обработанном
соляной кислотой диатомите

Объемно- соотношение 10% NH_4OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Значения R_f							
	Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.
10:0	0,92	0,92	0,94	0,95	0,90	0,85	0,94	0,93
9:1	0,91	0,90	0,93	0,92	0,80	0,75	0,92	0,87
7,5:2,5	0,92	0,88	0,90	0,90	0,73	0,61	0,90	0,83
6,5:3,5	0,90	0,87	0,85	0,80	0,70	0,69	0,90	0,70
5:5	0,86	0,87	0,82	0,78	0,54	0,67	0,89	0,57
3,5:6,5	0,80	0,83	0,75	0,70	0,40	0,60	0,80	0,50
2,5:7,5	0,75	0,80	0,65	0,65	0	0,52	0,75	0,43
1:9	0,73	0,78	0,40	0,43	0	0,30	0,50	0,30
0:10	0,80	0,78	0	0	0	0	0	0

В качестве модификаторов были использованы моноэтаноламин, диэтиламин, триэтиламин и сульфурилхлорид, в качестве подвижных фаз—смеси этанола с растворами щелочей в различных объемных соотношениях.

В табл. 5 представлены зависимости R_f изученных ионов от химической модификации для не обработанных соляной кислотой образцов.

Таблица 5

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ и природы модификатора на не обработанных соляной кислотой образцах диатомита

Состав ПФ	Модификатор	Значения R_f							
		Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
		модиф	контр	модиф	контр	модиф	контр	модиф	контр
3M NaOH—C ₂ H ₅ OH (1:9)	моноэтанол-амин	0,95	0,90	0,90	0,20	0,30	0,29	0,10	0,39
10% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:9)		0,9	0,75	0,8	0,65	0,17	0	0,30	0,50
C ₂ H ₅ OH		0,95	0,80	0	0	0	0	0	0
3M NaOH—C ₂ H ₅ OH (1:9)	диэтиламин	0,98	0,90	0,96	0,20	0,32	0,20	0,05	0,40
10% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:9)		0,95	0,85	0,87	0,65	0,30	0	0,30	0,45
C ₂ H ₅ OH		0,90	0,80	0	0	0	0	0	0
3M NaOH—C ₂ H ₅ OH (1:9)	триэтиламин	0,90	0,90	0,85	0,20	0,45	0,29	0	0,39
10% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:9)		0,75	0,85	0,75	0,65	0,45	0	0,32	0,40
C ₂ H ₅ OH		0,92	0,80	0	0	0	0	0	0

При модификации диатомита аминсодержащими соединениями в щелочных подвижных фазах наблюдается увеличение подвижности (уменьшение сорбции) перренат- и молибдат-ионов. Это особенно наглядно для молибдат-ионов, для которых на модифицированном диатомите (подвижная фаза—смесь 1:9 3,0 моль/л раствора гидроксида натрия и этанола) R_f увеличивается от 0,20 до 0,90. В менее щелочной подвижной фазе (смесь 1:3 10% раствора гидроксида аммония и этанола) такой четкой картины не наблюдается, а R_f молибдат-ионов увеличивается лишь от 0,65 до 0,80. Такая же картина для перренат- и молибдат-ионов наблюдается при модификации диатомита диэтиламином и триэтиламином. Из табл. 5 видно, что при использовании основных модификаторов увеличивается сорбция вольфрама-ионов, в то время как сорбция ванадат-ионов уменьшается при переходе от моноэтанолamina к триэтилaмину.

При модификации аминами поверхности диатомита, предварительно обработанной соляной кислотой (табл. 6), наблюдаются лишь незначительные изменения в сравнении с необработанными образцами. В этом случае модификация моноэтанолaмином приводит к различным последствиям для ванадат- и молибдат-ионов, причем эффект прямо обусловлен характером подвижной фазы.

Так, в спиртовых подвижных фазах модификация практически не влияет на миграционную способность указанных ионов. В щелочных

подвижных фазах изменение R_f ионов отчетливо прослеживается при модификации диэтиламиноом и триэтиламиноом. Это обусловлено, по-видимому, основностью аминов. При обработке поверхности диатомита аминами, по всей вероятности, происходит связывание с нею аминогрупп, которые не удаляются при вакуумной и термической десорбции. Моноэтаноламин может хемосорбироваться также за счет гидроксильных групп, при этом аминогруппа остается свободной и поверхность становится более основной, чем в случае использования диэтиламина или триэтиламина, что приводит к более эффективному разделению ионов.

Таблица 6

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ и природы модификатора на обработанных соляной кислотой образцах диатомита

Состав ПФ	Модификатор	Значения R_f							
		Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
		модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.
3М NaOH—C ₂ H ₅ OH (1:9)	моноэтано- ламин	0,86	0,80	0,70	0,25	0,15	0,10	0,30	0,36
10% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:9)		0,70	0,70	0,91	0,65	0,10	0,02	0,29	0,45
C ₂ H ₅ OH		0,70	0,75	0	0	0	0	0	0
3М NaOH—C ₂ H ₅ OH (1:9)	диэтиламин	0,93	0,80	0,96	0,25	0,25	0,10	0,10	0,36
10% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:9)		0,93	0,80	0,85	0,65	0,20	0,05	0	0,45
C ₂ H ₅ OH		0,95	0,75	0	0	0	0	0	0
3М NaOH—C ₂ H ₅ OH (1:9)	триэтиламин	0,90	0,80	0,90	0,25	0,45	0,10	0,71	0,36
10% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:9)		0,92	0,80	0,92	0,65	0,84	0,52	0	0,45
C ₂ H ₅ OH		0,91	0,75	0	0	0	0	0	0

Опыты по модификации поверхности диатомита сульфурилхлоридом (табл. 7) свидетельствуют, что в этом случае эффективными подвижными фазами могут служить растворы солей щелочных металлов и аммония, а также гидроксид аммония. При модификации сульфурилхлоридом наблюдается увеличение сорбции (уменьшение значений R_f) для всех изученных ионов по сравнению с контрольными образцами. Это особенно выражено для молибдат-, вольфрамат- и ванадат-ионов, в частности, при использовании в качестве подвижной фазы хлоридов натрия и лития.

В случае, когда модификация сульфурилхлоридом подвергается диатомит, предварительно обработанный кислотой, изменение подвиж-

ности наблюдается только для вольфрамат-ионов, значения R_f которых уменьшаются от 0,84 до 0,30 в растворе хлорида лития.

Таблица 7

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ (основания и соли) на не обработанных и обработанных соляной кислотой, а также модифицированных сульфурилхлоридом образцах диатомита

Состав ПФ и концентрация, моль/л	обработка HCl	Значения R_f							
		Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
		модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.
NaOH (0,001)	обработаны	0,92	0,95	0,75	0,95	0,64	0,81	0,55	0,95
NH ₄ Cl (0,01)		0,86	0,91	0,75	0,82	0,15	0,86	0,50	0,92
NaCl (0,1)		0,65	0,90	0,82	0,80	0,45	0,80	0,80	0,92
HCl (0,01)		0,90	0,92	0,72	0,90	0,85	0,83	0,6	0,83
NH ₄ OH (0,01)		0,82	0,85	0,80	0,96	0,47	0,80	0,75	0,87
100% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (3:1)		0,79	0,75	0,75	0,83	0,74	0,73	0,75	0,75
NaOH (0,001)	не обработаны	0,82	0,93	0,84	0,95	0,95	0,92	0,85	0,95
NH ₄ Cl (0,01)		0,94	0,89	0,81	0,90	0,8	0,90	0,70	0,90
NaCl (0,1)		0,80	0,92	0,80	0,90	0,35	0,83	0,84	0,87
HCl (0,01)		0,94	0,90	0,70	0,85	0,85	0,86	0,30	0,84
NH ₄ OH (0,01)		0,64	0,98	0,66	0,95	0,53	0,95	0,75	0,96
100% NH ₄ OH—C ₂ H ₅ OH (1:1)		0,75	0,80	0,80	0,65	0,75	0,52	0,80	0,45

Обработка диатомита сульфурилхлоридом приводит к тому, что в щелочных подвижных фазах увеличивается сорбция ионов, а в спиртовых уменьшается (увеличивается подвижность). Наблюдаемые изменения можно объяснить тем, что на поверхности диатомита происходит хемосорбция сульфурилхлорида и образуются центры >Si—Cl согласно реакции:



На такой поверхности молибдат-, ванадат- и вольфрамат-ионы могут образовывать хлоридные комплексы, хорошо сорбируемые поверхностью диатомита, вследствие чего значения R_f этих ионов будут уменьшаться.

**ՋՐԱԶՈՐԻ ՔԻՄԻԱՊԵՍ ՄՈՂԻՑԻԿԱՑՎԱԾ ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՎՐԱ ԻՈՆՆԵՐԻ
ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՇԵՐՏ
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Վ. Ա. ՍԱՐԿԵԶԻԱՆ, Մ. Ե. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿԻԱՆ

Ուսումնասիրված է աղաթթվային մշակման ազդեցությունը դիատոմիտի աորբցիոն հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ դիատոմիտի մակերևույթի աղաթթվային մշակումը բերում է նրա մակերեսային պարամետրերի որոշակի փոփոխության: Ուսումնասիրված է նաև նախապես աղաթթվով մշակված և չմշակված ստուգողական դիատոմիտի մակերևույթի վրա մոնոէթանոլամինի, դիէթիլամինի, տրիէթիլամինի և սուլֆուրիլքլորիդի մոդիֆիկացման ազդեցությունը: Հաստատված է, որ դիատոմիտի մակերևույթը հիմնային շարժուն ֆազում, ամիններով և SO_2Cl_2 -ով (աղային և հիմնային շարժուն ֆազում) մոդիֆիկացման հետևանքով բաժանվող իոնների շարժունակությունը փոփոխվում է, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորելու ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- և WO_4^{2-} իոնների բաժանումը:

THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DIATOMITE CHEMICAL MODIFICATION ON ITS SORPTION PROPERTIES BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY METHOD

V. A. SARKEZIAN, M. E. ZOURNACHIAN and D. S. GAIBAKIAN

The influence of hydrochloric acid treatment of diatomite on its sorption properties has been studied. It has been shown that such treatment leads to some changes of diatomite surface parameters.

The influence of modification of acid treated and untreated control samples by monoethanolamine, diethylamine, triethylamine and sulphuryl chloride has been studied also. It has been established that the treatment of diatomite surface by amines (alkaline mobile phases) and sulphuryl chloride (salt and alkaline mobile phases) leads to changes in R_f values of rare elements ions. This fact makes possible to regulate the separation of ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} and VO_3^- ions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартыросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 356.
2. Чуйко А. А., Тертых В. А., Чуйко Е. А., Неймарк И. Е.—ДАН СССР, 1969, т. 186, № 2, 385.
3. Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Киселев А. В.—ЖФХ, 1964, т. 38, № 8, с. 2047.
4. Krueger P. J., Mette H. D.—Canadian Journal of Chemistry, 1965, v. 43, с. 2970.
5. Литтл Л.—Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, с. 307.

ПРИМЕНЕНИЕ ДОЛОМИТОВ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА

Д. С. ГАЙБАКЯН, Р. А. МАНДАЛЯН, К. М. МАЛХАСЯН и А. А. ВЕРДЯН

Ереванский государственный университет
Институт геологии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 X 1992

Разработан способ приготовления слоев из доломита для ТСХ-анализа редких элементов. Изучено влияние природы и состава подвижной фазы на миграцию и форму пятен этих ионов. Выявлено, что спирт уменьшает миграцию ионов (кроме перренгата). Повышение концентрации щелочи и соли оказывает обратное действие. Решающую роль в хроматографическом процессе играет CaCO_3 . Предложены новые варианты ТСХ-разделения тройных смесей ионов названных элементов.

Табл. 5, библиограф. ссылки 5.

В последние годы достигнуты значительные успехи в области применения порошков из природного сырья в качестве сорбентов в колонной (КХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) [1—4].

Доломиты некоторых месторождений Армении по химическому составу, цвету и механическим свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбентам для ТСХ. Однако публикации в этой области отсутствуют. В связи с этим была поставлена задача исследовать возможность использования упомянутых доломитов в качестве сорбента для ТСХ-анализа рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, проведенных в этом направлении на базе лусадзорских доломитов. В пределах Республики Армения имеется несколько месторождений доломита, два из которых являются крупными: Лусадзорское (очень крупное) и Арзаканское [4]. Основные физико-химические характеристики доломитов некоторых месторождений Армении приведены в работе [5].

Экспериментальная часть

Для приготовления закрепленных слоев из необработанного доломита к 10 г мелкоизмельченного в агатовой ступке порошка добавляют 12,5 мл нагретой воды и хорошо перемешивают. Полученную массу с помощью валика наносят слоями толщиной 0,2—0,3 мм на стеклянную пластинку. Из 10 г доломита таким образом можно приготовить около 25 пластин размером 8,5×12 см. Полученные слои активировали путем их сушки в сушильном шкафу при 75° в течение 30 мин или при комнатной температуре в течение 8—10 ч.

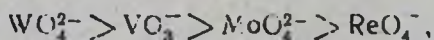
Стандартные растворы готовили растворением соответствующих навесок солей перрената, молибдата, ванадата и вольфрамата калия, аммония и натрия марки «х.ч.». Таким путем готовили растворы с концентрацией 2—8 мг/мл.

Методика исследования. С помощью микрошприца на пластинку размером 8,5×12 см на расстоянии 1,0 см от ее края наносили стандартные растворы, содержащие 2—8 мкг рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Пластинку погружали в хроматографическую камеру, содержащую подвижную фазу (ПФ), так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии 0,5 см. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на расстояние 10 см от линии старта пластинки извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая слой с помощью пульверизатора насыщенным раствором хлорида олова (II) в конц. HCl, затем насыщенным водным раствором роданида аммония или натрия. При этом зоны исследуемых элементов окрашиваются в следующие цвета: Re—оранжевый, Mo—розовый, V—желтый и W—зеленый.

Полученные результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, предопределяющих успех и возможности разделения ионов на данном слое носителя, является выбор подходящей ПФ. Известно, что доломит является труднорастворимой солью слабой (угольной) кислоты, поэтому можно предположить нецелесообразность применения растворов минеральных кислот в качестве ПФ.

В первой серии опытов в качестве ПФ были использованы растворы щелочей (табл. 1). Данные таблицы показывают, что изменение концентрации растворов щелочи не влияет на высокие значения R_f перренат-ионов. Этот ион плохо гидратируется и поэтому не сорбируется на многих сорбентах-носителях. Для остальных ионов наблюдается постепенное уменьшение R_f с уменьшением концентрации щелочи. Гидроксильные ионы высокой концентрации, десорбируя анионы MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} , способствуют их перемещению на поверхностном слое доломита. В некоторых интервалах концентрации наблюдается образование вытянутых пятен молибдена и частично ванадия, что не дает возможности разделения смесей этих ионов. По отношению к доломиту наблюдается следующий ряд сорбционного сродства ионов:



В водных растворах аммиака наблюдается несколько другая картина. Величины R_f рения и молибдена не зависят от концентрации гидроксида аммония. С уменьшением концентрации гидроксида систематически уменьшается R_f ванадия и вольфрама. В этих растворах можно осуществить разделение тройных смесей ионов.

Таблица 1

Зависимость R_f Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от концентрации ПФ (NaOH или NH_4OH) на слоях доломита
толщиной 0,3 мм

ПФ, %	Значения R_f			
	Re	Mo	V	W
0,01	0,85	0,56—0,83	0,3—0,65	0,35
0,025	0,85	0,60—0,88	0,28—0,67	0,34
0,05	0,88	0,55—0,93	0,28—0,70	0,37
0,10	0,90	0,85	0,26—0,69	0,36
0,25	0,90	0,95	0,26—0,67	0,37
0,50	0,92	0,92	0,26—0,58	0,45
1,0	0,92	0,90	0,38—0,76	0,46
3,0	0,95	0,93	0,39—0,78	0,60
10,0	0,95	0,91	0,42—0,79	0,70
20	0,95	0,93	0,9	0,47
15	0,93	0,96	0,51—0,73	0,39
10	0,92	0,94	0,26—0,42	0,23
5	0,91	0,87	0,01—0,34	0,12
2,5	0,87	0,85	0,1	0,06
1,0	0,87	0,84	0	0

В качестве ПФ применялись также смеси, состоящие из растворов 3М NaOH и этанола в различных объемных соотношениях (табл. 2). Присутствие органического компонента в ПФ несколько увеличивает продолжительность процесса, однако фронт ПФ перемещается равномерно и более четко проявляется роль эффекта сольватации изученных ионов, отличающихся друг от друга как по энергии гидратации, так и по кислотно-основным свойствам. Выяснилось, что с увеличением объемной доли этанола по-разному уменьшаются величины R_f молибдена, ванадия и вольфрама. Этанол не влияет на R_f рения.

При соотношении NaOH (3М)—этанол = 0,5:9,5 и в чистых спиртовых растворах можно отделить только рений от других ионов. При соотношениях щелочь—этанол от 1:9 до 1:4 можно разделить тройную смесь Re—Mo—V, а при соотношениях от 9:1 до 1:3—смеси R—V—W и Mo—V—W.

Аналогичная картина наблюдается в системах 10 М NaOH—этанол с той разницей, что более четко выражена сольватирующая роль этанола. Раствор аммиака также не влияет на R_f рения, частично уменьшает R_f молибдена и сильно препятствует перемещению ванадия и вольфрама. В аммиачном растворе этанола возможность разделения тройных смесей ограничена (табл. 2). Выяснилось, что в растворах различных солей закономерность перемещения ионов зависит от

их природы и концентрации (табл. 3). С увеличением концентрации солей увеличивается миграция ванадия и вольфрама. Данные табл. 4 показывают, что изменение рН для аммиачных буферных смесей не влияет на R_f рения и молибдена, для ванадия и вольфрама же с уменьшением рН R_f уменьшается. При рН 7 пятна последних двух ионов остаются на стартовой линии неподвижными.

Таблица 2

Зависимость R_f Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от состава ПФ (щелочи— C_2H_5OH) на слоях доломита
толщиной 0,3 мм

ПФ, щелочь—этанол, мл		Значения R_f			
		Re	Mo	V	W
10:0	3 M NaOH	0.95	0.93	0.39—0.78	0.60
9,5:0,5		0.92	0.89	0.42	0.58
9:1		0.93	0.91	0.39	0.56
7,5:2,5		0.91	0.95	0.37	0.51
5:5		0.91	0.93	0.31	0.47
4.5:5,5		0.9	0.87	0.25	0.43
2,5:7,5		0.9	0.83	0.12	0.37
2:8		0.88	0.36	0	0.21
1:9		0.89	0.15	0	0.09
0,5:9,5		0.87	0	0	0
0:10		0.87	0	0	0
10:0	10 M NH_4OH	0.92	0.94	0—0.5	0.47
9:1		0.91	0.91	0—0.42	0.40
7,5:2,5		0.90	0.93	0—0.38	0.32
5:5		0.89	0.90	0—0.15	0.21
4:6		0.88	0.90	0—0.12	0.15
3,75:6,25		0.89	0.85	0.08	0.11
3,5:6,5		0.89	0.82	0.05	0.06
3:7		0.91	0.31	0	0
1:9		0.89	0.07	0	0
0:10		0.87	0	0	0

Таким образом, значения R_f , приведенные в таблицах, показывают возможность разделения смесей изучаемых ионов при использовании различных по составу и концентрации ПФ. Одновременно они подтверждают пригодность доломитов Лусадзорского месторождения в качестве сорбентов-носителей для ТСХ.

Известно, что в составе доломитов основными компонентами являются карбонаты кальция и магния, поэтому для выяснения механизма хроматографического процесса было необходимо выяснить роль

каждого из этих карбонатов. С этой целью хроматографирование проводили на слоях, приготовленных из чистых солей CaCO_3 и MgCO_3 переменного весового состава. В качестве ПФ был использован раствор, состоящий из смеси 3М NaOH — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:4) (табл. 5).

Таблица 3
Зависимость R_f Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от состава ПФ (соли) на слоях доломита толщиной 0,3 мм

ПФ, растворы солей, М	Значения R_f			
	Re	Mo	V	W
NH_4Cl (0,01)	0,92	0,90	0—0,46	0
NH_4Cl (0,1)	0,90	0,93	0—0,34	0
NH_4Cl (1,0)	0,91	0,93	0—0,26	0
NaCl (0,1)	0,90	0,88	0—0,47	0
NaCl (1,0)	0,88	0,89	0—0,43	0
LiCl (0,01)	0,95	0,70	0,30	0
LiCl (0,1)	0,95	0,75	0,50	0
LiCl (1,0)	0,95	0,82	0,52	0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0,1)	0,93	0,81	0,47—0,62	0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1,0)	0,93	0,90	0,51—0,67	0

Таблица 4
Зависимость R_f Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от pH ПФ (буферные растворы) на слоях доломита
толщиной 0,3 мм

ПФ, аммиачные буферные растворы, pH	Значения R_f			
	Re	Mo	V	W
11,0	0,95	0,97	0,57	0,48
10,0	0,95	0,93	0,52	0,20
9,0	0,93	0,95	0—0,47	0,13
8,0	0,51	0,93	0—0,1	0,09
7,0	0,90	0,88	0	0

Данные табл. 5 показывают, что изменение состава неподвижной фазы (НФ) не играет роли для непоглощающихся ионов рения. С увеличением весовой доли CaCO_3 систематически уменьшаются R_f молибдена и вольфрама и частично ванадия. Можно заключить, что решающую роль в доломите играет CaCO_3 . Регулируя весовое соотношение компонентов доломита, можно добиться желаемого разделения смесей изученных ионов. С другой стороны, величины R_f этих ионов, по-видимому, могут дать представление о приближенном составе доломитов.

Зависимость R_f Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от состава неподвижной фазы смесей карбоната кальция
и магния. Толщина слоев 0,3 мм

Отношения весовых долей	Значения R_f			
	Re	Mo	V	W
0:10	0,87	0,71	0—0,20	0,43—0,73
1:9	0,85	0,29—0,50	0—0,15	0,25—0,51
2,5:7,5	0,59	0—0,24	0—0,10	0,15—0,45
5:5	0,83	0—0,20	0	0,10—0,35
7,5:2,5	0,82	0—0,17	0	0,05—0,20
9:1	0,82	0—0,1	0	0,05—0,16
10:0	0,85	0—0,05	0	0

ԴՈԼՈՄԻՏՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԶՎԱԴՅՈՒՏ ՏԱՐՐԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆՈՒՄ

1. ՌԵՆԻՈՒՄԻ, ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ, ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ՔԱՅԱՆՈՒՄԸ

Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿԻԱՆ, Բ. Ա. ՄԱՆԴԱԼԻԱՆ, Կ. Մ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՎԵՐԴԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է Հայաստանի Հանրապետության Լուսակերտի դոկոմիտների փոշիների կիրառության հնարավորության հարցը հազվագյուտ տարրերի՝ ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի անալիզում ներառված քրոմատոգրաֆիական եղանակով: Հետազոտվել է շարժուն ֆազերի բնույթի և բաղադրության ազդեցության չափը իոնների միգրացիայի և նրանց գոյացրած բծերի տեսքի վրա:

Էթանոլի առկայությունը շարժուն ֆազում նվազեցնում է իոնների տեղաշարժը, իսկ ալկալիների և աղերի կոնցենտրացիայի աճը ընդհակառակը՝ մեծացնում է այն: Առաջարկված են այդ իոնների բաժանման և անալիզի նոր եղանակներ:

USE OF DOLOMITE IN THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF RARE ELEMENTS

1. SEPARATION OF RHENIUM, MOLIBDENUM, VANADIUM AND THUNGSTEN

D. S. GAIBAKIAN, R. A. MANDALIAN, K. M. MALKHASSIAN
and A. A. VERDIAN

The way of preparation of dolomite layers for TIC-analysis of rare elements has been worked out. The influence of nature and composition of mobile phase on migration and form of blots of these ions has been studied. It has been shown that alcohol decreases ions migration (except perhenate) whereas the increase of alkali and salt concentration acts inversely. CaCO_3 is of great importance in chromatography process. The new versions of TLC-separation of above mentioned ions have been proposed.

1. Канкян А. Г., Гаспарян С. Е.—Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1976, № 1, с. 67.
2. Зейтагян Г. М., Гаврилова Т. Е., Бабаян Г. Г.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 577.
3. Антроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канкян А. Г.—Изв. АН Груз.ССР, сер. хим., 1987, № 13, с. 229.
4. Гаспарян С. Е., Саргезиян В. А., Гайбакян Д. С.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 7—8, с. 417.
5. Микаелян Р. А.—Верхнеюрский-неокомский седименто- и литогенез Армении. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1990, с. 55, 95.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 159—165 (1993 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.364+547.365+547.9

СИНТЕЗ ФЕРОМОНОВ ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА И КОКОНОПРЯДА КОЛЬЧАТОГО ЛЕСНОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАНС-ОЛЕФИНИРОВАНИЯ ПО ВИТТИГУ 3-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-2-ПРОПИНИЛИДЕНФОСФОРАНОМ

Г. М. МАКАРЯН, А. Л. ОВАНЕСЯН, А. П. ХРИМЯН,
У. Ю. МЯЭОРГ и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Тартусский государственный университет

Поступило 26 XI 1991

С использованием реакции Виттига получены два диеновых феромона—тутового шелкопряда и коконопряда кольчатого лесного. Стереоселективность конденсации составляет 85%, общий выход феромонов 20 и 22%, соответственно.

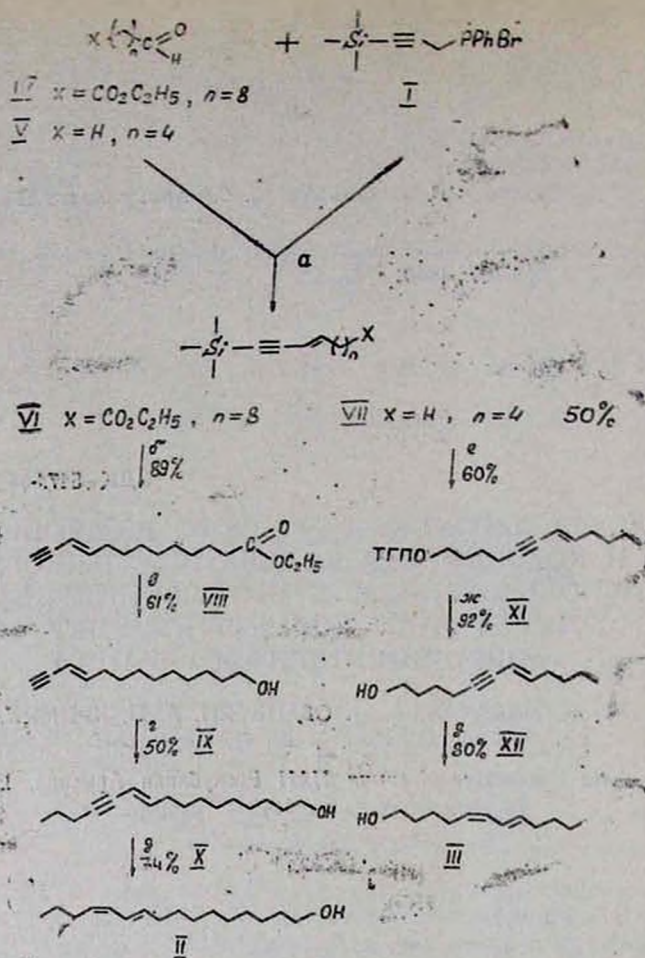
Библ. ссылок 12.

Реакция Виттига с применением 3-триметилсилил-2-пропинилфосфонийбромид (I), приводящая преимущественно к сопряженным транс-соединениям [1], практически не использовалась в химии феромонов. Исходя из доступности вышеназванного реагента и высоких выходов олефинирования нами недавно осуществлен синтез феромона яблонной плодовой [2].

В настоящей работе описывается синтез других диеновых феромонов: тутового шелкопряда—бомбикола (*Bombis mori*) (II) и коконопряда кольчатого лесного (*Malacosoma disstria*) (III).

Известен ряд методов получения бомбикола [3—5] и феромона коконопряда кольчатого лесного [6, 7] с использованием сопряженных енинов и дальнейшим E- или Z-восстановлением тройной связи.

Ключевая стадия предложенного нами метода—транс-енинирование с применением альдегидов IV и V, осуществлена при -78° в ТГФ с выходами 89 (после снятия триметилсилильной защиты) и 50%, соответственно. Стереоселективность в обоих случаях составляет 85%.



- а) BuLi/пентан, ТГФ, -78° ; б) NH_4F /ДМФА, 20° ; в) LiAlH_4 /эфир, 20° ;
 г) 1. BuLi/эфир, ТГФ, $-40 \div -50^\circ$; 2. PrBr /ГМФА; д) Zn/Cu , $i\text{-PrOH}$, 85° ;
 е) 1. MeLi/LiBr /эфир, ТГФ, 20° ; 2. $\text{ТГПО}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ /ГМФА, -10° ;
 ж) $\text{H}_3^+\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$, кипячение.

Соотношение Е- и Z-изомеров определяли по данным ГЖХ и ПМР. Далее схема синтеза бомбикола включает гидридное восстановление енинового сложного эфира VIII, приводящее с 61% выходом к енинолу IX. Алкилирование последнего проводилось через промежуточное литиевое производное действием PrBr и ГМФА. Восстановление енинола IX цинк-медной парой в изопропиловом спирте [8] с 74% выходом привело к 10Е, 12Z-гексадиен-1-олу (II). Суммарный выход бомбикола составляет 20%. По данным ГЖХ, на жидком кристалле Н-158 феромон состоит из смеси 10Е, 12Z- и 10Z, 12Z-изомеров в соотношении 83:15 (около 2% примесей).

При получении диенола III ввиду летучести промежуточного 3-октен-1-ина десилилирование и алкилирование проводилось в один прием. При действии эфирного раствора комплекса метиллития с бромистым литием снимается защита, а затем добавлением ТГПО $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ в ГМФА происходит алкилирование. После снятия тетрагидропиранильной защиты ениол XII восстанавливается аналогично предыдущему с образованием 5Z, 7E-додекадиен-1-ола (III) с 16% содержанием 5Z, 7Z-изомера. Суммарный выход феромона коконопряда кольчатого лесного—22%.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H соединений VI—IX, XI, XII измерены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 , а ЯМР ^1H и ^{13}C остальных соединений (II, III и X)—на приборе «Varian VXR-300» с рабочей частотой 300 МГц в CCl_4 и SDCl_3 . Химические сдвиги выражены в шкале δ относительно ТМС. Для ГЖХ анализа соединений II и III использована стеклянная колонка 2 м × 3 мм, наполнитель—10% жидкий кристалл Н-158 на хроматоне N-AW ДМС (0,125—0,160 мм). Для остальных соединений использован «ЛХМ-80», колонка 2 м × 3 мм, наполнитель «Chromatop N-Super» (0,125—0,160 мм) ДМС, пропитанный 5% ХЕ-60, газ-носитель—гелий, скорость газа-носителя 40 мл/мин. Колоночная хроматография осуществлена на силикагеле Л 40/100 мкм (ЧСФР) ТСХ—на пластинках «Silufol UV-254» (ЧСФР), обнаружение—парами йода или раствором KMnO_4 .

По известным методикам получены 3-триметилсилил-2-пропинилфосфонийбромид [1] и 4-тетрагидропиранилокси-1-бромбутан [9, 10].

Этиловый эфир 10-тридецен-12-иновой кислоты (VIII). К суспензии 4,59 г (10,11 ммоль) 3-триметилсилил-2-пропинилфосфонийбромида (I) в 15 мл абс. ТГФ в атмосфере азота при -78° добавляют 8 мл 1,26 М раствора бутиллития (10,1 ммоль) в эфире. Полученную смесь перемешивают 0,5 ч при -78° и при той же температуре добавляют 2,1 г (10 ммоль) 9-карбэтоксипонанала (IV) в 4 мл абс. ТГФ. Смесь перемешивают 0,5 ч при -70° и еще 0,5 ч при -40° . После этого выливают в ледяную воду, экстрагируют смесью гексан-эфир, 1:1, сушат Na_2SO_4 . После удаления растворителя выделяют этиловый эфир 13-триметилсилил-10-тридецен-12-иновой кислоты (VI). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м. д.: 0,18 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 1,1—1,8 м (15H, CH_2CH_2 , H-3 ÷ H-8); 2,0—2,4 м (4H, H-2, H-9); 4,12 кв (2H, CH_2CH_2); 5,50 д. уш. (1H, H-11, J=16,0); 6,12 дт (1H, H-10, J₁=16,0, J₂=7,0). К енину VI добавляют 40 мл насыщенного раствора NH_4F в ДМФА и 2 г сухого NH_4F . Перемешивают полученную смесь при комнатной температуре 8 ч (конец реакции определяют по ТСХ), смесь выливают в 150 мл воды, экстрагируют смесью гексан-эфир, 1:1, сушат Na_2SO_4 , затем колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 3:1) выделяют 2,1 г (89%) этилового эфира 10-тридецен-12-

тиновой кислоты (VIII) в виде смеси Е- и Z-изомеров с соотношением 85:15 (по ГЖХ и ЯМР). Спектр ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,0—1,6 м (15H, CH_3CH_2 , $\text{H}-3 \div \text{H}-8$); 1,9—2,26 м (4H, $\text{H}-2$, $\text{H}-9$); 2,6 д [1H, $\text{H}-13$, $J=2,2$, (VIII-E)]; 2,93 д [1H, $\text{H}-13$, $J=2,2$ (VIII-Z)]; 3,95 кв (2H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{I}_2)$), 5,4 уш. д (1H, $\text{H}-11$, $J=16,0$); 6,05 дт [1H, $\text{H}-10$, $J=16,0$, (VIII-E)].

10-Тридецен-12-ин-1-ол (IX). К раствору 2,6 г (70 ммоль) алюмогидрида лития в 16 мл абс. эфира при -5° прикапывают 1,7 г (7 ммоль) этилового эфира 10-тридецен-12-иновой кислоты (VIII) в 8 мл абс. эфира. Перемешивают при комнатной температуре 1,5 ч (за окончанием реакции следили по ТСХ). Затем при 0° прикапывают 0,13 мл воды, 0,13 мл 15% водного раствора едкого натра и 0,39 мл воды, отфильтровывают, осадок промывают эфиром (3×15 мл), сушат Na_2SO_4 . После удаления растворителя колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 10:3) выделяют 828 мг (61%) 10-тридецен-12-ин-1-ола (IX) в виде смеси Е- и Z-изомеров с соотношением 85:15, (по ЯМР), R_f 0,3 (гексан-эфир, 2:1). Спектр ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,35 с. уш. (14H, $\text{H}-2 \div \text{H}-8$); 2,0—2,35 м (2H, $\text{H}-9$); 2,7 д (1H, $\text{H}-13$, $J=2,0$, (IX-E)]; 3,0 м [1H, $\text{H}-13$, (IX-Z)]; 3,1—3,7 м (3H, $\text{H}-1$, OH); 5,45 д. уш. (1H, $\text{H}-11$, $J=16,0$); 6,23 дт (1H, $\text{H}-10$, $J_{10,11}=16,0$, $J_{10,9}=7,0$).

10-Гексадецен-12-ин-1-ол (X). К раствору 828 мг (3,5 ммоль) 10-тридецен-12-ин-1-ола (IX) в 8 мл абс. ТГФ при $-40 \div 50^\circ$ прикапывают 9,16 мл 0,84 М раствора бутиллития в эфире (7,7 ммоль). Перемешивают при той же температуре 1 ч, затем добавляют 0,59 г (4,8 моль) PbBr_2 в 14 мл сухого ГМФА, перемешивают 2 ч, еще 2 ч при $-30 \div -25^\circ$. Оставляют на ночь при 0° , перемешивают при комнатной температуре 4 ч, затем при 0° прикапывают воду, экстрагируют гексаном, эфиром. Экстракт промывают водой, высаливают, сушат Na_2SO_4 . После удаления растворителя сырую смесь хроматографируют на колонке (элюент—гексан-эфир, 10:3) и выделяют 500 мг (50%) смеси Е- и Z-изомеров 10-гексадецен-12-ин-1-ола (X) [11] с соотношением 85:15 (по ГЖХ), R_f 0,22 (гексан-эфир, 1:2). Спектр ^1H ЯМР (CCl_4) δ , м. д.: 0,95 т (3H, $\text{H}-16$, $J=7,0$); 1,25—1,75 м [16H, $\text{H}-2 \div \text{H}-8$, $\text{H}-15$]; 1,95—2,2 м (4H, $\text{H}-9$, $\text{H}-14$); 3,2 с (1H, OH); 3,5 т. наруш. (2H, $\text{H}-1$); 5,4 д. уш. (1H, $\text{H}-11$, $J_{11,10}=16,0$); 5,95 дт [1H, $J_{10,11}=16,0$, $J_{10,9}=7,0$, $\text{H}-10$ (X-E)]. Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 13,5 (C-1), 21,4 (C-3), 22,3 (C-2), 25,8 (C-14), 28,7, 29,1, 29,4, 29,5, 30,0 (C-9 $\div$ C-13), 32,8 (C-8), 32,9 (C-15), 63,1 (C-16), 79,4 (C-5), 88,5 (C-4), 109,9 (C-6), 143,3 (C-7).

10Е, 12Z-Гексадекадиен-1-ол (II). К суспензии 0,95 г цинковой пыли в 0,32 мл H_2O , нагретой до кипения, при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0,24 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1,19 мл H_2O . Образовавшийся темно-серый осадок промывают водой ($2 \times 1,58$ мл), прибавляют раствор 1,33 г едкого кали в 7,91 мл воды, нагревают 40 мин при 90° . Полученный катализатор промывают водой до нейтральной реакции, добавляют 3,16 мл 33% водного раствора пропанола-2, на-

превают до кипения (85°) и прибавляют 500 мг (2,12 ммоль) 10-гексадецен-12-ин-1-ола (X), продолжая затем нагревание при 85° в течение 0,5 ч. Реакцию контролируют по ГЖХ. После исчезновения исходного спирта смесь охлаждают, отфильтровывают. Катализатор промывают пропанолом-2 (2×0,95 мл), пентаном (1×0,95 мл). Органический слой отделяют, водный экстрагируют пентаном (2×0,95 мл). Объединенные экстракты сушат $MgSO_4$, пентан упаривают, колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 10:3) выделяют 372 мг (74%) 10E, 12Z-гексадекадиен-1-ола (II). Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0,93 т (3H, H-16, $J=7,0$); 1,26—1,68 м (16H, H-2÷H-8, H-15); 2,13 м (4H, H-9, H-14); 3,1—3,75 м (3H, H-1, OH); 5,32 тд (1H, H-13, $J_{13,14}=7,5$); 5,67 тд (1H, H-10, $J_{10,9}=7,0$); 5,98 дд (1H, H-12, $J_{12,13}=10$); 6,3 дд (1H, H-11, $J_{11,10}=15,0$, $J_{11,12}=10,0$) [12]. Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 125,7 (C-11), 128,9 (C-12), 129,9 (C-13), 134,7 (C-10), 63,1 (C-1) [12].

1-Триметилсилил-3-октен-1-ин (VII). Аналогично получению енинового эфира VI, из 2,06 г (24 ммоль) валерианового альдегида (V), 11,2 г (24,2 ммоль) 3-триметилсилил-2-пропинилфосфонийбромид (I), 8,1 мл 2,96 М раствора бутиллития (24 ммоль) в пентане и 54 мл абс. ТГФ колоночной хроматографией (элюент—гексан) выделяют 1130 мг (50%) смеси E- и Z-1-триметилсилил-3-октен-1-ина (VII) с соотношением 85:15 (по ГЖХ и ЯМР), R_f 0,63 (для VII-E) и 0,66 (для VII-Z) в гексане. Аналитические образцы енинов VII-E и VII-Z выделяют в чистом виде колоночной хроматографией (элюент—гексан). Спектр 1H ЯМР для VII-E (CCl_4), δ , м. д.: 0,22 с [9H, $Si(CH_3)_3$]; 0,95 т (3H, H-8); 1,15—1,60 м (4H, H-6, H-7); 1,95—2,40 м (2H, H-5); 5,55 л (1H, H-3, $J_{3,4}=16,1$); 6,15 дт (1H, H-4, $J_{4,3}=16,0$, $J_{4,5}=7,0$). Спектр 1H ЯМР (VII-Z) (CCl_4), δ , м. д.: 0,22 с [9H, $Si(CH_3)_3$], 0,9 т (3H, H-8), 1,15—1,60 м (4H, H-6, H-7), 2,1—2,5 м (2H, H-5), 5,48 д (1H, H-3, $J=11,0$), 5,90 дт (1H, H-4, $J_{4,3}=11,0$, $J_{4,5}=7,5$).

12-ТГПО-5-додецен-7-ин (XI). К раствору 1130 мг (11,8 ммоль) 1-триметилсилил-3-октен-1-ина (VII) в 18 мл абс. ТГФ при комнатной температуре прикапывают 14,8 мл 0,8 М суспензии $MeLi/LiBr$ в эфире (11,8 ммоль). Перемешивают при той же температуре 3,5 ч, затем при -10° прикапывают раствор 1130 мг (4,4 ммоль) 4-ТГПО-1-бромбутана в 25 мл абс. ГМФА. Далее перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре, оставляют на ночь, затем еще 5 ч (после этого, по данным ТСХ, никаких изменений не фиксировано). Выливают реакционную смесь в воду, экстрагируют смесью петролейный эфир-эфир, 1:1, нейтрализуют насыщенным раствором NH_4Cl , сушат Na_2SO_4 . После удаления растворителя сырую смесь хроматографируют на колонке (элюент—гексан-эфир, 20:1). Выделяют 2840 мг (60%) смеси E- и Z-12-ТГПО-5-додецен-7-ина (XI) с соотношением 85:15. Спектр 1H ЯМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,95 т (3H, H-1); 1,1—1,8 м [14H, H-1, H-2, H-10, H-11, $(CH_2)_3$ —в кольце]; 1,9—2,5 м (4H, H-4, H-9); 3,1—3,9 м (4H, $OSCH_2$, в кольце, H-12); 4,55 м (1H, $OSHO$), 5,4 д (1H, H-6, $J_{6,5}=16,0$); 5,92 дт (H-5, $J_{5,6}=16,0$, $J_{5,4}=7,0$).

5-Додецен-7-ин-1-ол (XII). Смесь 1,42 г (5,39 ммоль) 12-ТГПО-5-додецен-7-ина (XI), 70,8 мг ПТСК, 16,3 мл CH_3OH , 1,63 мл H_2O и 89 мл эфира кипятят 1,5 ч, удаляют растворитель и после обычной обработки смесь очищают на колонке (элюент—гексан-эфир, 5:2). Выделяют 968 мг (92%) смеси E- и Z-5-додецен-7-ин-1-ола (XII) с соотношением 85:15 (по ЯМР), R_f 0,16 (гексан—эфир, 5:2). Спектр ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,93 т (3H, H-12); 1,1—1,8 м (4H, H-2, H-3, H-10, H-11); 1,9—2,5 м (4H, H-4, H-9); 3,6 м (3H, H-1, OH); 5,4 д (1H, H-7, $J_{7,8} = 16,0$); 5,95 дт (1H, H-8, $J_{3,7} = 16,0$, $J_{3,9} = 7,0$) [7].

5Z, 7E-Додекадиен-1-ол (III). Аналогично восстановлению енинола X, из 2,4 г цинковой пыли, 0,59 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,36 г KOH, 8 мл 33% водного раствора пропанола-2 и 968 мг (5,38 ммоль) спирта XII при 85° в течение 2,5 ч и колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 5:2) выделяют 783 мг (80%) 5Z, 7E- и 5Z, 7Z-додекадиен-1-ола (III) с соотношением 83:15. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3): 0,93 т (3H, H-12); 1,15—1,83 м (8H, H-2, H-3, H-10, H-11); 2,0—2,4 м (4H, H-4, H-9); 3,6 м (3H, H-1, OH); 5,38 дт (1H, H-5, $J_{5,6} = 11,0$); 5,72 дт (1H, H-8, $J_{8,7} = 16,0$); 6,05 дд (H-6); $J_{6,5} = 11,0$; $J_{6,7} = 10,0$; 6,45 дд (1H, H-7, $J_{7,8} = 16,0$) [12].

**ԹԹԵՆՈՒ ՄԵՏԱՔՍԱԳՈՐԾԻ ԵՎ ԱՆՏԱՌԱՅԻՆ ՕՂԱԿԱՎՈՐ
ԲՈԺՈԺԱԳՈՐԾԻ ՖԵՐՈՄՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 3-ՏՐԻՄԵԹԻԼՍԻԼԻԼ-2-
ՊՐՈՊԻՆԻԼԻԴԵՆՖՈՍՖՈՐԱՆՈՎ ԸՍՏ ՎԻՏԻԳԻ ՏՐԱՆՍ-ՕԼԵՖԻՆԱՑՄԱՆ
ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ**

Գ. Մ. ՄԱԿԱՐԻԱՆ, Ա. Լ. ՀՈՎՀԱՆԵՍԻԱՆ, Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ու. Յու. ՄՅԱԷՐԳ և
Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Վիտիգի ռեակցիայի օգտագործմամբ ստացվել է երկու դիենային ֆերոմոն՝ Թթենու մետաքսագործի (*Bombis mori*) և անտառային օղակավոր բոժոժագործի (*Malacosoma disstria*): Կոնդենսացիայի ստերեոսելեկտիվությունը կազմում է 85%, ֆերոմոնների ելքը՝ 20 և 22% համապատասխանաբար:

**SYNTHESIS OF THE PHEROMONES OF SILKWORM MOTH
AND FOREST TENT CATERPILLAR USING WITTIG
TRANS-OLEFINATION WITH 3-TRIMETHYLSILYL-
2-PROPYNYLIDEN PHOSPHORANE**

G. M. MAKARIAN, A. L. HOVHANESSIAN, A. P. KHRIMIAN,
U. Yu. MIAERG and Sh. H. BADANIAN

Two dienic pheromones of silkworm moth (*Bombis mori*) and forest tent caterpillar (*Malacosoma disstria*) have been synthesized using Wittig reaction in the new steps. The stereoselectivity of the condensation is 85% and total yields of the pheromones are 20 and 22% respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Corey E. J., Ruden R. A. — *Tetrah. Lett.*, 1973, № 17, p. 1495.
2. Хримян А. П., Макарян Г. М., Ованесян А. Л., Виммер Л., Романюк М., Штрайц Л., Баданян Ш. О. — *ХПС*, 1991, № 1, с. 117.
3. Henrick C. A. — *Tetrah.*, 1977, v. 33, № 15, p. 1845.
4. Normant J. F., Camperon A., Villiers J. — *Tetrah. Lett.*, 1973, № 18, p. 1465.
5. Sotain D., Descoins Ch. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1979, № 1—2, p. 71.
6. Матвеева Е. Д., Курц А. Л., Бундель Ю. Г. — *Усп. хим.*, 1986, т. 55, вып. 7, с. 1199.
7. Rossi F., Carpin A. — *Tetrah.*, 1983, v. 39, № 3, p. 237.
8. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паносян Т. А., Баданян Ш. О. — *ХПС*, 1984, № 1, с. 98.
9. Yede, S. E., A host M. J., Hagen J. P. — *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, № 19, p. 3230.
10. Ковалев Е. Г., Матвеева Е. Д., Стан В. В., Вояк Г. А., Юдин Л. Г., Кост А. Н. — *ЖОрХ*, 1980, т. 16, вып. 10, с. 2032.
11. Trusehelt E., Eller K. — *Lieb. Ann.*, 1962, v. 658, s. 65.
12. Gardette M., Aubri N., Alexakis A., Normant J. F. — *Tetrah.*, 1974, v. 40, № 14, p. 2741.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 165—170 (1993 г.)

УДК 547.589+547.78

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРОЛИНА И ПИПЕКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С β -АРОИЛАКРИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. М. АТАШЯН, А. А. БАЛЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 VIII 1992

Показано, что реакции пролина и пипеколиновой кислоты с β -ароилакриловыми кислотами в диметилсульфоксиде приводят к образованию производных пирролизидина и октагидрохинолизидина.

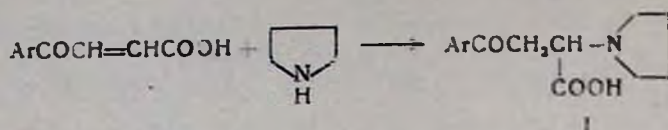
Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Ранее на многочисленных примерах было показано, что при взаимодействии β -ароилакриловых кислот с различными аминами образуются α -аддукты по двойной связи, либо соли исходных кислот с аминами [1—3].

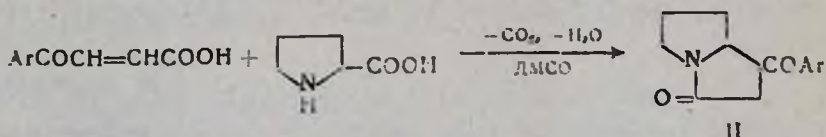
Нами осуществлены также реакции нуклеофильного присоединения некоторых алифатических α -аминокислот к β -ароилакриловым кислотам [4]. Однако при взаимодействии β -ароилакриловых кислот с гетероциклическими аминокислотами, пролином и пипеколиновой кислотой не удалось получить аддукты в спирте, ацетоне, а также в водно-ацетоновом и водно-щелочном растворах.

Исходя из литературных данных о декарбоксилировании пролина при образовании азометинилидов с бензальдегидом в диметилсульфоксиде [5] была осуществлена реакция β -ароилакриловых кислот с пролином при нагревании в ДМСО (95°). Действительно, в этих

условиях наблюдалось выделение углекислого газа. Однако образовавшиеся вещества не являются аддуктами β -ароилакриловых кислот с пирролидином, что было доказано идентификацией со специально полученными α -/N-пирролидинил-/ β -ароилпропионовыми кислотами (I), (табл. 1).

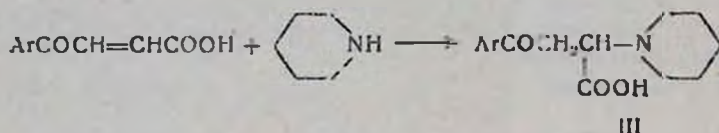


Химические свойства полученных соединений: отсутствие солеобразующего азота, отсутствие карбоксильной группы и этиленовой связи (УФ), а также способность растворяться в водных растворах едких щелочей—дают основание думать о внутримолекулярной циклизации промежуточно образующихся аддуктов. Действительно, определение молекулярного веса методами титрования едким натром и масс-спектрометрически свидетельствует об образовании 1-ароил-3-оксопирролидинина (II) (табл. 2).



Необходимо отметить, что реакция с пиперидиновой кислотой требует длительного нагревания в ДМСО при более высокой температуре (120—130°), чем в случае пролина.

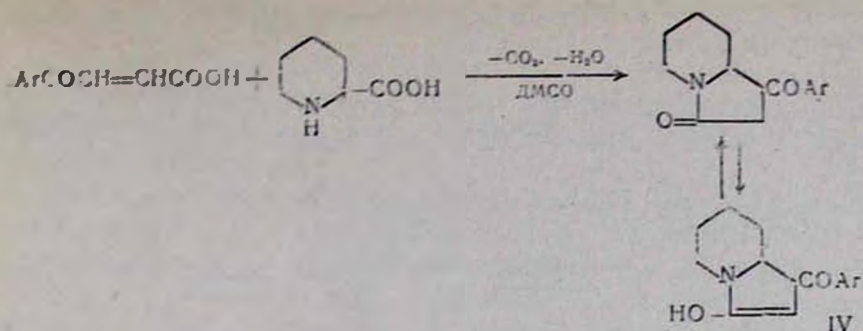
Для идентификации полученных соединений были получены α -аддукты β -ароилакриловых кислот с пиперидином (III) (табл. 3).



Однако образовавшиеся α -(N-пиперидинил)- β -ароилпропионовые кислоты не были идентичны продуктам конденсации с пиперидиновой кислотой в ДМСО.

Вывод о структуре полученных соединений IV сделан на основе совокупности данных о химических свойствах и характеристиках ИК, УФ и масс-спектров.

Подобно соединениям II, они не имеют солеобразующего азота, в них отсутствуют карбоксильная группа и этиленовая связь β -ароилакриловых кислот. Определение молекулярного веса титрометрически и методом масс-спектрометрии подтверждает образование 1-ароил-3-оксооктагидроиндолизина (IV) (табл. 4).



При декарбоксилировании протонированного пролина можно допустить промежуточное возникновение биполярного иона, способного к нуклеофильному присоединению по двойной связи. Образующиеся аддукты в условиях реакции далее циклизуются в бициклические соединения II и IV.

Таблица 1

β -Ароил-2-(N-пирролидинил)пропионовые кислоты (I)

Ar	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	140—141	68,1	7,0	5,7	68,3	6,5	5,3	90
CH ₃ C ₆ H ₄	154—155	64,2	6,9	5,3	68,9	7,3	5,4	85
β -тетралид	168—169	72,3	7,9	4,1	71,8	7,6	4,6	98

Таблица 2

1-Ароил-3-оксопирролидины (II)

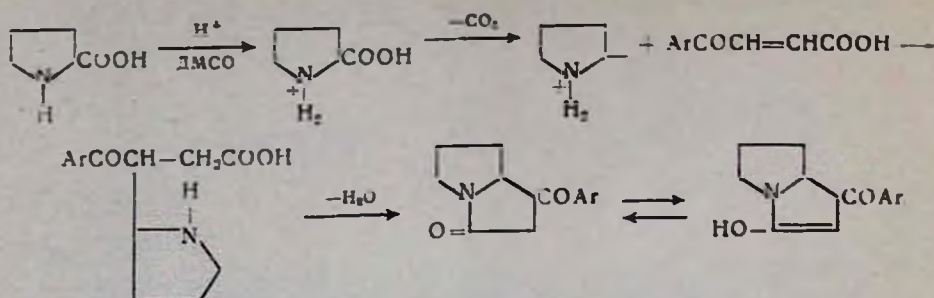
Ar	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅ *	84—85	73,4	6,6	4,9	74,0	6,5	4,5	49
CH ₃ C ₆ H ₄ **	95—96	74,1	6,9	5,7	71,2	6,8	5,6	54
BrC ₆ H ₄ ***	128—129	54,5	4,5	4,5	51,5	4,4	4,2	42

* M⁺ 209
 ** M⁺ 243
 *** M⁺ 307, 309

(масс-спектромет, ионы)

Поскольку при длительном нагревании пролина или пипеколиновой кислоты в ДМСО, а также β -ароилакриловых кислот в тех же условиях декарбоксилирования не происходит, можно думать об индуцированном декарбоксилировании пролина и пипеколиновой кислоты, вызванным наличием в реакционной среде сильных кислот, ка-

ковыми являются β -ароилакриловые кислоты ($\text{pH}=1-2$), протонирующие атом азота.



Известно, что N-пропиламины некоторых ароматических кислот циклизуются с выделением CO_2 под действием полифосфорной кислоты [6].

Таблица 3
 β -Ароил- α -(N-пиридин)пропионовые кислоты

Ar	Т. пл., °C	Найдено %	Вычислено, %	Выход, %
		N	N	
C_6H_5^*	164—165	5,5	5,4	68
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	166—167	5,0	5,1	87
ClC_6H_4	167—168	4,7	4,7	34

* Лит. [7], т. пл., °C, 163—164°.

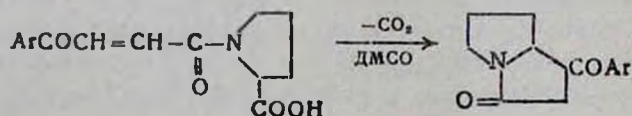
Таблица 4
1-Ароил-3-оксооктагидроиндолизин (IV)

Ar	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C_6H_5	116—118	74,11	6,9	5,7	73,9	6,3	4,9	91****
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ****	108	74,7	7,4	5,4	74,0	7,7	5,3	90****

**** M^+ 257 (масс-спектрометрически).

**** Считая на вошедшую в реакцию никотиновую кислоту.

Исходя из этих данных можно представить и другую схему реакции, включающую промежуточное образование амида, декарбоксилирующегося с образованием карбатионидного центра.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», масс-спектры — на приборе «MX-1320» с прямым вводом образца в ионный источник. УФ спектры сняты на спектрофотометре «Specord UV-Vis» в закрытой кварцевой кювете.

I-Ароил-3-оксопирролизидины (II). Смесь 0,01 моля β -аронлакриловой кислоты и 1,15 г (0,01 моля) пролина нагревали в 5—7 мл диметилсульфоксида на кипящей водяной бане 6 ч. Холодную реакцию смесь сливали на воду, образовавшийся осадок фильтровали и промывали водой. Для очистки от примесей перекристаллизовывали из изопропилового спирта. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1600, 1510, 710, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1715—1710 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.).

I-Ароил-3-оксооктагидроиндолизины (IV). Смесь 0,01 моля β -аронлакриловой кислоты и 1,28 г (0,01 моля) пипеколиновой кислоты в 8 мл диметилсульфоксида нагревали при 130—135° в течение 8—10 ч. Не вошедшую в реакцию пипеколиновую кислоту отфильтровывали. Фильтрат добавляли к воде до полного осаждения осадка, который через 6—8 ч отфильтровали и промыли водой. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1600, 1510, 710, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1715—1710 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.).

β -Ароил- α (N-пирролидинил)пропионовые кислоты (I). К 0,01 моля β -аронлакриловой кислоты добавляли 0,71 г (0,01 моля) пирролидина, растворенного в 10 мл диметилсульфоксида. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 6 ч. Диметилсульфоксид упарили в вакууме. Остаток растворили в растворе едкого натра и подкислили уксусной кислотой до слабокислой реакции. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промыли водой и высушили. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1610—1570 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720—1710 ($\text{C}=\text{O}$ карбокс. сл.).

β -Ароил- α (N-пиперидил)пропионовые кислоты (III). Из 0,01 моля β -аронлакриловой кислоты и 0,85 г (0,01 моля) пиперидина в условиях предыдущего опыта получили кислоты III. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1610—1570 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720—1715 ($\text{C}=\text{O}$ карбокс. сл.). УФ спектры соединений I и III, λ_{max} , нм: 246—248 (I); 235—255 (III). Пик 280—290 нм, обусловленный сопряжением CO и $\text{CH}=\text{CH}$ групп в ароилакриловых кислотах, отсутствует.

ՅԱՐՈՆԻԼԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ՀԵՏ ՊԻՐՈԼԻՆԻ ԵՎ ՊԻՊԵԿՈԼԻՆԱԹԹՎԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Զ. ԿԱԶԻՎՅԱՆ, Ս. Մ. ՎԹԱՇՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԱԼՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

Յույց է տրվել, որ պիպերիդինաթթվի և պրոլինի ռեակցիան β -արոնիլակրիլաթթվի հետ դիմաթիվսուլֆոբադիդում բերում է օկտահիդրոսինիդիդինի և պիրոլիդինի ածանցյալների առաջացմանը:

STUDY OF REACTIONS OF PROLINE AND PIPECOLINIC ACID WITH β -AROYLACRYLIC ACIDS

R. J. KHACHIKIAN, S. M. ATASHIAN, A. A. BALIAN and S. G. AGHBAIAN

It has been shown that the reactions of proline and pipercolinic acid with β -aroylacrylic acids in dimethylsulfoxide lead to pyrrolizidine and octahydrochinolizidine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж., Туманян К. И.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 163.
2. Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Агбалян С. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 399, № 6, с. 373.
3. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В.—Усп. химии, 1967, т. 36, № 6, с. 1089.
4. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж., Туманян К. И.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 273.
5. Orsini I., Pellizzoni F., Foris M., Destro R., Carlotto P.—Tetrah., 1988, v. 44, № 2, p. 519.
6. Yasuda S., Yamada T., Hanaoka M.—Tetrah. Lett., 1981, v. 27, № 8, p. 2023.
7. Cromwell N. H., Creger P. L., Cook K. E.—J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 6, p. 4412.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 170—178. (1993 г.)

УДК 546.18+54.44+66.094.17

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, Н. М. АСЛАНЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Армянский институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Поступило 20 VI 1992

Разработаны технологически приемлемые способы синтеза 1,2-бис-(α -фенилэтил-амино)этана—ключевого реагента в синтезе 1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтилдифенилфосфиноамино)этана—хирального лиганда в фосфин-родиевом катализаторе синтеза L-фенилаланина, а также 1,4-N,N'-бис(α -фенилэтил-амино)бутена-2. Установлено, что взаимодействие транс-1,4-дихлорбутена-2 с α -фенилэтиламино в присутствии щелочи сопровождается транс-цис-изомеризацией, приводя к образованию наряду с диаминным производным пирролина. В отличие от этого в условиях межфазного катализа изомеризация не имеет места. Обсуждены возможные механизмы реакции.

Полученный на основе 1,2-N,N'-бис(α -фенилэтил-амино)этана катализатор использован в синтезе ацетильного производного L-фенилаланина гидрированием N-ацетил-аминокоричной кислоты с выходом 66,7 и оптическим выходом 88%.

Установлено, что замена у атомов азота одной из фенильных групп на трет. бутильную сводит каталитическую активность на нет. При использовании катализатора, полученного на основе смеси изомерных 1,4-дихлорбутенов-2 или транс-1,4-дихлорбутена-2 общий выход повышается до 75, оптический выход снижается до 15%.

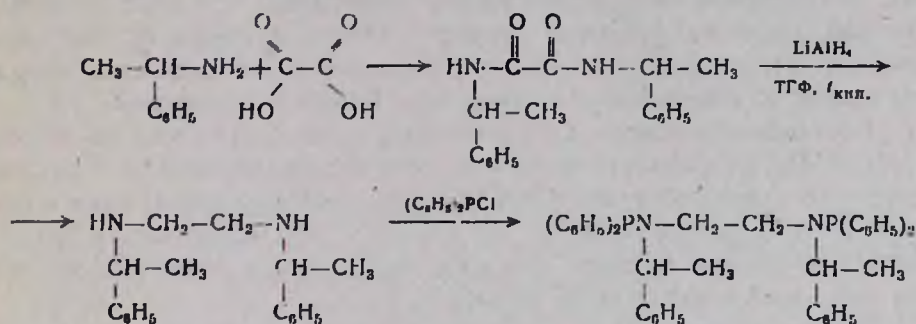
Табл. 1, библи. ссылок 5.

Значительное число комплексов металлов с фосфинами и ряд комплексов с фосфитами обладают каталитическими свойствами. Некоторые из них нашли широкое применение в промышленности развитых капиталистических стран в реакциях гидрирования, гидрофосфорилирования, сочетания углеводородов, в полимеризационных процессах и т. д.

Особое место среди этих процессов занимает синтез оптически активных аминокислот с помощью фосфиновых комплексов переходных металлов. Основным путем получения этих соединений до недавнего времени являлся ферментативный катализ, связанный с использованием труднодоступных и дорогостоящих ферментов.

В ряде работ и итальянском патенте сообщается, что фосфинродисный катализатор на основе 1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтилдифенилфосфиноамино)этана с хиральным центром у углерода при гидрировании N-ацетиламинокоричной кислоты в производное L-фенилаланина обеспечивает оптические выходы до 82% при общем выходе 90% [1—3].

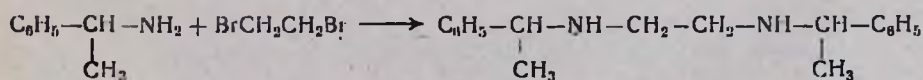
Синтез указанного аминокосфинового лиганда осуществлен авторами из α -фенилэтиламина и щавелевой кислоты по схеме:



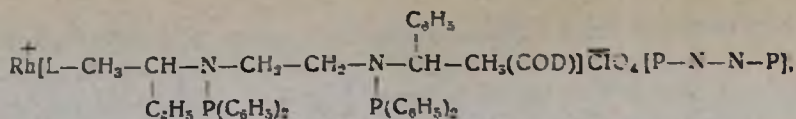
Однако предложенная схема обладает рядом недостатков: многостадийность и длительность процесса, использование дорогостоящего литийалюмогидрида и большого количества растворителя для перекристаллизации промежуточного диамида.

Настоящая работа посвящена разработке технологически приемлемого способа получения 1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтиламино)этана — ключевого реагента в синтезе 1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтилдифенилфосфиноамино)этана и поиску родственных систем, могущих быть использованными в качестве лигандов в катализаторах асимметрического гидрирования.

Синтез указанного диамина осуществлен с выходом 57% одностадийно кипячением метанольного раствора L- α -фенилэтиламина и 1,2-дибромэтана в мольном соотношении 4:1 в течение 26 ч.



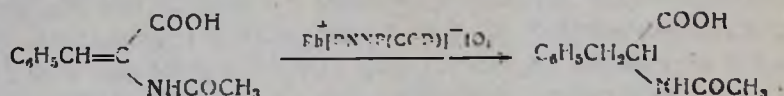
На основе синтезированного фосфина получен фосфинродисный катализатор с циклооктадиеном в качестве солиганда строения



который использован в синтезе L-фенилаланина гидрированием N-ацетиламинокоричной кислоты с последующим гидролизом.

Установлено, что проведение гидрогенолиза при мольном соотношении субстрата и катализатора 30:1 при комнатной температуре и рабочем давлении водорода 1 атм в абсолютном метаноле приводит к L-α-N-ацетилфенилаланину с 66% химическим выходом и оптической чистотой 88%.

Аналогично получен D-α-N-ацетилфенилаланин с использованием катализатора на основе D-α-фенилэтиламина, синтезированного тем же способом.

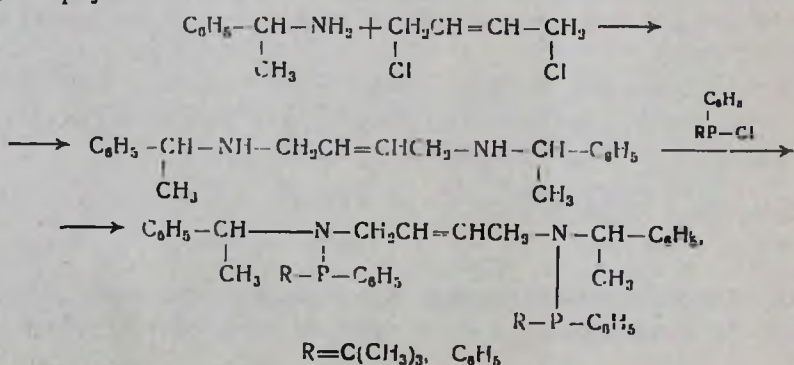


Поиск родственных систем для их использования в катализаторах асимметрического гидрирования проводился, с одной стороны, заменой одной из фенильных групп у атомов фосфора на трет. бутильную, с другой—переходом от соединений с этилиденовым общим радикалом к винилогично построенным 1,4-бутен-2-иленовым.

Исследования показали, что фосфинродневый комплекс на основе 1,2-N,N' [L- (α-фенилэтилфенилтрет. бутил)фосфиноамино]этана, полученного взаимодействием 1,2-N,N'-бис(α-фенилэтиламино)этана с фенилтрет. бутилхлорфосфином, не пригоден для гидрирования N-ацетиламинокоричной кислоты. Во всех поставленных опытах последняя без изменений возвращалась обратно.

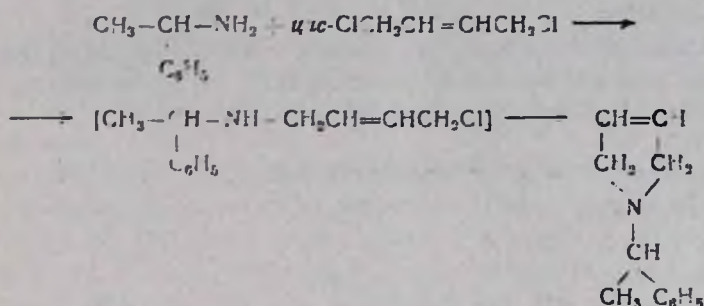
Выбор фосфодиамины с 1,4-бутен-2-иленовым общим радикалом был обусловлен, с одной стороны, почти полным отсутствием в литературе данных об активности катализаторов на основе ненасыщенных фосфинов, с другой—нам казалось, что наличие кратной связи в молекуле фосфодиамины позволит исключить применение циклооктадиена в качестве солиганда.

Дифенилфосфодиамин с 1,4-бутен-2-иленовым общим радикалом был синтезирован по схеме для 1,2-этиленового аналога, исходя из 1,4-дихлорбутена-2.



Исследования показали, что при применении катализатора, полученного на основе этого фосфодиамин, выход N-а-фенилэтилаланина повышается до 75%, однако оптическая чистота понижается до 15%.

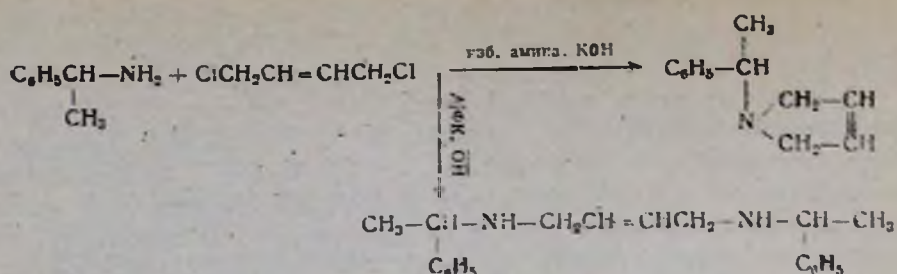
Следует отметить, что использованный в синтезе 1,4-N,N'-бис(α-фенилэтиламино)бутена-2 1,4-дихлорбутен-2 был получен хлорированием бутадиена-1,3 и представлял собой смесь цис- и транс-изомеров в соотношении 3:7. Полагая, что полученный фосфодиамин также представлял собой смесь цис- и транс-изомеров, мы попытались повысить оптическую чистоту продукта гидрирования использованием в качестве лигандов чистых цис- или транс-изомеров фосфодиаминов, исходя из чистых изомеров 1,4-дихлорбутена-2. Однако все наши попытки варьированием соотношения реагентов и условий проведения реакции получить чистый фосфодиамин из цис-1,4-дихлорбутена-2 не увенчались успехом.



Во всех случаях реакция сопровождалась сильным смолообразованием и в качестве продукта был выделен исключительно N-α-фенилэтилпирролин с выходом, не превышающим 12%.

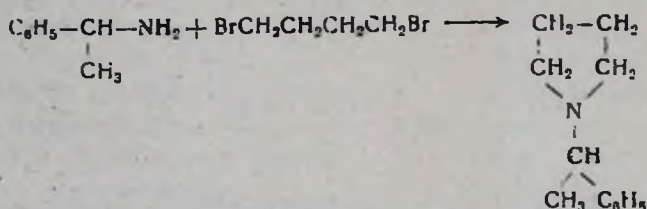
В отличие от сказанного транс-1,4-дихлорбутен-2 успешно реагирует с L-α-фенилэтиламино в указанных условиях с образованием N-α-фенилэтилпирролина и 1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)бутена-2 с выходами 30,4 и 62,7%, соответственно. Наличие в продуктах производного пирролина, по-видимому, свидетельствует о том, что образование на первой стадии моноамина не является чистым S_N-2 замещением, а происходит через промежуточное образование частицы, носящей карбокатионный характер.

Интересно, что взаимодействие α-фенилэтиламина с транс-1,4-дихлорбутеном-2 в условиях межфазного катализа в присутствии ТЭБАХ не сопровождается нарушением геометрии двойной связи, приводя к исключительному образованию 1,4-N,N'-бис(α-фенилэтиламино)бутена-2 с выходом 38,1%. Полученные данные объясняются, по-видимому, изменением механизма реакции в сторону прямого нуклеофильного замещения.



На основе 1,4-N,N'-бис(α-фенилэтиламино)бутена-2 нами получен также дифосфодиамин, сочетающий фенильную и трет.бутильную группы у обоих атомов фосфора. Установлено, что, как и в случае этиленового аналога, полученный из этого фосфодиамина фосфинродневый комплекс пассивен в реакции гидрирования N-ацетиламинокоричной кислоты.

Исследования показали, что сходно с цис-1,4-дихлорбутеном-2 ведет себя по отношению к α-фенилэтиламину 1,4-дибромбутан, приводя к образованию производного пирролидина.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin-Elmer R-128» с рабочей частотой 60 МГц, с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на масс-спектрометре «МХ-1320» с системой прямого ввода образца в источник ионов. Удельное вращение измерялось поляриметром «Polomat».

Взаимодействие L-α-фенилэтиламина с 1,2-дибромэтаном. Смесь 35,2 г (0,29 моля) L-α-фенилэтиламина и 13,5 г (0,07 моля) 1,2-дибромэтана в 50 мл метанола при интенсивном перемешивании кипятят в течение 26 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь обрабатывают раствором 7,8 г (0,14 моля) едкого кали в 30 мл метанола. Выпавший осадок бромистого калия отфильтровывают, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получено 10,9 г (57,1%), 1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)этана с т. кип. 149—152°/3 мм, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -66,82^\circ$ (C=9,7, C₂H₅OH); оптическая чистота 91,6%. Найдено, %: С 80,05; Н 8,90; N 10,05. C₁₈H₂₄N₂. Вычислено, %: С 80,85; Н 8,96; N 10,45. ПМР спектр (C₆D₆), δ, м. д.: J, Гц: 1,2 д (6Н, CH₂, J_{CH}, n=6,6): 1,9 с (2Н, NH); 2,4 с (4Н, N-CH₂); 3,6 кв (2Н, CH₃); 7,2 м (10Н, C₆H₅). Обратно выделено 20 г (0,17 моля) L-α-фенилэтиламина.

Взаимодействие L-α-фенилэтиламина со смесью цис- и транс-1,4-дихлорбутенов-2. С смесь 24,2 г (0,2 моля) L-α-фенилэтиламина и 3 г (0,024 моля) смеси 1,4-дихлорбутенов-2 в присутствии гидрохинона нагревают при интенсивном перемешивании при 30° в течение 18 ч. После охлаждения реакционную смесь обрабатывают раствором 4,2 г (0,075 моля) едкого кали в 30 мл метанола. Выпавший осадок хлористого калия отфильтровывают, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получено 1,4 г (33,4%) N-α-фенилэтилпирролина с т. кип. 125—128°/1 мм. Найдено, %: С 82,69; Н 8,72; N 8,41. C₁₂H₁₅N. Вычислено, %: С 83,23; Н 8,41; N 8,09. ПМР спектр, δ, м. д.: J, Гц: 0,8 д (6H, CH₃, J_{CH₃,H} = 6,5); 2,6 м (4H, N-CH₂); 3,2 кв (2H, CH); 5,1 м (2H, CH=CH); 6,5—7,0 м (10H, C₆H₅). Получено также 3,3 г (46,8%) 1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)бутена-2 с т. кип. 178—180°/1 мм. Найдено, %: С 81,00; Н 9,55; N 9,68. C₂₀H₂₆N₂. Вычислено, %: С 81,69; Н 8,84; N 9,52. $[\alpha]_D^{25} = -53,75^\circ$ (C=1, CHCl₃). ПМР спектр, (CCl₄), δ, м. д.: J, Гц: 1,2 д (6H, CH₃, J=6,5), 1,9 м (4H, N-CH₂); 2,7 кв (2H, N-CH); 5,5 м (2H, CH=CH); 7,1—7,4 м (10H, C₆H₅). Обратно вернулось 15,2 г (0,125 моля) L-α-фенилэтиламина.

Взаимодействие L-α-фенилэтиламина с цис-1,4-дихлорбутеном-2.
а). Под действием щелочи без растворителя. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 18,4 г (0,15 моля) L-α-фенилэтиламина и 2,4 г (0,019 моля) цис-1,4-дихлорбутена-2 в присутствии гидрохинона нагреванием при 130° в течение 3 ч и дальнейшей обработкой раствором 3,1 г (0,055 моля) едкого кали в метаноле получено 0,4 г (12,2%) N-α-фенилэтилпирролина с т. кип. 125—128°/1 мм. Обратно вернулось 13,2 г (0,109 моля) L-α-фенилэтиламина. Реакция сопровождалась сильным смолообразованием.

б). В условиях межфазного катализа. К смеси 3 г (0,025 моля) L-α-фенилэтиламина, 2,5 г (0,0625 моля) едкого натра, 0,3 г ТЭБАХ и 5 мл воды при 60° прибавляют в течение 30 мин 1,56 г (0,0125 моля) цис-1,4-дихлорбутена-2. Нагревание продолжают 6 ч. Органический слой экстрагируют эфиром, сушат над сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 0,6 г (27,7%) N-α-фенилэтилпирролина с т. кип. 127—128°/1 мм.

Взаимодействие L-α-фенилэтиламина с транс-1,4-дихлорбутеном-2.
а). Под действием щелочи без растворителя. Опыт проводили аналогично предыдущему а). Из 18,4 г (0,15 моля) L-α-фенилэтиламина, 2,4 г (0,019 моля) транс-1,4-дихлорбутена-2 и 3,1 г (0,055 моля) едкого кали получены 1 г (30,4%) N-α-фенилэтилпирролина и 3,5 г (62,7%) 1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)бутена-2. Обратно вернулось 10,1 г (0,084 моля) L-α-фенилэтиламина.

б). В условиях межфазного катализа. Опыт проводили аналогично предыдущему б). Из 3 г (0,025 моля) L-α-фенилэтиламина, 2,5 г (0,0625 моля) едкого натра, 0,3 г ТЭБАХ, 5 мл воды, 1,56 г (0,0125 моля) транс-1,4-дихлорбутена-2 получено 1,4 г (38,1%) N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)бутена-2 с т. кип. 178—180°/1 мм.

Взаимодействие L-α-фенилэтиламина с 1,4-дибромбутаном. Смесь 14,3 г (0,12 моля) L-α-фенилэтиламина и 6,5 г (0,03 моля) 1,4-дибромбутана в 100 мл этанола при интенсивном перемешивании кипятят в течение 28 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь обрабатывают раствором 3,9 г (0,07 моля) едкого кали в 30 мл метанола. Получено 1,3 г (25%) N-α-фенилэтилпирролидина с т. кип. 100—105°/10 мм. ПМР спектр, δ, м. д.: J, Гц: 1,15 д (3H, CH₃, J_{CH₃,H} = 6,5); 1,3—1,7 м (4H, CH₂—CH₂); 2,0—2,5 м (4H, N-CH₂); 2,9 кв (1H, N-CH); 6,8—7,3 м (5H, C₆H₅). Обратно вернулось 8,4 г (0,069 моля) L-α-фенилэтиламина.

1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтилдифенилфосфиноамино)этан. Смесь 28,6 г (0,13 моля) дифенилхлорфосфина, 26,8 г (0,26 моля) триэтиламина и 17,4 г (0,065 моля) 1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)этана в 400 мл абс. бензола нагревают в течение 20 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель. Остаток промывают абс. эфиром и сушат в вакууме. Получено 18,2 г (44,3%) 1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтилдифенилфосфиноамино)этана, представляющего собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 130—132°, $[\alpha]_D^{20} = -104,37^\circ$ (C = 1, CHCl₃). ПМР спектр (C₆H₆), δ, м. д., J, Гц: 0,7 д (6H, CH₃, J_{CH₃,H} = 7,3); 2,18—2,35 м (4H, CH₂); 3,25 кв (2H, CH, J_{H,CH} = 7,3); 6,3—7,0 м (30H, C₆H₅). Масс-спектр [M⁺H] — 636.

1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтилдифенилфосфиноамино)бутен-2. Смесь 8,8 г (0,04 моля) дифенилхлорфосфина, 8,1 г (0,08 моля) триэтиламина и 6,2 г (0,02 моля) 1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)бутена-2 в 120 мл абс. бензола нагревали в течение 20 ч. Реакционную смесь после охлаждения фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель, остаток растворяют в хлороформе и экстрагируют водой. Хлороформный слой сушат над серпнокислым магнием, хлороформ удаляют, остаток промывают гексаном и сушат в вакууме. Получено 8,6 г (64,9%) 1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтилдифенилфосфиноамино)бутена-2. Найдено, %: N 3,85. C₄₄H₄₆P₂N₂. Вычислено, %: N 4,21. ПМР спектр, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц: 0,8 д (6H, CH₃, J = 8,0), 2,5 д (4H, CH₂N); 3,6 кв (2H, CH), 7,2 м (32H, C₆H₅ CH=CH). $[\alpha]_D^{20} = -14,43^\circ$ (C = 1, CHCl₃).

1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтилфенилтрет.бутилфосфиноамино)этан. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 8,1 г (0,08 моля) триэтиламина, 5,4 г (0,02 моля) 1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)этана и 8 г (0,04 моля) фенилтрет.бутилхлорфосфина получено 8,1 г (67,9%) 1,2-N,N'-бис(L-α-фенилэтилфенилтрет.бутилфосфиноамино)этана с т. кип. 222—225°/1 мм. Найдено, %: C 77,12; H 9,22. C₃₃H₅₀P₂N₂. Вычислено, %: C 76,51; H 8,35. ПМР спектр, (CDCl₃) δ, м. д., J, Гц: 0,2—2,1 м (24H, C(CH₃)₃, CH₂CH); 2,1—2,4 м (4H, NH₂); 3,1—3,6 м (2H, CHCH₃); 7,2—7,7 м (20H, PC₆H₅, CC₆H₅).

1,4-N,N'-Бис(L-α-фенилэтилфенилтрет.бутилфосфиноамино)бутен-2. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 5,88 г (0,02 моля) 1,4-N,N'-бис(L-α-фенилэтиламино)бутена-2, 8,4 г (0,04 моля) фенил-

трет.бутилхлорфосфина, 8,1 г (0,08 моля) триэтиламина получено 5,8 г (46,6%) 1,4-N,N'-бис(L- α -фенилэтилфенилтрет.бутилфосфиноамино)бутен-2. Найдено, %: С 76,38; Н 7,60. $C_{30}H_{52}N_2P_2$. Вычислено, %: С 77,18; Н 8,36. ПМР (СДCl₃), δ , м. д., J, Гц: 0,5—1,8 м (24Н, CH₂CH, РС(CH₃)₃); 2,9—3,4 м (4Н, NCH₂); 4,0 кв (2Н, CHCH₃); 5,7—6,0 м (2Н, CH=CH); 7,0—7,8 м (20Н, C₆H₅P, C₆H₅C). $[\alpha]_D^{25} = -8,55^\circ$ (C=1. CHCl₃).

Асимметрическое гидрирование N-ацетилкоричной кислоты комплексными катализаторами, полученными *in situ* из лигандов I—IV и бис(хлоро {1,2,5,6-(циклооктадиен-1,5)}) родия. Смесь 0,00024 моля L-PNNP, 0,00024 моля перхлората калия, 0,00024 моля бис(хлоро-{1,2,5,6(циклооктадиен-1,5)})родия [4, 5] в 15 мл метанола перемешивают 0,5 ч в токе аргона. Наблюдается постепенное растворение реагентов и окрашивание смеси в темно-красный цвет. Аргон откачивают и смесь продувают водородом 5—10 мин. К смеси добавляют 0,00725 моля N-ацетилкоричной кислоты в 8 мл метанола и пропускают водород в течение 2 дней при давлении 1 атм и комнатной температуре. После удаления водорода в вакууме водоструйного насоса реакционную смесь выпаривают досуха ротационным испарителем, а затем механическим насосом. Остаток кипятят в смеси 7,2 мл хлороформа и 0,36 мл этанола в течение 15 мин, отфильтровывают и высушивают.

Результаты гидрирования приводятся в таблице.

Таблица

Выходы I.—N-ацетил-фенилаланина при использовании
полученных лигандов

Лиганд	Хим. выход, %	Птич. выход, %
1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтилдифенилфосфиноамино)этан (I)	66,7	88
1,4-N,N'-бис(L- α -фенилэтилдифенилфосфиноамино)бутен-2 (II)	76,7	15
1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтилфенилтрет.бутилфосфиноамино)этан (III)	—	—
1,4-N,N'-бис(L- α -фенилэтилфенилтрет.бутилфосфиноамино)бутен-2 (IV)	—	—

ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԻՐԱԼ ՀՈՍՅԻՆԱՅԻՆ ԿՍՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Մշակված են և 1-ֆենիլլալանիի սինթեզման համար անհրաժեշտ ֆոսֆինոպիրոմադին կատալիզատորի խիրալ լիգանդ՝ 1,2-N,N'-բիս (L- α -ֆենիլէթիլդիֆենիլֆոսֆինամինա) էթանի սինթեզում հիմնական ռեագենտ հանդիսացող 1,2-N,N'-բիս- (α -ֆենիլէթիլամինա) էթանի և 1,4-N,N'-բիս (α -ֆենիլէթիլամինա) բուտեն-2-ի սինթեզի տեխնոլոգիաներն ընդունելի մեթոդ-

ներ: Պարզված է, որ տրանս-1,4-դիքլորբուտեն-2-ի և α -ֆենիլէթիլամինի փոխազդեցությունը հիմքի ներկայությամբ ուղեկցվում է տրանս-ցիս իզոմերացմամբ, որը բերում է դիամինի հետ համատեղ պիրոլինի ածանցյալի առաջացմանը: Ի տարբերություն դրան միջֆազային կատալիզի պայմաններում իզոմերացում տեղի չի ունենում: Քննարկված են ռեակցիայի ընթացքի հնարավոր մեխանիզմները: 1,2-N,N'-բիս (α -ֆենիլէթիլամինա) էթանի հիման վրա ստացված կատալիզատորի օգտագործմամբ սինթեզված է N-ացետիլամինաբարձրաթմբվի հիդրմամբ L-ֆենիլալանինի ացետիլային ածանցյալը 66,7% ելքով, օպտիկական ելքը 88% է:

Հաստատված է, որ ազոտի ատոմներին կից ֆենիլ խմբերից մեկի փոխարինումը երրորդային բուտիլ խմբով փերացնում է կատալիզատորի ակտիվությունը: Իզոմերային 1,4-դիքլոր-2-բուտենների խառնուրդի կամ տրանս-1,4-դիքլորբուտեն-2-ի հիման վրա ստացված կատալիզատորի կիրառումը բարձրացնում է ընդհանուր ելքը մինչև 75%, իսկ օպտիկական ելքը նվազեցնում մինչև 15%:

THE SYNTHESIS OF PHOSPHINE CATALYSTS FOR ASYMMETRIC HYDROGENATION

G. Ts. GASPARIAN, N. M. ASLANIAN, A. M. TORGOMIAN,
R. H. KHACHATRIAN and M. H. INJIKIAN

The technologically acceptable methods for the synthesis of 1,2-bis-N,N'-(α -phenylethylamino)ethane which is key reagent in the synthesis of the chiral ligand in phosphine-rhodium catalyst for L-phenylalanine synthesis 1,2-N,N'-bis (L- α -phenylethyldiphenylphosphinoamino)ethane, and also 1,4-N,N'-bis(L- α -phenylethylamino)butene-2 have been worked out. It is established that the interaction of the trans-1,4 dichlorobutene-2 with α -phenylethylamine in presence of alkali has been accompanied by *trans-cis*-isomerization leading to diamine and pyrrolidine derivatives.

In contrast to that under the interphase catalysis conditions no isomerization took place. The possible reactions mechanisms are discussed.

The catalyst obtained on the basis of 1,2-N,N'-bis(L- α -phenylethylamino)ethane has been used in the synthesis of acetyl derivative of L-phenylalanine by hydrogenation of N-acetylaminocinnamic acid with yield 66,7% and optical yield 88%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент ЕПВ (ЕР) 0,077099, 1983.
2. Pracejar G., Prucejar H. — Tetrah. Lett., 1977, № 39, p. 3497.
3. Caplar V., Comisso G., Sunjic V. — Synthesis, 1981, p. 85.
4. Chatt J., Venanz M. — Nature, 1956, № 177, p. 852.
5. Chatt J., Venanz M. — J. Chem. Soc. (London), 1957, p. 4735.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

СССХ. СИНТЕЗ 3,4,5-ТРИБРОМ- И 4,5-ДИБРОМПРОИЗВОДНЫХ
1,2,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНИЯ.

Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Ф. С. КИНОЯН

Г. А. ПАНОСЯН и А. Т. БАБАЯН

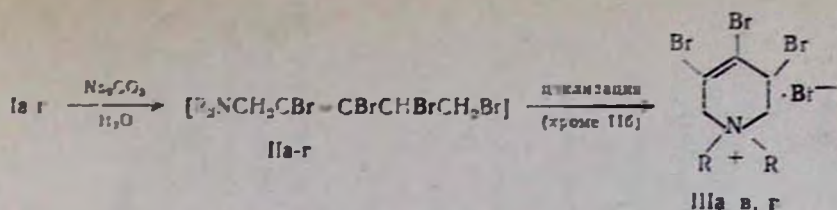
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 X 1992

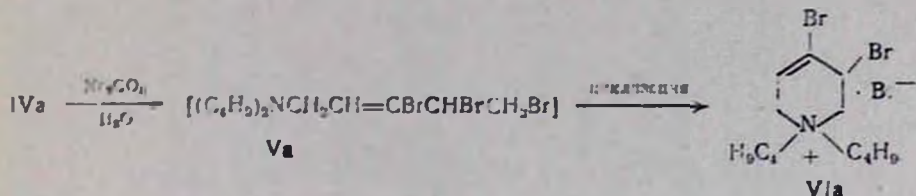
Бромированием гидробромидов диалкил(4-пентен-2-инил)- и (3-бром-2,4-пентадиен-1-ил)аминов получены третичные аммониевые соли, содержащие 2,3,4,5-тетрабром- и 3,4,5-трибром-2-пентинильные группы. Циклизация свободных аминов, полученных при нейтрализации указанных гидробромидов карбонатом натрия, вследствие внутримолекулярного N-алкилирования приводит к 3,4,5-трибром- и 4,5-дибромпроизводным 1,2,5,6-тетрагидропиридиния.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

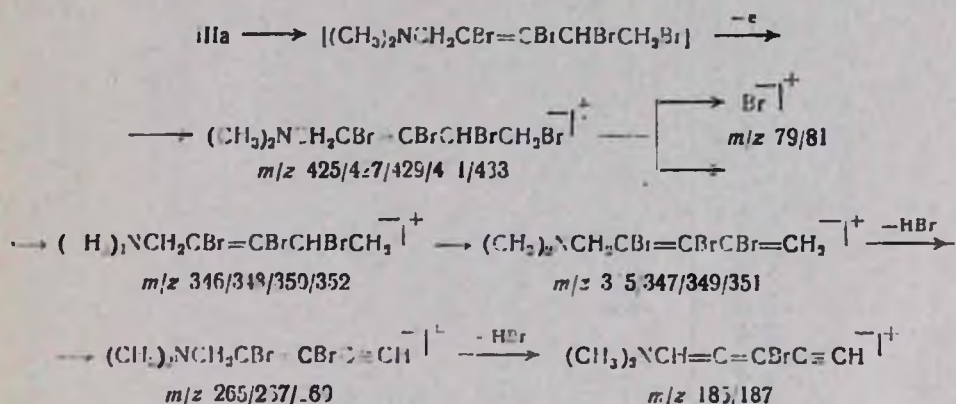
Бромирование четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-пентен-2-инильную группу, в зависимости от условий приводит к солям с 2,3,4,5-тетрабром-2-пентинильной и 4,5-дибром-2-пентинильной группой [1]. Настоящее сообщение посвящено изучению бромирования гидробромидов диалкил(4-пентен-2-инил)аминов, а также некоторым превращениям полученных бромидов. Надо отметить, что в ходе синтеза бромистоводородных солей исходных диалкил(4-пентен-2-инил)аминов оказалось, что при избытке бромистоводородной кислоты дибутил(4-пентен-2-инил)амин присоединяет одну молекулу бромистого водорода к тройной связи с образованием гидробромидов дибутил(3-бром-1,3-пентадиен-1-ил)аминов (IVa). Региохимия присоединения согласуется с литературными данными [2]. В отличие от этого, диметил-, диэтил- и дипропиловые аналоги указанного амина не присоединяют бромистый водород к тройной связи ни при комнатной температуре (условия гидробромирования дибутильного аналога), ни при нагревании до 40—50°. Наблюдаемое различие можно, по-видимому, объяснить увеличением электронодонорности дибутильной группы, облегчающей электрофильное присоединение бромистого водорода к тройной связи. Бромирование исследуемых гидробромидов проводили, не выделяя их из водных растворов, 3-кратным избытком брома, что исключало образование дибромаддуктов [1].



$R = CH_3$ (а), C_2H_5 (б), C_3H_7 (в), C_4H_9 (г).



В УФ спектрах соединений IIIa, в, г, VIa имеются такие же максимумы поглощений, что и в исходных соединениях, однако уменьшение экстинкций (I_{ge}) этих пиков говорит в пользу образования циклических соединений [5]. Масс-спектры полученных циклических соединений снимали в ионизационной камере при 150–170°. При этом происходит раскрытие цикла. Фрагментацию образовавшихся линейных соединений можно проиллюстрировать схемой распада соли (IIIa).



и т. д.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR-20» и «Specord 75IR» в вазелиновом масле и в виде таблеток с KBr. УФ спектры получены в воде на «Specord UV-vis». Спектры ПМР снимали на спектрометре «Perkin-Elmer R21B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно ТМС. Масс-спектры снимали на спектрометре «MX-1320» при прямом вводе образца в область ионизации и при ионизационном напряжении 70 эВ. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей 1-бутанол—эта-

Таблица 1

Физико-химические характеристики и данные ИК, УФ и масс-спектров гидробромидов N,N-диалкил-N-(2,3,4,5-тетрабром-2-пентенил) — (Ia-г) и N,N-дибутил-N-(2,3,4-трибром-2-пентенил) — (IVa)-аминов, N,N-диалкил-3,4,5-трибром — (IIIa, в, г) — и 4,5-дибром — (VIa) 1,2,5,6-тетрагидропиридинийбромидов

Соли	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R_f	ИК спектр, ν , см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)	Масс спектр, m/z
			N	Br [—]		N	Br [—]				
Ia	80	145—146	2,95	15,70	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_5\text{N}$	2,74	15,69	0,48	595, 1595	232 (4,27)	—*
Iб	84	131—132	2,89	14,75	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_5\text{N}$	2,60	14,87	0,72	595, 1600	232 (4,30)	—*
Iв	76	108—109	2,74	14,24	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Br}_5\text{N}$	2,47	14,13	0,75	595, 1535	218 (4,68); 232 (4,62)	—*
Iг	78	134—135	2,30	13,49	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Br}_5\text{N}$	2,02	13,47	0,61	600, 1585	220 (4,50); 232 (4,36)	—*
IVa	76	138—139	2,42	15,53	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{Br}_4\text{N}$	2,72	15,53	0,75	595, 1610	222 (4,66)	—*
IIIa	87	87—88	3,27	18,62	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}_4\text{N}$	3,26	18,64	0,58	600, 1615	232 (3,93)	$\text{M}^+ 425/427/429/431/433$
IIIв	78	76—77	3,08	16,07	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}_4\text{N}$	2,89	16,49	0,60	595, 1595	230 (3,97)	$\text{M}^+ 481/483/485/487/489$
II г	86	114—115	2,94	16,00	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Br}_4\text{N}$	2,73	15,59	0,66	600, 1585	232 (3,97)	$\text{M}^+ 509/511/513/515/517$
VIa	81	108—109	3,22	18,31	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{N}$	3,22	18,43	0,65	595, 1595	218 (3,50); 230 (3,41)	$\text{M}^+ 431/433/435/437$

* Определено титриметрически для Ia M 510 (выч. 510); Ib M 541 (выч. 538); Iв M 562 (выч. 565); IVa M 514 (выч. 515)

Спектры ПМР гид. обромидов (Ia-г. IVa), аминов (I'a-г. V'a) 3,4,5-трибром (IIIa в, г)- и 4,5-дибром (V'a) производных
1,2,5,6-тетрагидопиридина

Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д., J, Гц	Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д., J, Гц	Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д., J, Гц
1	2	3	4	5	6
Ia	2,96 с (6H, NCH ₃); 3,91 м (2H, CH ₂ Br). 4,52 м и 4,57 м (2H, NCH ₃ , J _{gem} 11,0). 5,66 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 8,6, J ₂ 6,6)	IIa	2,35 с (6H, NCH ₃), 3,49 м и 3,60 м (NCH ₂ , J _{gem} 14,0), 3,55÷4,22 м (2H, CH ₂ Br), 5,75 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 10,0, J ₂ 6,0)	IIIa*	2,87 с (6H, NCH ₃), 4,00 д (2H, + NCH ₂ CHBr, J 8,0), 4,41 м и 4,50 м (2H, NCH ₂ CHBr, J _{gem} 11,0), 5,79 т (1H, CHBr, J 8,0)
IB	1,45 т (6H, NCH ₂ CH ₃ , J 8,0), 3,44 к (4H, CH ₂ CH ₃), 4,07 д (2H, CH ₂ Br, J 8,0), 4,60 м и 4,66 м (2H, CH ₂ CHBr=, J _{gem} 14,0), 5,91 т (1H, CHBr, J 8,0)	IIb	1,16 т (6H, NCH ₂ CH ₃ , J 8,0), 2,58 к (4H, CH ₂ CH ₃), 3,53 м и 3,64 м (2H, NCH ₂ CHBr=, J _{gem} 14,0), 3,57÷4,13 м (2H, CH ₂ Br), 5,72 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 10,0, J ₂ 6,0)	—	—
Iв	1,00 т (6H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃ , J 8,0), 1,54÷2,09 м (4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,27 м (4H, NCH ₂ C ₂ H ₅), 4,02 м (2H, CH ₂ Br), 4,60 м и 4,67 м (2H, NCH ₂ CHBr=, J _{gem} 14,0), 5,77 д (1H, CHBr, J ₁ 8,6, J ₂ 6,6)	IIв	1,00 т (6H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃ , J 8,0), 1,28÷1,83 м (4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 2,51 т (4H, NCH ₂ C ₂ H ₅ , J 8,0), 3,61 м и 3,71 м (2H, NCH ₂ CHBr=, J _{gem} 14,0), 3,64÷4,26 м (2H, CH ₂ Br), 5,75 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 10,0, J ₂ 6,0)	IIIв*	0,88 м (6H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,39÷ 2,19 м (4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,03 т (4H, NCH ₂ C ₂ H ₅ , J 8,0), 3,98 д (2H, + NCH ₂ CHBr, J 8,0), 4,33 м (2H, + NCH ₂ CHBr=), 5,76 т (1H, CHBr, J 8,0)

1	2	3
Ir	0,97 м [6H, N(CH ₂) ₃ CH ₃], 1,19 ÷ 1,97 м (8H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,08 τ (4H, NCH ₂ C ₃ H ₇ , J 8,0), 3,98 м (2H, CH ₂ Br), 4,48 с (2H, NCH ₂ CBr=), 5,74 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 8,8, J ₂ 7,3)	Iir
IVa*	1,03 м [6H, N(CH ₂) ₃ CH ₃], 1,19 ÷ 2,09 м (8H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,16 д (2H, CH ₂ Br, J 8,0), 3,28 д (2H, CH ₂ CH=, J 8,0), 4,0 τ (4H, NCH ₂ C ₃ H ₇ ; J 8,0), 5,35 τ (1H, CHBr, J 8,0), 6,8 τ (1H, CH=, J 8,0)	Va

* B CD₃OD: ** B CD₃CN.

Продолжение таблицы 2

4	5	6
1,00 м [6H, N(CH₂)₃CH₃], 1,24 ÷ 1,77 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2,62 т (4H, NCH₂C₃H₇, J 8,0), 3,77 м и 3,68 м (2H, NCH₂CBr=, J_{гсм} 14,0), 3,84 ÷ 4,24 м (2H, CH₂Br), 5,64 д.д. (1H, CHBr, J₁ 10,0, J₂ 6,0)	IIIг*	0,49 м [6H, N(CH₂)₃CH₃], 1,24 ÷ 2,08 м (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,29 т (4H, NCH₂C₃H₇, J 8,0), 2,99 д (2H, NCH₂CHBr, J 8,0), 4,43 с (2H, NCH₂CBr=), 5,74 д.д. (1H, CHBr, J₁ 8,6, J₂ 6,6)
0,67 м (6H, N(CH₂)₃CH₃), 1,07 ÷ 1,55 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2,37 уш (4H, NCH₂C₃H₇), 3,24 д (2H, NCH₂CH=, J 7,5), 3,54 ÷ 4,06 м (2H, CH₂Br), 4,79 д.д. (1H, CHBr, J₁ 9,1, J₂ 5,6), 6,25 т (1H, CH=, J 7,5)	VIa*	1,00 м [6H, N(CH₂)₃CH₃], 1,17 ÷ 2,04 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,09 ÷ 3,61 м (4H, CH₂CHBr и CH₂CH-), 4,02 т (4H, NCH₂C₃H₇, J 8,0), 5,34 т (1H, CHBr, J 8,0), 6,75 т (1H, CH=, J 8,1)

нол—вода—уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода). Исходные *N,N*-диалкил-*N*-(4-пентен-2-инил)амины синтезированы реакцией Манниха, взаимодействием соответствующих вторичных аминов и винилацетилена.

Синтез гидробромидов *N,N*-диалкил-*N*-(2,3,4,5-тетрабром-2-пентенил)-(Ia-г)- и *N,N*-дибутил-*N*-(3,4,5-трибром-2-пентенил)аминов (IVa). К 0,01—0,03 молям исходных аминов, содержащих 4-пентен-2-инильную группу, добавляли по каплям эквимольное количество 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Без выделения гидробромидов *N,N*-диалкил-*N*-(4-пентен-2-инил)аминов к реакционной смеси добавляли 3-кратное мольное количество брома. Осевший комплекс промывали водой и сушили. Комплекс разлагали ацетоном марки «х.ч.». Осевшие кристаллы соединений Ia-г фильтровали, промывали абс. эфиром и сушили. Данные приведены в табл. 1, 2.

Для получения соли IVa к *N,N*-дибутил-*N*-(4-пентен-2-инил)амину добавляли 3-кратное мольное количество 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Без выделения промежуточно образовавшегося *N,N*-дибутил-*N*-(3-бром-1,4-пентадиенил)амин аналогично вышеописанному получили соединение VIa (табл. 1, 2).

Синтез *N,N*-диалкил-3,4,5-трибром- (IIIa, в, г)- и 4,5-дибром-(VIa)-1,2,5,6-тетрагидропиридинийбромидов. К водному раствору 0,01 моля солей IIIa-г, IVa добавляли эквимольное количество водного раствора углекислого натрия. Через 15 мин реакционную смесь экстрагировали четыреххлористым углеродом или эфиром. В табл. 2 приведены спектры ПМР экстрактов свободных аминов в CCl_4 . Через час осевшие кристаллы циклических соединений IIIa, в, г, VIa выделяли фильтрованием, промывали абс. эфиром и сушили (табл. 1, 2).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXX, 1,2,5,6-ՏԵՏՐԱԶԻԴՊԻՐԻԴԻՆԻՅԱՆ 3,4,5-ՏՐԻԲՐՈՄ- ԵՎ
4,5-ԴԻԲՐՈՄԱԵՄԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԴՅՈՒԼԱԶԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Լ

Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Դիալկիլ (4-պենտեն-2-ինիլ)- և (3-բրոմ-2,4-պենտադիենիլ) ամինների 4-իզոբրոմիդների բրոմացմամբ ստացվել են 2,3,4,5-տետրաբրոմ- և 3,4,5-տրիբրոմ-2-պենտենիլ խմբեր պարունակող երրորդային ամոնիումային աղեր, նշված աղերը նատրիումի կարբոնատով չեզոքացնելիս առաջացած ազատ ամինների ցիկլացումը ներմուկեկոպար *N*-ալկիլման արդյունքում, բերում է 1,2,5,6-տետրաօկսոպիրիդինիումի 3,4,5-տրիբրոմ- և 4,5-դիբրոմ-ածանցյալների առաջացմանը:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

XXX. THE SYNTHESIS OF THE 3,4,5-TRIBROMO- AND 4,5-DIBROMO DERIVATIVES OF THE 1,2,5,6-TETRAHYDROPYRIDINIUM

T. A. SAHAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, F. S. KINOYAN,

H. A. PANOSSIAN and **A. T. BABAYAN**

By bromination of dialkyl(4-penten-2-ynyl)- and (3-bromo-2,4-pentadienyl)amine hydrobromides the tertiary ammonium salts, containing 2,3,4,5-tetrabromo- and 3,4,5-tribromo-2-pentenyl groups have been obtained. The cyclization of above mentioned free amines in the result of intramolecular N-alkylation leads to 3,4,5-tribromo- and 4,5-dibromoderivatives of 1,2,5,6-tetrahydropyridinium.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Паносян Г. А., Бабаян А. Т., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 84.
2. Вартамян С. А.—Химия винилацетилена и его производных. Изд. АН АрмССР. Ереван, 1966, с. 86.
3. Мартиросян Г. Т., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Крбекян Г. Е., Геворкян А. В.—Арм. хим. ж., 1974, т. 24, № 3, с. 254.
4. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Паносян Г. А., Бабаян А. Т.—ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 3, с. 504.
5. Казичина Л. А., Куплетская Н. Б.—Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектро-скопии в органической химии. Изд. МГУ, 1979, с. 13, 17.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 186—198, (1993 г.)

УДК 547.822.3

ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ 2-АЗАСПИРАНЫ

Р. А. КУРОЯН

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

Поступило 8 X 1990

Систематизированы и обобщены данные о нестереоселективных, стереоселективных и стереоспецифических методах синтеза азотсодержащих спирогетероциклических соединений, в которых кольцо пиперидина в третьем положении сочленено с различными карбо- и гетероциклами.

Библ. ссылок 46.

Интенсивные исследования по разработке методов синтеза азотсодержащих спирогетероциклических соединений проводились с середины семидесятых годов. Поворотным моментом в этом направлении, по-видимому, явилось выделение из шкурки древесных лягушек *Dendrobates histronicus* биогенного амина, названного гистрионикотокси-

ном [1], имеющего строение 2-этинилаллил-7-этинилвинил-1-азаспиро-5,5/ундекан-8-ола. Хотя до сих пор не удалось синтетическим путем получить гистрионикотоксин, пути синтеза различных аналогов этого биогенного амина обобщены в работе [2]. Значительные успехи достигнуты также по разработке нестереоселективных и стереоселективных методов получения различных производных 1-азаспиро-5,5/ундеканов [3--13].

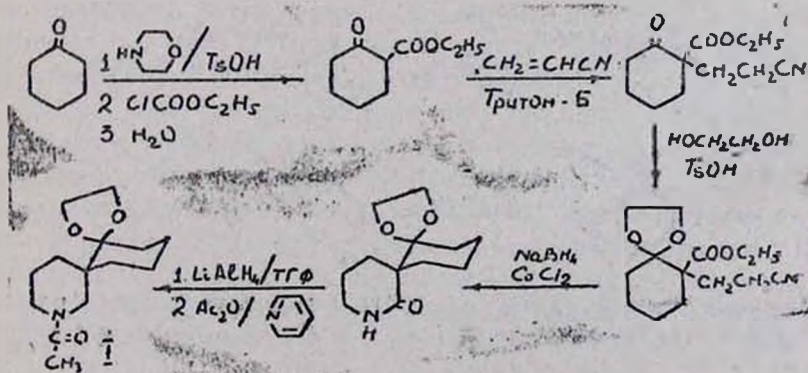
Проведены многочисленные исследования по разработке методов синтеза и выявлению биологических свойств 3-азаспиранов. Производные 3-азаспиранов обладают широким спектром биологического действия, а некоторые из них нашли применение в практической медицине, в частности, как психотропные средства [14--16].

В последние годы из растений выделены три новых алкалоида, которые являются производными 2-азаспиранов [17, 18]. Эти алкалоиды, названные нитрамином, изонитрамином и сибиринном, вызвали большой интерес у исследователей, которые начали разрабатывать нестереоселективные, а в последние годы стереоселективные методы их синтеза. Кроме этого, были проведены некоторые исследования по разработке методов синтеза и выявлению биологических свойств новых 2-азаспиранов.

Цель данного обзора—показать успехи, достигнутые в области исследования таких 2-азаспиранов, в которых кольцо пиперидина в третьем положении сочленено с различными карбо- и гетероциклами.

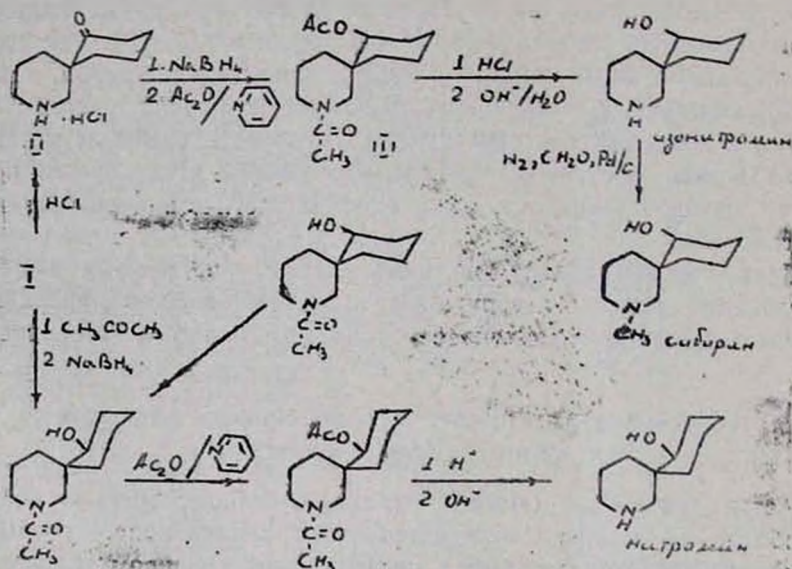
1. Нестереоселективные методы синтеза нитрамина, изонитрамина и сибирина

Метод синтеза рацематов нитрамина, изонитрамина и сибирина разработан на основе 2-этоксикарбонилциклогексанона, который получен алкилированием енамина циклогексанона эфиром хлормуравьиной кислоты. Полученный кетозфир подвергнут ципатилированию, защищена кетонная группа, а нитрильная подвергнута восстановлению, что сопровождается внутримолескулярной циклизацией с образованием спиролактама. Последний восстановлен гидридным способом и ацилирован по схеме [19].

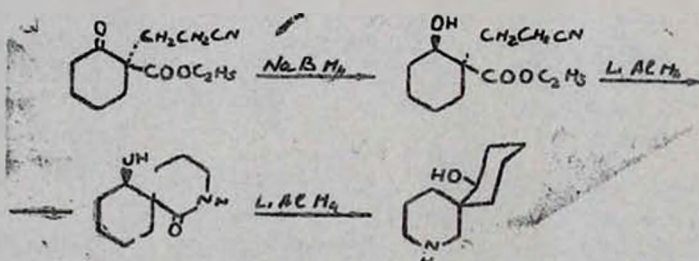


Синтезированный ключевой азаспирин I после обработки хлористым водородом превращен в гидрохлорид спирокетона II, который восстановлением боргидридом натрия и ацилированием переведен в диацетилпроизводное азаспирана III в виде одного изомера, в котором гидроксильная группа находится в экваториальном положении.

Гидролизом полученного диацетилпроизводного синтезирован изонитрамин, который восстановительным метилированием превращен в сибирин. При удалении защитной группы кетона в полученном ключевом азаспирине I и повторным восстановлением получается смесь N-ацетилнитрамина и N-ацетилизонитрамина, которая разделена хроматографическим способом. Удалением ацетильной группы в N-ацетилнитраmine синтезирован нитрамин.



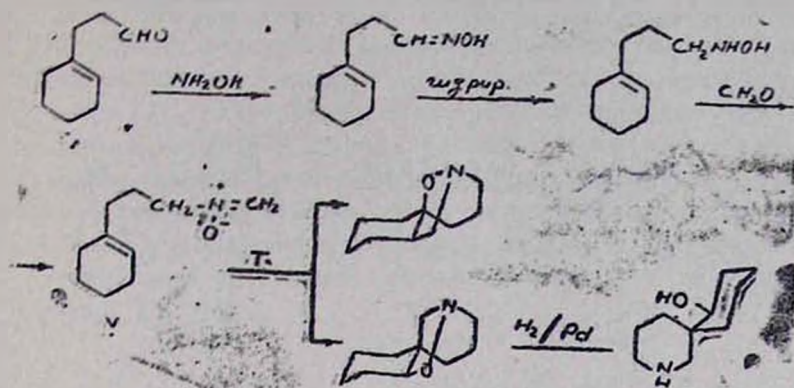
Другой метод синтеза нитрамина разработан на основе 2-этоксикарбонил-2-цианоэтилциклогексанола. По этому методу сначала боргидридом натрия гидрируется карбонильная группа, после чего вещество подвергается двойному гидрированию алюмогидридом лития [20] по схеме:



Впервые полный синтез рацемата нитрамина разработан на основе синтеза соответствующего нитрона, его внутримолекулярной цик-

лизации и последующего гидролиза [21]. После разработки метода синтеза циклогексенпропиональдегида (IV) осуществлен синтез нитрона по следующему стандартному пути. Получен оксим альдегида IV, который восстановлен в соответствующий гидроксенламин. Последний введен в реакцию с формальдегидом. Полученный нитрон V при нагревании в результате внутримолекулярной реакции присоединения приводит к образованию двух изомерных циклических продуктов.

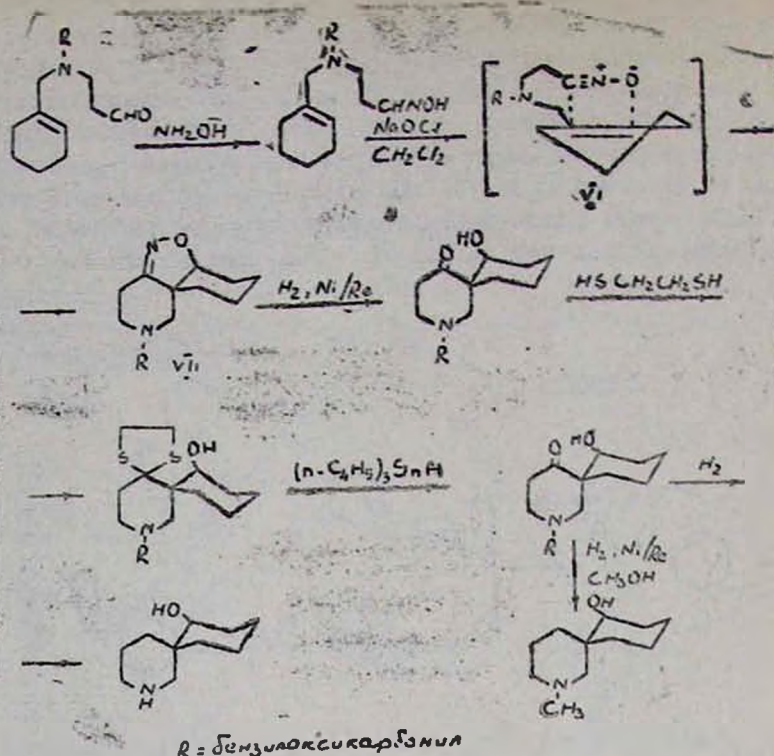
Препаративным разделением и гидрогенолизом одного из изомеров синтезирован рацемат нитрамина с высоким выходом по схеме:



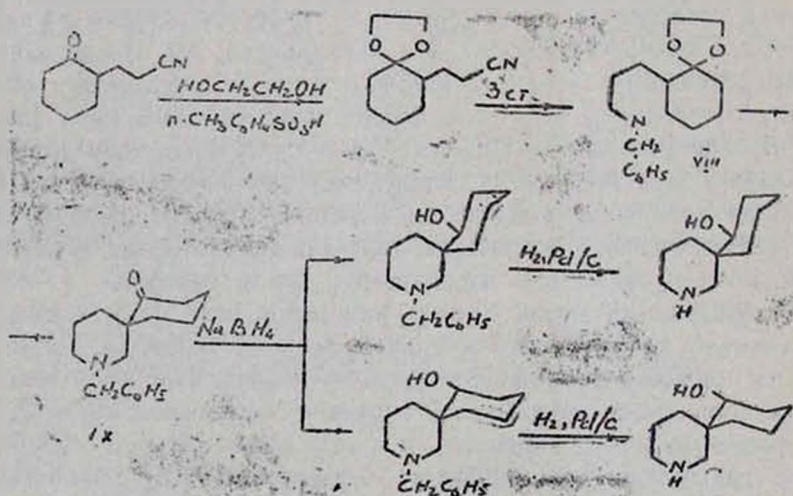
Следующий важный метод, на основе которого осуществлен полный синтез изонитрамина и сибирина, основан на реакции внутримолекулярного циклоприсоединения нитрилоксидов. Разработан метод получения соответствующего аминокальдегида циклогексанового ряда, последний превращен в оксим, который обработан водным раствором гипохлорита натрия с образованием нитрилоксида VI. Последний дает внутримолекулярную реакцию присоединения, в результате которого образуется азаспирин VII, содержащий изоксазиновый цикл [22].

При гидрировании азаспирина VII в присутствии никелевого катализатора Реня получен кетоспирт, который с помощью этиленди-тиогликоля превращен в дитиолап. Повторным гидрированием три-н-бутилоловогогидридом и удалением различными способами N-защитной группы синтезированы как изонитрамин, так и сибирин.

Альтернативный метод синтеза рацематов нитрамина и изонитрамина основан на внутримолекулярной реакции Манниха. Синтез основан на применении 2-цианоэтилциклогексанона, в котором после защиты карбонильной группы восстановлена нитрильная группа, после чего проведены бензонлирование и снова восстановление. Спиртовый раствор гидрохлорида замещенного бензиламина VIII обработан газообразным формальдегидом, вследствие чего происходит внутримолекулярная реакция Манниха с образованием азаспирокетона IX с 60% выходом. Гидрированием карбонильной группы боргидридом натрия получена смесь двух спиртов в соотношении 1:1, которая раз-



делена хроматографическим путем и дебензилирована. В результате синтезированы нитрамин и изонитрамин [23] по следующей схеме:

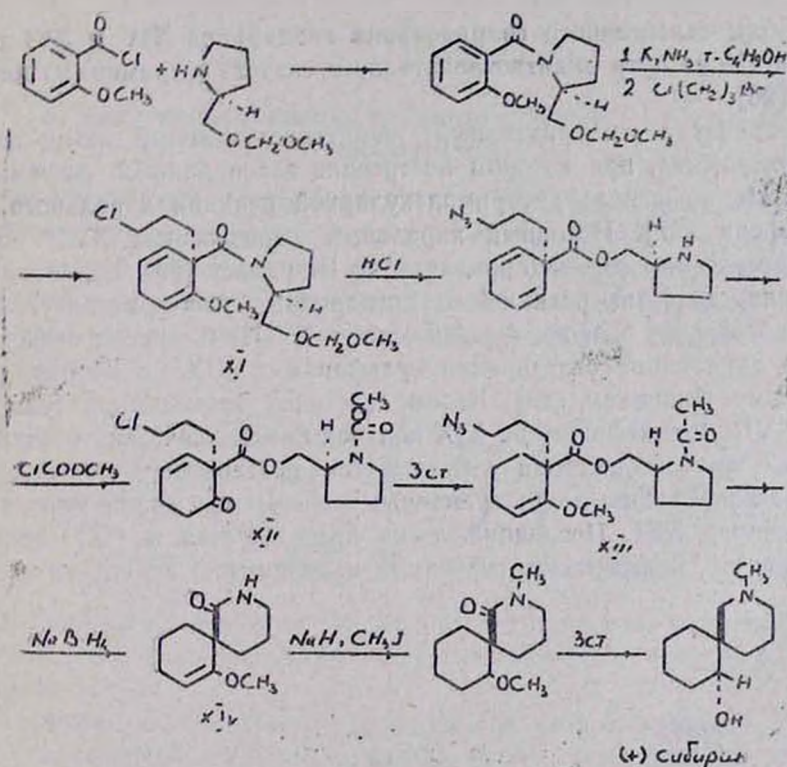


2. Энантиоселективный синтез нитрамина. изонитрамина и сибирина

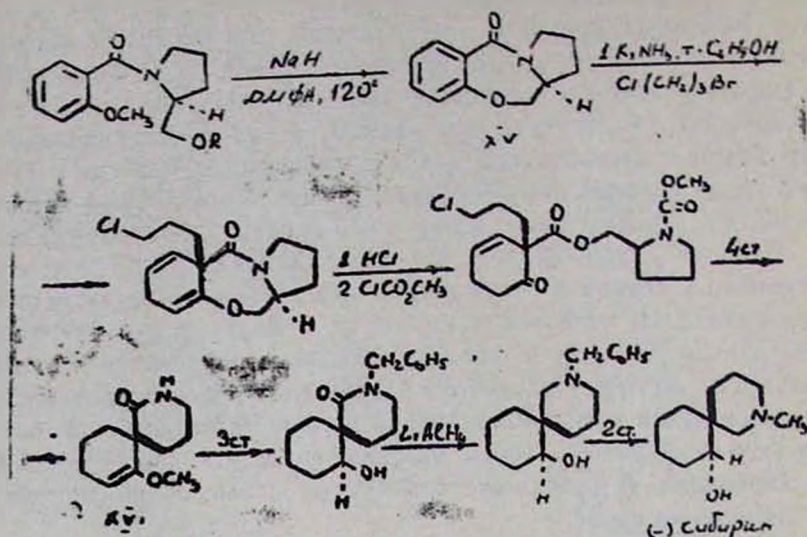
При ацилировании L-пролина о-анизоилхлоридом получается амид, который, взаимодействуя с гидридом натрия в диметилформа-

миде, приводит к образованию бензоксазепенона. Алкилирование последнего алкилгалогенидами в условиях реакции восстановительного алкилирования по Берчу обеспечивает хорошую или отличную стереоселективность (S-конфигурация) [24]. Если реакция Берча применяется к амиду, полученному в результате взаимодействия L-пролина и о-анизоилхлорида, то в этом случае реакция также происходит стереоселективно и получается продукт с R-конфигурацией [25].

Для получения (+) сибирин амид X, полученный вышеотмеченным способом, подвергнут восстановительному алкилированию по Берчу 1-бром-3-хлорпропаном [26]. Полученный новый амид XI обработкой конц. соляной кислотой превращен в непредельный кетоамин-эфир XII, в котором атом азота алкилирован хлормуравьиным эфиром. Проводя гидрирование непредельной связи, снова защищается карбонильная группа в виде непредельного эфира, после чего образуется азид XIII, гидрированием которого боргидридом натрия получается лактам XIV с 70% выходом. После метилирования атома азота в полученном лактаме проводится стереоселективное гидрирование непредельной связи при помощи иридиевого комплексного катализатора с последующим расщеплением эфирной связи и гидрированием амидного карбонила. В результате отмеченных превращений синтезирован (+) сибирин по схеме:

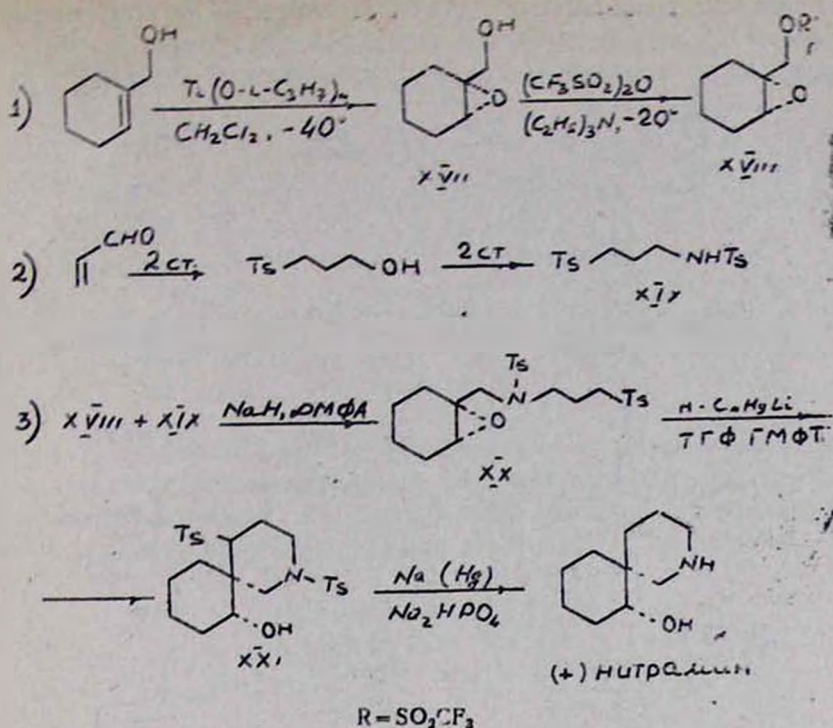


Восстановительным алкилированием по Берчу 1-бром-3-хлорпропаном бензоксазепенон XV и вышеописанными реакциями синтезирован природный (—) сибирин по схеме:



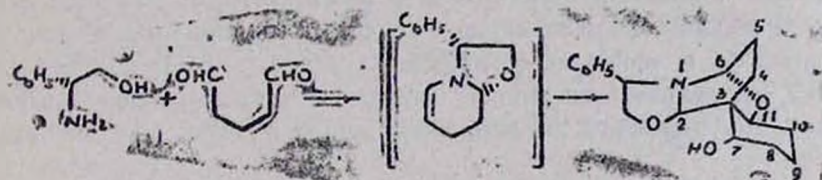
Путем селективного гидрирования енолэфиров XIV и XVI разработаны также пути энантиоселективного синтеза нитрамина и изонитрамина [26].

Разработан альтернативный энантиоселективный метод синтеза (+) нитрамина, при котором построение азаспирановой системы осуществлено на основе внутримолекулярной реакции хирального эпоксисульфона [27]. Исходный хиральный эпоксиспирт XVII получен асимметрическим эпексидированием по Шарплесу [28] циклогексенилметанола, который реакцией с ангидридом трифторметансульфокислоты превращен в эфир сульфокислоты XVIII. С другой стороны, на основе акролена синтезирован сульфонамид XIX по методу, разработанному Пинником [29]. Взаимодействием эпоксиэфира сульфокислоты XVIII и сульфонамида XIX получен кристаллический тозилат XX, который при воздействии *n*-бутиллития претерпевает внутримолекулярную циклизацию с одновременным раскрытием оксиранового цикла в азаспиран XXI. Последний легко превращается в (+) нитрамин. Последовательность вышеотмеченных превращений приведена в схеме:



3. Энантиоспецифический метод синтеза (+) и (–) изонитрамина

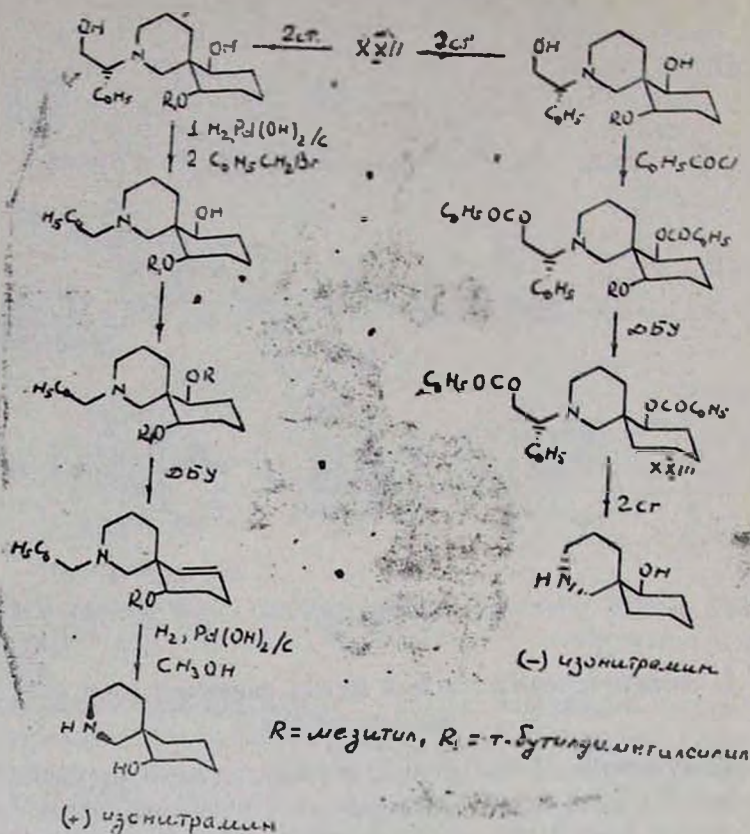
Промежуточный Δ^2 пиперидин, образующийся в результате взаимодействия глутаральдегида с (–)-фенилглицинолом, входит в реакцию со второй молекулой глутаральдегида, образуя тетрациклическое хиральное соединение XXII, в котором гидроксилсодержащее циклогексановое кольцо спиросочленено с пиперидиновым циклом в третьем положении.



Воспользовавшись этим обстоятельством, авторы работы [30] на основе хирального соединения XXII синтезировали (+) и (–) изонитрамин.

Защитив гидроксильную группу в седьмом положении, проведение восстановления алюмогидридом лития, в результате которого имеет место селективный разрыв 2C—O и 6C—O связей. Полученное соединение переведено в дибензоат, реакция которого с 1,5-диазабицикло[5,4,0]-ундец-5-опом (ДБУ) в среде диметилсульфоксида приво-

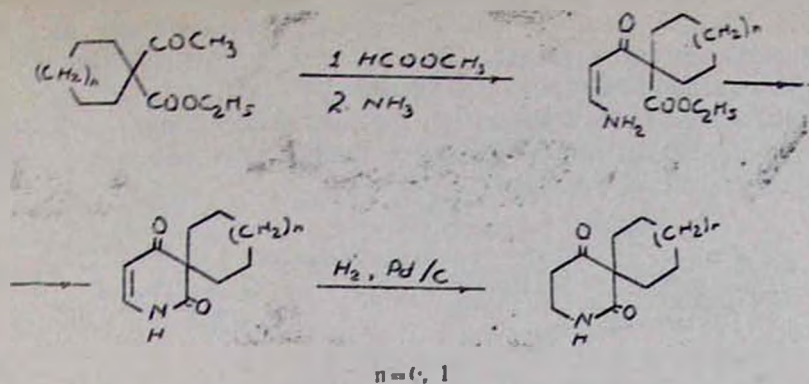
лит к олефину XXIII. После удаления защитной группы и проведения гидрирования с помощью палладия, осажденного на угле, гидрируется олефиновая связь и удаляется хиральный заместитель у атома азота, в результате чего получается (—) изонитрамин по схеме:



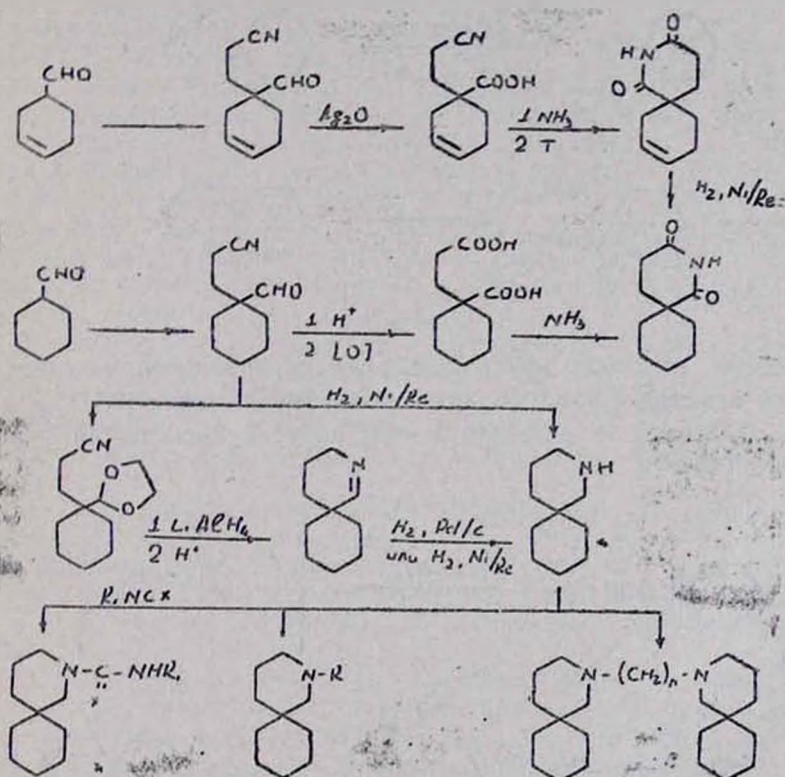
Для синтеза (+) нитрамина C_7 -гидроксильная группа защищалась трет-бутилдиметилсилильной группой и осуществлялся селективный разрыв $2C—O$ и $6C—O$ связей. После этого путем гидрирования удалялся хиральный заместитель у азота, который замещен бензильным радикалом, гидроксильная группа в одиннадцатом положении превращена в эфирную, реакцией которой с ДБУ получен олефин XXIV. Удалением защитной группы и гидрированием олефиновой связи с последующим расщеплением эфира получен (+) изонитрамин.

4. Другие методы синтеза 2-азаспиранов

В одной из первых работ разработан следующий метод синтеза 2-азаспиранов. Формилированием этиловых эфиров 1-ацетилциклоалканкарбоновых кислот с последующей обработкой водным раствором аммиака синтезированы спаминокетоны, которые внутримолекулярной циклизацией и последующим каталитическим гидрированием превращены в 1,5-диоксо-2-азаспираны [31] по схеме:



Доступные методы синтеза 2-азаспиронов и их многочисленных производных, разработанные рядом авторов, основаны на циклотизировании и дальнейших превращениях циклогексанкарбоксальдегида и его частично дегидрированного аналога [32—36].

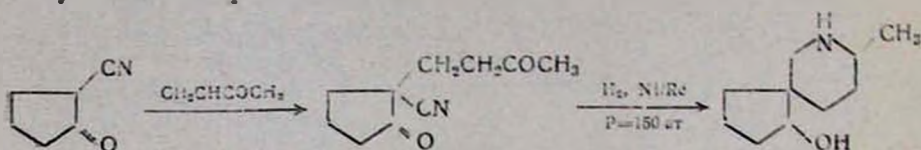


$R = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3, \text{CH}_2\text{CONH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N},$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.$
 $R_1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5, n = 2, 3. X = \text{O}, \text{S}.$

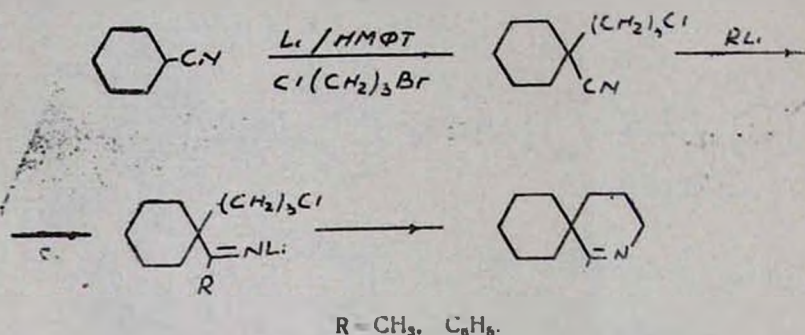
Биологическими исследованиями установлено, что 2-азаспиро-15,5/-ундеканы, содержащие у атома азота цианометильную или про-

паргильную группы, проявляют высокую местноанестезирующую активность [36]. Аналогичные синтезы были проведены как на основе цикlopentanкарбоксальдегида [33—36], так и тетрагидропиран-4- и тетрагидротнoпиран-4-карбоксальдегидов [37—42].

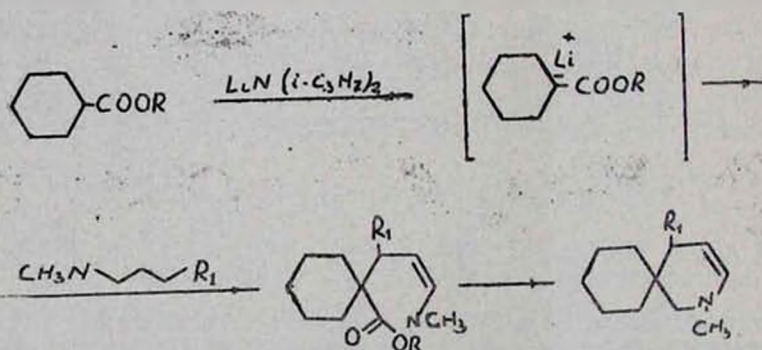
Конденсацией винилкетона с 2-цианциклопентаном и последующим одностадийным гидрированием и циклизацией дикетонитрила [43] получен 2-азаспиран по схеме:



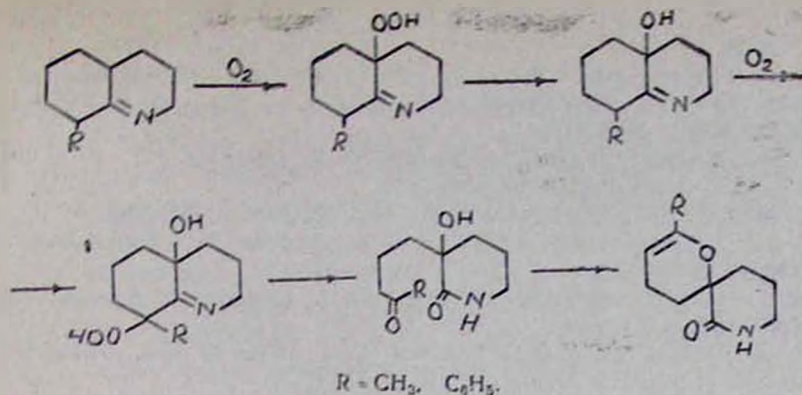
Разработан удобный метод галогеналкилирования нитрилов и показано, что при взаимодействии галогеннитрилов с литийорганическими соединениями протекает избирательная реакция последних с нитрильной группой, вследствие чего полученные промежуточные соединения циклизуются в азаспираны [44] по следующей схеме:



Енолят этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты, полученного взаимодействием с литийдиизопропиламидом (ЛДА), алкилирован азидиеном, в результате чего получен 2-азаспиран с высоким выходом [45].



Установлено, что метил- и фенилзамещенные октагидрохинолины претерпевают самопроизвольное автоокисление, протекающее по радикальному механизму и приводящее к азаспиранам [46].



ЛИТЕРАТУРА

1. Daly Y. N., Karle I. L., Myers C. W., Tokuyama T., Waters Y. A., Witkop B. — *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1971, v. 68, № 8, p. 1870.
2. Inubushi Y., Iwuka T. — *Heterocycles*, 1982, v. 17, p. 507.
3. Kissing W., Witkop B. — *Ber.*, 1975, v. 108, p. 1623.
4. Overman L. E. — *Tetrah. Lett.*, 1975, № 13, p. 1149.
5. Corey E. J., Arnett J. F., Wildtger G. N. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 430.
6. Corey E. J., Petrzilka M. M., Ueda Y. — *Tetrah. Lett.*, 1975, № 49, p. 4363.
7. Corey E. J., Balanson R. D. — *Heterocycles*, 1976, v. 5, p. 445.
8. Evans D. A., Thomas E. W. — *Tetrah. Lett.*, 1979, № 5, p. 411.
9. Winterfildt E. — *Heterocycles*, 1979, v. 12, p. 1631.
10. Schoemaker H. E., Speckamp W. N. — *Tetrah.*, 1930, v. 36, p. 951.
11. Pearson A. J., Ham P., Rets D. R. — *Tetrah. Lett.*, 1950, v. 21, p. 4637.
12. Godleski S. A., Melnhart J. D., Miller D. J., Walenda S. W. — *Tetrah. Lett.*, 1981, v. 22, p. 2247.
13. Bullin R. J., Holmes A. B., McDonald E. — *Tetrah. Lett.*, 1988, v. 29, p. 2989.
14. Saito M. — *Psychopharm. Bull.*, 1955, v. 2, № 2, p. 15.
15. Hlbert M. F., Gittos M. W., Middlemiss D. N., Mir A. K., Fozard J. R. — *J. Med. Chem.*, 1988, v. 31, № 6, p. 1087.
16. Nikam Sh. S., Martin A. R., Nelson D. L. — *J. Med. Chem.*, 1988, v. 31, № 10, p. 1965.
17. Ибрагимов А. А., Османов З., Ташиходжаев Б., Абдуллоев Н. Д., Ягудаев М. Р., Юнусов С. Ю. — *ХПС*, 1981, № 5, с. 623.
18. Османов З., Ибрагимов А. А., Юнусов С. Ю. — *ХПС*, 1982, № 2, с. 225.
19. Mieczkowski J. B. — *Bull. Polish Acad. Sci. Chemistry*, 1985, v. 33, № 1—2, p. 13.
20. Hellberg C. H., Becson C., Somanathan R. — *Tetrah. Lett.*, 1985, v. 27, № 34, p. 3955.
21. Snyder B. B., Carataya-Marin C. P. — *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 1688.
22. Kozikowski A. P., Yuen P. W. — *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, p. 847.
23. Carruthers W., Moses R. C. — *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, p. 504.
24. Schultze A. G., Sunderaraman P. — *Tetrah. Lett.*, 1984, v. 25, № 41, p. 4591.
25. Schultz A. G., Sunderaraman P., MacLag M., Lavie F. P., Welch M. — *Tetrah. Lett.*, 1985, v. 26, № 38, p. 4575.
26. McGloskey P. J., Schultz A. G. — *Heterocycles*, 1987, v. 25, p. 437.
27. Tanner D., He H. M. — *Tetrah.*, 1989, v. 45, № 13, p. 4309.
28. Gao Y., Hanson R. M., Klunder J. M., Ko S. Y., Masamune H., Sharpless K. B. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, v. 109, p. 5765.
29. Chung Y. H., Plinick H. W. — *J. Org. Chem.*, 1978, v. 43, p. 373.

30. Quirlon J.-Ch., Crieron D. S., Roger J., Hasson H.-Ph. — *Tetrah. Lett.*, 1988, v. 29, № 27, p. 3311.
31. Carrodi H., Garberg L. — *Helv. Chim. Acta*, 1962, v. 45, p. 2618.
32. Пат. 917970 (1963). Брит. Fisher J. W., Lincoln J., Evans D. E. — С. А., 1963, С. А., 1963, v. 52, 13817d.
33. Пат. M2255 (1964). Франц Holingworth H. D., Oldfield W., Birchall G. A., Hill Ph. — С. А., 1964, v. 61, 579g.
34. Пат. 440512 (1933). США Smolanoff J. — С. А., 1934, v. 100, 6316n.
35. Liebowitz S. M., Belari E. J., Wittak D. T., Ledtner D. — *Eur. J. Med. Chem.*, 1986, v. 21, p. 439.
36. Куроян Р. А., Сихлян Г. М., Вартамян С. А., Григорян Н. Л. — *Арм. хим. ж.*, 1959, т. 42, № 8, с. 509.
37. Авт. свид. 482456 (1975) СССР/Вартамян С. А., Нораян А. С., Саркисян Э. С., Куроян Р. А. — *Бюлл. изобр.*, 1975, № 32, с. 67.
38. Авт. свид. 1002294 (1952), СССР/Куроян Р. А., Сихлян Г. М., Вартамян С. А. — *Бюлл. изобр.*, 1983, № 9, с. 76.
39. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А. — *Арм. хим. ж.*, 1980, т. 33, № 5, с. 415.
40. Куроян Р. А., Сихлян Г. М., Вартамян С. А., Пароникян Р. Б. — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 5, с. 651.
41. Куроян Р. А., Сихлян Г. М., Вартамян С. А. — *Арм. хим. ж.*, 1983, т. 36, № 5, с. 302.
42. Куроян Р. А., Сихлян Г. М., Вартамян С. А. — *Арм. хим. ж.*, 1984, т. 37, № 6, с. 360.
43. Le Gullentou G., Lamant M. — С. г., 1969, v. 268, p. 864.
44. Larchevêque M., Detal A., Cevigny T. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, № 7-8, p. 1710.
45. Komatsu M., Yamamoto Sh., Okshiro J., Agawa T. — *Tetrah. Lett.*, 1981, v. 22, № 38, p. 3769.
46. Schumann D., Naumann A., Wirtz K. — *Ber.*, 1979, № 112, p. 734.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3-4, стр. 198-203 (1993 г.)

УДК 547.473.2+547.789.1

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКСО-4-ЦИАНО-1,8-ДИОКСАСПИРО- /4,5/ДЕКАН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, Н. П. ГРИГОРЯН и С. А. ПОГОСЯН

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

Поступило 27 VIII 1992

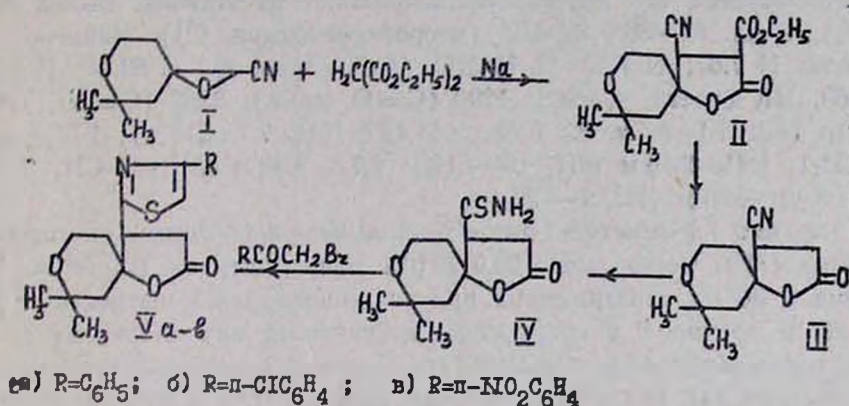
Установлено, что нитрил 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты под действием малоната натрия превращается в этиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-4-циано-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-3-карбоновой кислоты, из которого получен нитрил 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты. Последний превращен в тиоамид, на основе которого синтезированы некоторые тиазолы.

Табл. 2, библ. ссылок 2.

При взаимодействии нитрила 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты [1] с малонатом натрия в толуоле образуется этиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-4-циано-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3-карбоновой кислоты (II), т. е. при использовании глицидного нитрила вместо этилового эфира глицидной кислоты [2] раскрытие оксиранового кольца также происходит у α (C—O) связи. Структуры всех соединений доказаны методами ЯМР и масс-спектрометрия, в частности, протоны спиролактона II в положениях 3 и 4 имеют транс-расположение.

При нагревании спиролактона II в диметилсульфоксиде в присутствии хлористого натрия получается нитрил III. Присоединением сероводорода к последнему выделен тиоамид IV, взаимодействием которого с некоторыми ω -бромкетонами синтезированы замещенные тиазолы Va-в.

Биологические исследования показали, что синтезированные соединения не обладают психотропным, антибактериальным и противояритмическим действием.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», ПМР спектры — на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС; масс-спектры сняты на «MX-1320» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель — пары йода.

Этиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-4-циано-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3-карбоновой кислоты (II). К 27,6 г (1,2 моля) мелкоизмельченного натрия в 350 мл толуола постепенно (по порциям) при 70—80° прибавляют 192 г (1,2 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и перемешивают 1 ч. Прибавляют 100 г (0,6 моля) нитрила 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты [1] и кипятят 25 ч при 90°. Смесь охлаждают и подкисляют 15% соляной кислотой. Органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром. Органический слой и экстракты объединяют, промывают водой и су-

шат сульфатом магния. После отгонки растворителей и стояния осаждаются кристаллы. Выход 81 г (50%), т. пл. 126—127° (этанол). R_f 0,54 (хлороформ-ацетон, 9,5:0,5). Найдено, %: С 59,72; Н 6,72; N 4,92. $C_{14}H_{19}NO_5$. Вычислено, %: С 59,78; Н 6,76; N 4,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730 $C=O$, сл. эф.); 1780 ($C=O$, лакт.), 2260 ($C\equiv N$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,25 с и 1,33 с (6Н, 7,7— $(CH_3)_2$); 1,33 (3Н, $J=7$ Гц, 3— $COOCH_2CH$); 1,85 с (2Н, 6— CH_2); 2,0—2,41 м (2Н, 10— CH_2); 3,61 д (1Н, $J=11,5$ Гц, 4— CH); 3,68—4,01 с (2Н, 9— CH_2); 3,99 д (1Н, $J=11,5$ Гц, 3— CH); 4,30 к (2Н, $J=7$ Гц, 3— $CO_2CH_2CH_3$). Масс-спектр, m/z (инт., %), 281 (6), 266 (90), 239 (18), 224 (20), 194 (100), 192 (18), 150 (44), 80 (22), 71 (16), 43 (26).

Нитрил 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (III). Смесь 51 г (0,19 моля) лактона II, 39,02 г (0,66 моля) хлористого натрия, 14 мл воды и 260 мл ДМСО кипятят 5 ч. При пониженном давлении отгоняют ДМСО, остаток экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток кристаллизуется, его перекристаллизовывают из этанола. Выход 30 г (60%), т. пл. 85—86°, R_f 0,52 (хлороформ-ацетон, 9:1). Найдено, %: С 63,22; Н 7,07; N 7,10. $C_{11}H_{15}NO_3$. Вычислено, %: С 63,14; Н 7,22; N 6,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1790 ($C=O$, лакт.), 2250 ($C\equiv N$). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,26 с и 1,40 с (6Н, 7,7 $(CH_3)_2$); 1,76 с (2Н, 6— CH_2); 1,81—2,16 м (2Н, 10— CH_2); 2,71—3,40 м (3Н, 3— CH_2 и 4— CH); 3,75—4,03 м (2Н, 9— CH_2).

Тиоамид 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (IV). Через смесь 20,9 г (0,1 моля) нитрила III, 68 мл пиридина и 30 мл триэтиламина при перемешивании и нагревании при 70—75° в течение 6 ч пропускают высушенный над хлористым кальцием ток сероводорода. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре два дня. После отгонки растворителя к остатку прибавляют 50 мл гексана. Выпавшие кристаллы тиоамида IV фильтруют и перекристаллизовывают из бензола. Выход 20 г (80%), т. пл. 153—155° (этанол). R_f 0,49 (хлороформ-ацетон, 6:4). Найдено, %: С 54,02; Н 7,18; N 5,58; S 13,28. $C_{11}H_{17}NO_3S$. Вычислено, %: С 54,31; Н 7,04; N 5,75; S 13,15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 ($C=S$, амид.), 1750 ($C=O$ лакт.), 3180, 3250 (NH_2). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,23 с и 1,36 с (6Н, 7,7 $(CH_3)_2$); 1,61—2,01 м (2Н, 10— CH_2); 1,8 д и 1,96 д (по 1Н, 6— CH_2); 2,74 дд (1Н, 4— CH); 3,05—3,50 м (2Н, 3— CH_2); 3,63—4,03 м (2Н, 9— CH_2); 4,50 с (2Н, NH_2).

7,7-Диметил-2-оксо-4-(4'-замещенные тиазол-2'-ил)-1,8-диоксаспиро[4,5]деканы (Va-в). К раствору 0,02 моля ω -бромацетофенонов в 20 мл абс. ацетона прибавляют 0,02 моля тиоамида IV в 20 мл ацетона. Через 5—10 мин начинают выпадать гидробромиды тиазолов. Реакционную смесь оставляют 5 ч, выпавший гидробромид фильтруют, промывают эфиром, обрабатывают 15% раствором углекислого натрия, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя полученные кристаллы перекристаллизовывают из соответствующего растворителя (табл. 1, 2).

Таблица 1

7,7-Диметил-2-оксо-4-(4'-замещенные тиазол 2'-ил)-1,8-диоксапиро [4,5]деканы (Va и)

Соединение	R	R _f *	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель)	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
					C	H	N	S	Cl		C	H	N	S	Cl
Va	C ₆ H ₅	0,70**	62,5	120 (этанол)	65,74	6,00	4,24	9,58		C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ S	66,45	6,16	4,07	9,31	
Vб	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	0,78**	55	152 (б. нз. ал.)	60,59	5,24	3,82	7,77	9,62	C ₁₆ H ₁₉ ClNO ₃ S	60,39	5,33	3,70	8,46	9,38
Vв	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	0,41**	52	159 (этанол)	58,64	4,95	7,13	8,21		C ₁₆ H ₁₉ N ₂ O ₅ S	58,75	5,19	7,21	8,21	

* Хлороформ—ацетон, 8:2; ** хлороформ—ацетон, 9:1.

Таблица 2

Спектры 7,7-диметил-2-оксо-4 4'-замещенных тиазол-2'-ил)-1,8 диокси пирозина-4,5 д канов (Va в)

Соединение	R	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.	Масс-спектр m/z (интенс., %)
Va	C_6H_5	1590 (C=C, аром.) 1780 (C=O, лакт.)	1,26 с и 1,4 с (6H, 7,7-(CH_3) ₂); 1,16–1,73 м (2H, 10- CH_2); 1,91 и 2,15 д (по 1H, 6- CH_2); 2,66–3,30 м (2H, 3- CH_2); 3,53–3,96 м (3H, 4-CH и 9- CH_2); 7,2–8,01 м (5H, C_6H_5); 7,4 с (1H, =CH)	343 (30), 328 (14), 310 (5), 286 (4), 268 (4), 210 (2,5), 233 (4), 231 (4), 215 (100), 187 (33), 175 (31), 131 (4'), 105 (31), 89 (31)
Vб	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	1501 (C=C, аром.) 1780 (C=O, лакт.)	1,3 с и 1,4 с (6H, 7,7-(CH_3) ₂); 1,10–1,73 м (2H, 10- CH_2); 1,9 д и 2,06 д (по 1H, 6- CH_2); 2,63–3,57 м (2H, 3- CH_2); 3,5–4,06 м (3H, 4-CH, 9- CH_2); 7,2–7,96 м (4H, аром.); 7,46 с (1H, =CH)	377 (9,5), 362 (5), 235 (7,5), 249 (21), 221 (34), 194 (6), 168 (9), 139 (100), 111 (43), 71 (28)
Vв	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	1500, 1600 (C=C, аром.) 1770 (C=O, лакт.)	1,26 с и 1,40 с (6H, 7,7-(CH_3) ₂); 1,10–1,40 м (2H, 10- CH_2); 1,92 д и 2,1 д (по 1H, 6- CH_2); 2,83–3,5 м (2H, 3- CH_2); 3,6–4,0 м (3H, 4-CH, 9- CH_2); 7,6 с (1H, =CH); 8,0–8,5 (4H, C_6H_4)	388 (14), 373 (24), 358 (12), 315 (9,5), 331 (5), 313 (5), 288 (7), 243 (12), 232 (100), 210 (19), 202 (14), 191 (22), 188 (12), 165 (38), 115 (14), 113 (16), 82 (16), 80 (9)

7,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՕՔՍՈ-1-ՑԻԱՆՈ-1,8-ԴԻՕՔՍԱՍՊԻՐՈ (4,5)

ԴԵԿԱՆ-3-ԿԱՐԲՈՆՈՎԱԹԻՐՎԻ ԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ

ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՐՅԱՆ, Ն. Պ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ Լ Մ. Հ. ՎԱՍԻԼՅԱՆ

Ձույց է տրված, որ 5,5-դիմեթիլ-1,8-դիօքսասպիրո (2,5) օկտան-2-կարբոնաթթվի նիտրիլը նատրիումի մալոնատի ազդեցությամբ փոխարկվում է 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-4-ցիանո-1,8-դիօքսասպիրո (4,5) դեկան-3-կարբոնաթթվի էսթերի, որից ստացվել է 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո (4,5) դեկան-4-կարբոնաթթվի նիտրիլ: Վերջինս փոխարկվել է թիոամիդի, որի հիման վրա սինթեզվել են մի քանի թիազոլներ:

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF 7,7-DIMETHYL-2-OXO-4-CYANO-1,8-DIOXASPIRO[4,5]DECANE-3-CARBOXYLIC ACID

R. H. KURDYAN, N. P. GRIGORYAN and S. H. VASILYAN

It has been established that nitrile of 5,5-dimethyl 1,8-dioxaspiro[2,5]octene-2-carboxylic acid reacts with sodium malonate giving ethyl ester of 7,7-dimethyl-2-oxo-4-cyano-1,7-dioxaspiro[4,5]decane-3-carboxylic acid, which was transformed to nitrile of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decane-4-carboxylic acid. From the latter thioamide and thiozoles were obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Курдыан Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А.—Арм. хим. ж., 1975, т. 27, № 3, с. 209.
2. Курдыан Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 3, с. 152.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 203—208 (1993 г.)

УДК 547.473.2+547.789.1

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКСО-1,8-ДИОКСАСПИРО- [4,5]ДЕКАН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРДЯН, С. А. ПОГОСЯН, Н. П. ГРИГОРЯН и С. С. ВАСИЛЯН

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

Поступило 27 VIII 1992

Исходя из диэтилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро [4, 5] декан-3,4-дикарбоновой кислоты синтезирован этиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро [4, 5] декан-4-карбоновой кислоты. Как кислотный гидролиз диэфира I, так и кислотный и щелочной гидролиз моноэфира II приводят к 7,7-диметил-2-оксо-1,8-

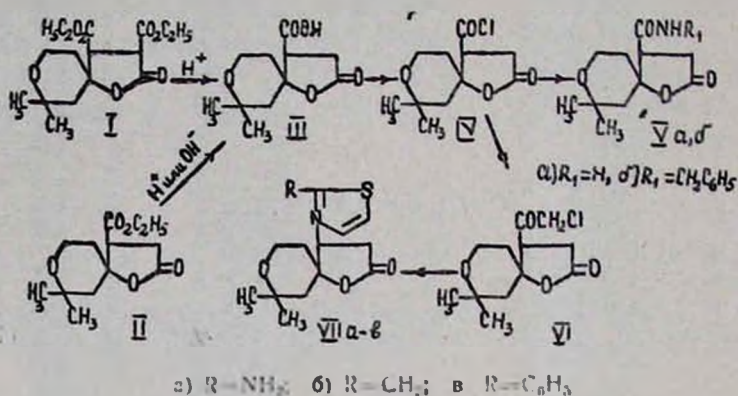
диоксаспиро [4. 5] декан-4-карбоновой кислоте (III). На основе хлорангидрида IV синтезированы эмиды, хлорметилкетон и некоторые тиазолы.

Табл. 2. бнбл ссылок 4.

Недавно нами было показано, что при взаимодействии этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия получается диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I), который при перегонке частично деэтоксикарбонилируется, превращаясь в 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновую кислоту (II) [1].

В настоящей работе разработаны удобные методы получения 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты, заключающиеся как в кислотном гидролизе диэфира I, так и в нагревании этого же эфира в диметоксисульфоксиде в присутствии хлористого натрия и дальнейшем кислотном или щелочном гидролизе моноэфира II.

Щелочной гидролиз спиролактона II исключает частичное омыление продукта, которое имеет место в случае кислотного гидролиза.



Кислота III трансформирована в хлорангидрид IV, взаимодействием которого с некоторыми аминами получены амиды 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (V).

В продолжение исследований по изучению неконденсированных тиазолов [2] на основе хлорангирида IV синтезирован хлорметилкетон VI, конденсацией которого с тиомочевинной и некоторыми тиоамидами выделены тиазолы VII (а-в). Структура последних подтверждена методами ИК, ЯМР и масс-спектрометрии.

Синтезированные соединения не проявляют психотропной и антибактериальной активности. Соединение Vб проявляет 42% противоопухолевую активность в отношении саркомы 45 [3]. Установлено также, что синтезированные соединения на экспериментальной модели аритмии сердца [4] в дозе 1,2,3,5 мг/кг не обладают противоаритмическим эффектом. Некоторые соединения Vб, VIIа, VIIв в использованных дозах проявляют аритмогенный эффект, а соединение Va—выраженный кратковременный гипертензивный эффект.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории психофармакологии Сукасян Р. С. и химиотерапии Агабабян Р. В. за проведенные биологические испытания.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», ПМР спектры—на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры—на «MX-1321» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ, ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

Этиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (II). Смесь 65,5 г (0,2 моля) диэтилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) [1], 20,5 г (0,35 моля) хлористого натрия, 11 мл воды и 250 мл диметилсульфоксида кипятят 5 ч. При пониженном давлении отгоняют ДМСО, остаток экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и перегоняют в вакууме. Получают 30 г (77%) моноэфира II [1]. Т. кип. 155—158°/3 мм, n_D^{20} 1,4769.

7,7-Диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновая кислота (III). а). Смесь 32,8 г (0,1 моля) диэтилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) и 150 мл конц. соляной кислоты кипятят 5 ч. Охлаждают, экстрагируют эфиром, растворитель отгоняют, остаток высушивают под вакуумом. После прибавления 100 мл абс. эфира осаждаются кристаллы. Выход 12,3 г (54%), т. пл. 190—192° (этанол). R_f 0,80 (хлороформ-ацетон, 7:3). Найдено, %: С 57,55; Н 7,52. $C_{11}H_{16}O_6$. Вычислено, %: С 57,88; Н 7,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (C=O, кисл.); 1780 (C=O, лакт.); 3100—3200 (ОН, кисл.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,20 с и 1,30 с [по 3Н, 7,7(CH₃)₂]; 1,41—2,26 м (4Н, 6, 10—CH₂); 2,40—2,93 м (3Н, 3—CH₂, 4—CH); 3,43—4,16 м (2Н, 9—CH₂); 4,73 с (1Н, COOH).

б) Аналогично вышеуказанному из 25,6 г (0,1 моля) эфира II и 80 мл конц. соляной кислоты получено 13,68 г (60%) соединения III, т. пл. 190—192°.

в) Смесь 25,6 г (0,1 моля) моноэфира II и 50,4 г (0,9 моля) едкого кали в 250 мл воды кипятят 3 ч. Охлаждают, фильтруют, нейтрализуют разбавленной серной кислотой до pH 7 и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы фильтруют и перекристализовывают из этанола. Выход 16,7 г (73%), т. пл. 190—192°. ПМР и ИК спектры идентичны со спектрами соединения, полученного по способу (а).

Хлорангидрид 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (IV). Суспензию 22,8 г (0,1 моля) кислоты III в 200 мл абс. бензола и 13,09 г (0,11 моля) хлористого тионила кипятят 6 ч. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила при пониженном давлении, к остатку добавляют 70 мл абс. бензола и отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 21,1 г (86,6%), т. кип. 158—160°/3 мм. ПМР спектр. ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,23 с и 1,30 с [по

3Н, 7,7—(CH₃)₂]; 1,50—2,16 м (4Н, 6, 10—CH₂); 2,66—3,16 м (2Н, 3—CH₂); 3,33—3,96 м (3Н, 4—CH и 9—CH₂).

Амид 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (Va, R¹=H). К раствору 1,36 г (0,08 моля) аммиака в 80 мл абс. бензола при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 7,98 г (0,04 моля) хлорангидрида IV в 50 мл бензола в течение 1—1,5 ч. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре. К смеси прибавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Органический слой промывают 10% раствором карбоната натрия, небольшим количеством воды и 10% раствором соляной кислоты, высушивают над сульфатом магния, растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из воды. Выход 3 г (60%). т. пл. 75° (вода); R_f 0,51 (хлороформ-этанол, 7:3). Найдено, %: С 58,55; Н 7,59; N 5,89. C₁₁H₁₇O₄N. Вычислено, %: С 58,14; Н 7,54; N 6,10. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1670 (C=O, амид.); 1760 (C=O, лакт.); 3400, 3300, 3190 (NH, амид). ПМР спектр (DMSO-d₆), δ, м. д.: 1,13 с 1,23 с [по 3Н, 7,7—(CH₃)₂]; 1,43—1,73 м (4Н, 6, 10—CH₂); 2,43—3,10 м (3Н, 3—CH₂, 4—CH); 3,63—3,76 м (2Н, 9—CH₂). Масс-спектр, M⁺ 227.

Бензиламид 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (Vб, R¹=CH₂C₆H₅). Аналогично вышеуказанному из 2,14 г (0,02 моля) бензиламина в 100 мл бензола и 1,95 г (0,01 моля) хлорангидрида IV получено соединение Vб. Выход 1,6 г (61%), т. пл. 137—138°. R_f 0,5 (хлороформ-ацетон, 8:2). Найдено, %: С 68,14; Н 6,98; N 4,55. C₁₈H₂₃O₄N. Вычислено, %: С 68,11; Н 7,25; N 4,41. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1585 (C=C аром.); 1640 (C=O амид.); 1780 (C=O, лакт.); 3110, 3280 (NH, амид). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 1,16 с и 1,26 с [по 3Н, 7,7—(CH₃)₂]; 1,61—1,80 м (4Н, 6, 10—CH₂); 2,40—3,10 м (3Н, 3—CH₂, 4—CH); 3,40—3,95 м (2Н, 9—CH₂); 4,30 д (2Н; CH₂NH); 6,96—7,63 м (5Н, C₆H₅). Масс-спектр, M⁺ 317.

Таблица 1

7,7-Диметил-2-оксо-4(2'-замещенные тиазол-4'-ил)1,8-диоксаспиро[4,5]декан-4-карбонил-4-амиды (VIIa-п)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C (этанол)	R _f	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					C	H	N	S		C	H	N	S
VIIa	NH ₂	74	163	0,50*	55,66	6,72	10,27	11,15	C ₁₃ H ₁₄ SN ₂ O ₃	55,31	6,42	9,92	11,33
VIIб	CH ₃	78	118	0,31**	59,41	6,63	4,07	12,13	C ₁₄ H ₁₆ SNO ₃	59,80	6,80	4,98	11,37
VIIв	C ₆ H ₅	60	116	0,30***	65,13	6,70	4,50	9,44	C ₁₉ H ₂₁ SNO ₃	66,46	6,16	4,07	9,31

* Хлороформ-ацетон, 6:1; ** хлороформ-ацетон, 9,75:0,25; *** хлороформ-ацетон, 8:2.

7,7-Диметил-2-оксо-4-хлорацетил-1,8-диоксаспиро[4,5]декан (VI). К эфирному раствору диазометана, полученного из 41 г (0,4 моля) N-нитрозометилмочевины, при охлаждении до —5° и перемешивании прибавляют в течение 30 мин раствор 24,65 г (0,1 моля) хлорангид-

рида IV в 100 мл абс. эфира. Перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Эфирный слой отделяют, водный нейтрализуют углекислым калием, экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты трижды промывают водой и сушат безводным хлористым кальцием. После отгонки растворителя образовавшиеся кристаллы промывают небольшим количеством эфира. Выход 13 г (45%), т. пл. 86° (этанол). R_f 0,55 (хлороформ-ацетон, 8:2). Найдено, %: С 55, 30; Н 6,73; Cl 13,55. $C_{12}H_{17}O_4Cl$. Вычислено, %: С 55,28; Н 6,57; Cl 13,60. ИК спектр, ν , cm^{-1} : (1700 (C=O, кетон); 1760 (C=O, лакт.). ПМР спектр, (CDCl₃), δ , м. д.: 1,26 с и 1,36 с [по 3H, 7,7-(CH₃)₂]; 1,46—1,73 м (2H, 10-CH₂); 1,90 с (2H, 6-CH₂); 2,65—3,0 м (2H, 3-CH₂), 3,46—4,05 м (3H, 3-CH₂; 4-CH); 4,23 с (2H, COCH₂).

Таблица 2

Спектры 7,7-диметил-2-оксо-4-(2'-замещенных тиазол-4'-ил)-1,8-диокса-
спиро[4,5]деканов

Соедине- ние	R	ИК спектр ν , cm^{-1}	ПМР спектр (CDCl ₃), δ , м. д.	Масс-спектр M ₊ : (интенс. %)
VIIa	NH ₂	1530 (тиазол, 1770 (C=O, лакт.). 3310, 3360 (NH ₂)	1,23 с и 1,36 с (по 3H, 7,7-(CH ₃) ₂); 1,30—1,56 м (2H, 10-CH ₂); 1,75 д и 1,90 д (по 1H, 6-CH ₂); 2,66—3,06 м (2H, 3-CH ₂); 3,1—4,0 м (3H, 4-CH, 9-CH ₂); 5,36 д.с (2H, NH ₂); 6,26 с (1H, C=CH)	282 (24), 267 (4), 239 (5), 223 (5), 156 (5), 155 (7), 154 (44), 128 (14), 127 (13), 126 (100), 84 (8), 58 (5), 43 (12), 41 (6), 28 (4)
VIIб	CH ₃	1525 (тиазол) 1770 (C=O лакт.)	1,23 с и 1,39 с (по 3H, 7,7-(CH ₃) ₂); 1,12—1,55 м (2H, 10-CH ₂); 1,80 д и 1,98 д (по 1H, 6-CH ₂); 2,69 с (3H, 2'-CH ₃); 2,75—2,91 м (1H, 3-CH ₂); 3,05—3,25 м (1H, 3-CH ₂); 3,37—3,53 м (1H, 4-CH); 3,55—3,58 м (1H, 9-CH ₂); 3,76—3,94 (1H, 9-CH ₂); 6,92 с (1H, C=CH)	281 (5), 266 (19), 224 (5), 206 (8), 179 (6), 178 (7), 164 (12), 154 (8), 153 (72), 152 (6), 127 (7), 126 (20), 125 (100), 124 (5), 85 (5), 84 (33), 59 (5), 58 (15), 55 (5), 45 (8), 48 (21), 39 (11)
VI'в	C ₆ H ₆	1530 (тиазол) 1770 (C=O лакт.)	1,1 с и 1,4 с (по 3H, 7,7-(CH ₃) ₂); 1,0—1,53 м (2H, 10-CH ₂); 1,83 д и 2,0 д (по 1H, 6-CH ₂); 2,7—3,26 м (2H, 3-CH ₂); 3,4—3,96 м (3H, 4-CH, 9-CH ₂); 7,0 с (1H, C=CH), 7,33—8,1 м (5H, аром.)	343 (26), 328 (7), 258 (7), 238 (38), 215 (31), 214 (9), 187 (100), 186 (9), 153 (7), 149 (8), 135 (9), 125 (7), 121 (17), 113 (8), 104 (1), 97 (8), 85 (11), 83 (9), 71 (10), 69 (10), 58 (16), 55 (12), 43 (48), 29 (21), 28 (82)

7,7-Диметил-2-оксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1,8-диоксаспиро-
[4,5]декань (VIIa-в). Смесь 0,02 моля тиоамида или тиомочевины,

0,02 моля соединения V и 50 мл абс. этилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Спирт отгоняют, полученную массу дважды промывают эфиром по 50 мл и обрабатывают 20% раствором углекислого калия. Выпавшие кристаллы тиазола фильтруют или экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают. Выходы и константы тиазолов VII а-в приведены в табл. 1 и 2.

**7,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՕՔՍՈ-1,8-ԴԻՕՔՍԱՍՊԻՐՈ (4,5)
ԴԵԿԱՆ-4-ԿԱՐՐՈՆԱԹԻՎԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Թ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈՍԴՈՍՅԱՆ, Ն. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ Ե Ս. Ս. ՎԱՍԻԼԻԱՆ

Ելնելով 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո (4,5) դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի դիէթիլ էսթերից սինթեզված է 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո (4,5) դեկան-4-կարբոնաթթու:

Ցույց է տրված, որ ինչպես դիէթիլէսթերի թրվային հիդրոլիզը, այնպես էլ մոնոէսթերի և թրվային հիմնային հիդրոլիզը բերում է միևնույն 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո (4,5) դեկան-4-կարբոնաթթվի: Վերջինիս քլորանհիդրիդի հիման վրա սինթեզվել է համասպառասխան ամիդներ, քլորմեթիլկետոն և որոշ թիազոլներ:

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF 7,7-DIMETHYL-2-OXO-1,8-DIOXASPIRO[4,5]DECANE-4-CARBOXYLIC ACID

R. H. KUROYAN, S. H. POSHOSSIAN, N. P. GRIGORIAN
and S. S. VASILIAN

Ethyl ester of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decane-4-carboxylic acid from diethyl ester 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decane-3,4-dicarboxylic acid has been synthesized.

It has been established that the acid hydrolysis of diethyl ester and the acid and alkaline hydrolysis of monoester results in the formation of the same 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decane-4-carboxylic acid. Starting from the acid chloride of the latter the corresponding amide, chloromethylketone and some thiazoles have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А.—Арм. хим. ж., 1975, т. 27, № 3, с. 209.
2. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Лундеман С. В., Стручков Ю. Т.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 3, с. 152.
3. Чернов В. А.—Методы экспериментальной химиотерапии, М., 1971, с. 357.
4. Rosenblueth A., Ramos J. G. — Amer. Heart J., 1947, v. 33, № 3, p. 677.

СИНТЕЗ 1,6-ДИАРИЛ-2,5-БИС(ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)-ГЕКСАН-1,6-ДИОНОВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИХ ДИГИДРОХЛОРИДОВ

Г. А. ГЕВОРГЯН, Л. М. ПЕТРОСЯН, А. У. ИСАХАНИЯН, А. П. ЕНГОЯН,
Н. А. ЛПОЯН, Ж. С. МЕЛКОНЯН, Л. К. ДУРГАРЯН,
А. З. АКОПЯН и О. Л. МНДЖОЯН

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

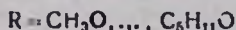
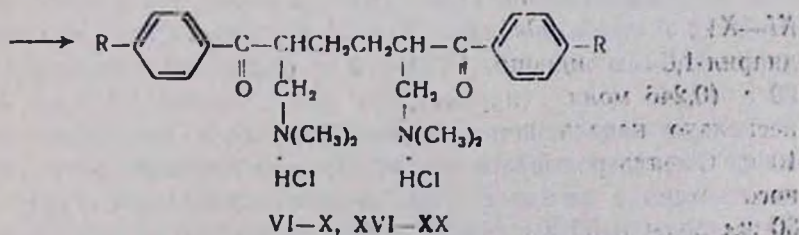
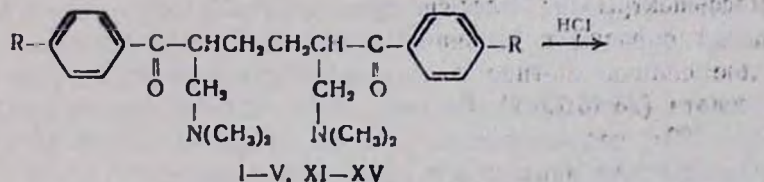
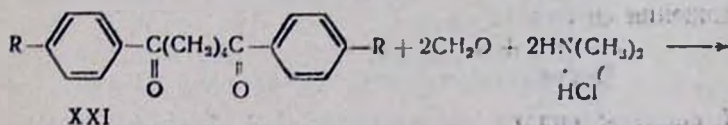
Поступило 10 IV 1992

Изучено аминометилирование 1,6-диарилгексан-1,6-дионов параформальдегидом и гидрохлоридом диметиламина в среде диоксана. С помощью масс-спектрометрии и ЯМР ^{13}C установлено, что продуктом реакции является смесь двух диастереомеров.

Изучена местнорезебрующая и противовоспалительная активность гидрохлоридов синтезированных диаминодикетонных.

Табл. 2, библи. ссылок 10.

Ранее нами сообщалось о синтезе и биологической активности дигидрохлоридов 1,6-диарил-2,5-бис(дигексаметиленимино- и дипиперидинометил)гексан-1,6-дионов [1, 2]. В настоящей работе приводятся данные по синтезу 1,6-диарил-2,5-бис(диметиламинометил)гексан-1,6-дионов (I—V, XI—XV) и изучению биологической активности их дигидрохлоридов VI—X, XVI—XX. Синтез осуществлен реакцией аминометилирования 1,6-ди(*n*-алкоксифенил)-гексан-1,6-дионов (XXI) гидрохлоридом диметиламина и параформальдегидом в среде диоксана.



Показано, что продуктом реакции является смесь диастереомеров диаминодикетонов I—V, XI—XV, представляющих собой белые кристаллические вещества, не растворимые в воде. Действием эфирного раствора HCl соединения переведены в дигидрохлориды VI—X, XVI—XX.

В ИК спектрах соединений I—XX наблюдается полоса поглощения карбонильной группы в области 1685—1670 см⁻¹.

Масс-спектрометрическим методом определена молекулярная масса изомеров: I и XI (M^+ 440); II и XII (M^+ 468); III и XIII (M^+ 496).

Температуры плавления соединений I—V и XI—XV попарно отличаются друг от друга (от 12 до 36°), что возможно в случае диастереомеров.

В спектре ЯМР ¹³C соединения III наблюдается один набор сигналов от углеродных атомов. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: (CDCl₃): 10,52 (CH₃); 22,45 (CH₂CH₂CH₃); 29,62 (CH₂—CH₂); 44,09 (CH); 45,8 (N—CH₃); 62,35 (N—CH₂); 69,66 (OCH₂); 114,21 (α —CH); 130,31 (C—CO аромат.); 130,36 (β —CH); 163,14 (C—O аромат.); 201,92 (C=O).

В спектре соединения XIII проявляются два набора сигналов с соотношением интенсивностей 1:2,5, где слаботенсивные сигналы соответствуют соединению III. При этом два пика наблюдаются от углеродных атомов, находящихся в непосредственной близости от асимметрических атомов углерода—CH.

Наблюдаемая картина указывает на то, что соединение XIII является смесью двух диастереомеров, а соединение III является одним из этих изомеров. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах других пар диастереомеров.

К сожалению, определение относительной конфигурации диастереомеров с помощью спектров ПМР оказалось невозможным вследствие наложения сигналов.

Экспериментальная химическая часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на масс-спектрометре «MX-1320» с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проводили на закрепленном слое силикагель-гипс с подвижной фазой эфир-метанол-вода-соляная кислота (25:15:7,5:2). Спектры ПМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометре «XL-200», соответственно на частотах 200 и 500 МГц. В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ.

1,6-Диарил-2,5-бис (диметиламинометил) -1,6-гександионы (I—V, XI—XV) и их дигидрохлориды (VI—X, XVI—XX). Смесь 0,1 моля 1,6-диарил-1,6-гександиона (XXI), 9 г (0,3 моля) параформальдегида, 20 г (0,246 моля) гидрохлорида диметиламина, 120 мл диоксиана и несколько капель конц. соляной кислоты нагревают при 80—85° 10 ч. Отфильтровывают осадок, представляющий собой смесь исходного кетона и дигидрохлорида диаминодикетона. К осадку добавляют 80 мл воды и 50 мл эфира, отфильтровывают не вступивший в реак-

цию диетон (5—10%). Водный слой встряхивают с углем, отфильтровывают, подщелачивают 40% раствором щелочи до pH 10 и экстрагируют эфиром выделившийся диаминодикетон. Эфирные экстракты сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя получают основания I—V, которые после кристаллизации очищают растиранием холодным этанолом (табл. 1). Под пониженным давлением из диоксанового фильтрата отгоняют растворитель. Остаток растворяют в 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой встряхивают с углем и обрабатывают 40% раствором щелочи до pH 10, экстрагируют эфиром, эфирные экстракты сушат над сульфатом натрия. Отгоняют эфир и получают основания XI—XV (табл. 2) (этанол).

Действием эфирного раствора хлористого водорода соединения I—V и XI—XV переведены в соответствующие дигидрохлориды VI—X, XVI—XX, которые перекристаллизованы вначале из ацетона, затем из этилацетата (табл. 1, 2).

Экспериментальная фармакологическая часть

Первичный отбор местноанестезирующих соединений по проводниковой анестезии осуществляли на изолированных нервах лягушки при 0,25% концентрации [3]. В качестве контрольного препарата использовали новокаин.

Поверхностно-анестезирующую активность соединений определяли на роговице глаза кролика по методу Ренье в виде 1% раствора [4]. Полученные данные сравнивались с результатами 0,2% раствора контрольного препарата дикаина. Антагонистическое к опиоидам действие (подавление анальгетической активности морфина в дозе 5 мг/кг, ЭД₅₀) изучали на модели механического раздражения хвоста крысы в дозе 10 мг/кг [5], в качестве контрольного препарата использовали налоксон. Центральное обезболивающее действие изучали на модели «горячей пластинки» в дозе 30 мг/кг [6], контрольным препаратом служил морфин. Изучены противовоспалительные и анальгетические свойства дигидрохлоридов 1,6-диарил-1,5-бис(диметиламинометил)-1,6-гександионов на модели карагенинового воспаления ланки крысы по описанной методике [7].

Отдельные соединения проверяли на угнетение развития хронического пролиферативного воспаления Pellet гранулема [8] и жаропонижающие свойства при дрожжевой лихорадке у крыс [9]. Экспериментальные данные статистически обработаны [10]. Результаты опытов на изолированных нервах показали, что соединения VII, IX, X вызывают местно-анестезирующее действие в 19,5; 23,4 и 63,3%, соответственно.

Соединение IX при поверхностно-анестезирующем действии вызывает анестезию в 632 ед. Ренье. Изучение антагонистической активности к опиоидам показало, что соединения VII и VIII проявляют активность в 31,7 и 61,4%, соответственно. В дозе 20 мг/кг соединение VIII подавляет анальгетическую активность морфина на 94,5%. При

1,6-Диазид 2,5-бис(диметиламино)гекс-3-ен-2-он (I—V) и их гидрхлориды XI—XV

Таблица

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	M ⁺	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
						C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
I	CH ₃ O	48,5	114—118	0,53	449	70,18	8,54	6,56		C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₄	70,51	8,20	6,33	
II	C ₂ H ₅ O	33,5	98—100	0,62	468	72,04	9,05	6,04		C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₄	71,75	8,61	5,93	
III	C ₃ H ₇ O	25,1	101—102	0,64	486	72,50	8,30	6,64		C ₃₀ H ₄₄ N ₂ O ₄	72,25	8,83	5,63	
IV	C ₄ H ₉ O	24,3	98—100	0,73		73,38	8,90	5,77		C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₄	73,40	9,20	5,35	
V	C ₅ H ₁₁ O	50,5	68—76	0,73		74,01	8,90	5,56		C ₃₄ H ₅₂ N ₂ O ₄	73,50	9,26	5,05	
VI	CH ₃ O		190—192	0,22				5,89	14,04	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₄ ·2HCl			5,43	13,75
VII	C ₂ H ₅ O		194—197	0,29				5,17	12,80	C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₄ ·2HCl			5,15	13,17
VIII	C ₃ H ₇ O		194—196	0,33				4,45	12,24	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₄ ·2HCl			4,90	12,44
IX	C ₄ H ₉ O		202—204	0,38				4,80	11,88	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₄ ·2HCl			4,68	11,85
X	C ₅ H ₁₁ O		190—192	0,41				4,62	11,11	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₄ ·2HCl			4,48	11,35

1,6-Дигидри-2,5-ди-(диметиламмонометил)-1,6-гекседионы (XI-XV) и дигидрохлориды XVI-XN (в скобках)

Соединение	M	R	Выход, %	T, °C	R _f	Найдено, %				В у-го-формула	Вычислено, %			
						C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
XI	440	CH ₃ O	17,1	98-100	0,53	69,86	8,30	5,70		C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₄	70,51	8,20	6,33	
XII	453	C ₂ H ₅ O	15,6	69-70	0,63	72,24	9,11	5,66		C ₂₃ H ₄₀ N ₂ O ₄	71,75	8,60	5,98	
XIII	466	C ₃ H ₇ O	13,5	65-66	0,64	72,80	7,83	6,03		C ₂₅ H ₄₈ N ₂ O ₄	72,85	8,81	5,63	
XIV		C ₄ H ₉ O	40,8	72-75	0,72	73,30	8,92	5,77		C ₂₇ H ₅₆ N ₂ O ₄	73,40	9,20	5,35	
XV		C ₆ H ₁₁ O	20,1	55-58	0,83	73,41	9,60	5,21		C ₃₁ H ₅₂ N ₂ O ₄	74,50	9,26	5,05	
XVI		CH ₃ O		180-183				5,60	13,76	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₄ ·2HCl			5,43	13,75
XVII		C ₂ H ₅ O		185-187				5,40	13,30	C ₂₃ H ₄₀ N ₂ O ₄ ·2HCl			5,15	13,17
XVIII		C ₃ H ₇ O		181-183				5,01	12,50	C ₂₅ H ₄₈ N ₂ O ₄ ·2HCl			4,92	12,44
XIX		C ₄ H ₉ O		174-177				4,90	12,11	C ₂₇ H ₅₆ N ₂ O ₄ ·2HCl			4,63	11,83
XX		C ₆ H ₁₁ O		167-168				4,79	11,64	C ₃₁ H ₅₂ N ₂ O ₄ ·2HCl			4,48	11,35

увеличении дозы (30 мг/кг) было отмечено проявление слабой анальгетической активности (30%). Соединение X также проявило слабое анальгетическое действие—32%. Однако дальнейшие изучения соединения VIII показали, что при в/б введении мышам $LD_{50}=97$ (89,2÷105,2) мг/кг эти данные не позволили провести глубоких исследований.

Проведенные эксперименты показали, что из всех изученных соединений пропоксипроизводное VIII в дозах 5, 10 и 25 мг/кг подавляет отек на 41,7; 36 и 30,2% ($P<0,05$) и болевую чувствительность на 37; 30,2 и 28% ($P<0,05$), соответственно, а соединение XII в этих же дозах подавляет отек на 33,3—34% ($P<0,05$). Указанные соединения не обладают жаропонижающими свойствами и не угнетают Pellet гранулему.

Таким образом, результаты исследований показали, что дальнейший целенаправленный синтез диаминодикетонов может привести к выявлению потенциального антагониста наркотических анальгетиков.

1,6-ԴԻԱՐԻԼ-2,5-բիս (ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼ)-ՀԵԽԱՆ-1,6-ԴԻՕՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԴԻՀԻԴՐՈԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԳԵՆՏԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Մ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ու. ԻՍԱԿԽԱՆԻԱՆ, Ա. Պ. ԵՆԳՈՅԱՆ, Ն. Ա. ՄԵԼԿՈՆԻԱՆ,
 Ժ. Ս. ՄԵԼԿՈՆԻԱՆ, Լ. Կ. ԴՈՐՅԱՆ, Ա. Զ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Օ. Լ. ՄՆՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,6-դիարիլ հեքսան-1,6-դիօնների ամինոմեթիլացման ռեակցիան պարաֆորմալդեհիդի և դիմեթիլամինի չիդրոքլորիդի հետ դիօքսանի միջավայրում: Մասս-սպեկտրոմետրիկ և միջուկա-մագնիսական ռեզոնանսի ^{13}C անալիզի մեթոդներով հաստատված է, որ ռեակցիոն արդասիրքը հանդիսանում է երկու դիաստերոմերների խառնուրդ:

Ուսումնասիրված է ստացված դիամինադիկետոնների դիհիդրոքլորիդների տեղական ցավազրկող և հակաբորբոքային ակտիվությունը:

SYNTHESIS OF 1,6-DIARYL-2,5-BIS(DIMETHYLAMINOMETHYL)- HEXANE-1,6-DIONES AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THEIR DIHYDROCHLORIDES

G. A. GUEVORGIAN, L. M. PETROSSIAN, A. U. ISSAKHANIAN,
 A. P. YENGOYAN, N. A. APJOYAN, Zh. S. MELKONIAN, L. K. DUROGIAN,
 A. Z. HAKOPIAN and O. L. MNJOYAN

The aminomethylation reaction of 1,6-diarylhexane-1,6-diones with paraformaldehyde and dimethylamine hydrochloride in dioxane has been studied. By mass- and ^{13}C NMR spectrometric data it has been established that the product is a mixture of two stereoisomers. The local anesthetic and antiinflammatory activities of the hydrochlorides of the synthesized diaminodiketones have been investigated.

1. Петросян Л. М., Геворгян Г. А., Давосян А. В.—Хим. фарм. ж., 1983, т. 17, № 10, с. 1208.
2. Геворгян Г. А., Петросян Л. М., Алоян Н. А.—Там же, 1991, т. 25, № 8, с. 28.
3. Власенко Э. В.—Биол. ж. Армении, 1976, т. 29, № 4, с. 95.
4. Закусов В. В.—Фармакология нервной системы, М.: Медгиз, 1953, с. 255.
5. Сангайло А. К.—Сб. трудов Свердлов. мед. ин-та, 1962, вып. 35, с. 5.
6. Chen L., P. Beckman H.—Science, 1961, v. 113, № 2944, p. 631.
7. Алоян Н. А.—Биол. ж. Армении, 1983, т. 35, № 6, с. 516.
8. Meier H., Schueler, Desautelles R., Notman E.—Experientia, 1950 v. 6, p. 459.
9. Методы экспериментальной химиотерапии под ред. Г. Н. Першина—М.: Медгиз, 1959, с. 467.
10. Беденский М. Л.—Элементы количественной оценки фармакологического эффекта, Рига, Изд. АН Латв.ССР, 1959, с. 113.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 215—219 (1993 г.)

УДК 547.314:547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЙОДИДА 2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-3-ПИРИДИНИИМЕТИЛ-4,4- ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Б. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 X 1991

Исследовано поведение йодида 2-этоксикарбонил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в кислой и щелочной средах. Показано, что указанное соединение может применяться в качестве реагента для определения ионов серебра и палладия методами потенциометрического и амперометрического титрования.

Рис. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами был осуществлен синтез йодида 2-этоксикарбонил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) взаимодействием 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [1] с пиридином и кристаллическим йодом в этаноле при 65—70° по реакции Кинга [2, 3]. Было замечено, что водный раствор I, имеющий в нейтральной среде слабо-желтую окраску, в кислой среде обесцвечивается полностью, а в основной приобретает ярко-оранжевую окраску. Переход окраски обратим, следовательно, I обладает свойствами кислотно-основного индикатора. Представлялось интересным изучение химизма происходящих при этом процессов для выяснения возможности применения в аналитической химии. Водный раствор I был подщелочен раствором едкого натра до pH 8 и 14. Как показали ИК и ПМР-спектральные исследования структур выделенных после указанных обработок соединений, в слабощелочной среде как при комнатной температуре, так и при нагревании исходное соединение I не претерпевает каких-либо изменений структуры. Однако в сильнощелочной среде (pH 14) про-

Как видно из приведенного рисунка, скачок потенциала соответствует частичному оттитровыванию щелочи. Это означает, что часть щелочи затрачивается на взаимодействие с I, т. е. реакция протекает действительно с раскрытием лактонного кольца, согласно вышеприведенной схеме.

Как видно из полученных данных, в кислой среде ($\text{pH}=3,98$) электронный спектр характеризуется поглощением в ультрафиолетовой области при $\lambda_{\text{max}}=30 \text{ нм}$. При повышении pH λ_{max} сдвигается в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}}=420 \text{ нм}$). Изменение окраски визуально регистрируется при $\text{pH} 4,0$. Появление окраски можно объяснить образованием системы сопряженных двойных связей в II.

216

окраску. Методами химического анализа, а также изучением электронных спектров поглощения доказано, что происходит окисление йодида до свободного йода. Неустойчивость во времени делает применение I в качестве индикатора нецелесообразным.

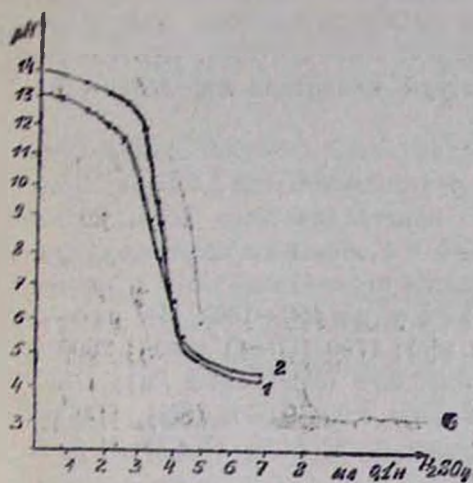


Рис 1. Кривая потенциметрического титрования 5,0 мл 0,09 N KOH в присутствии 20,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ M с нагреванием (1) и без нагревания (2).

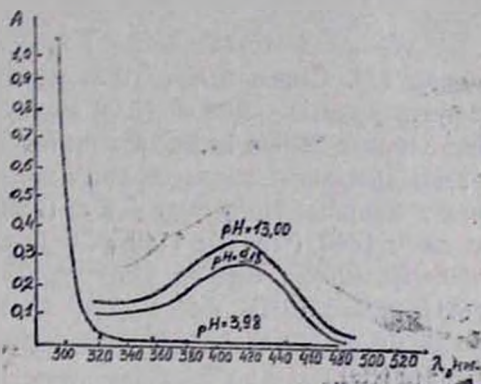


Рис 2. Электронные спектры поглощения $1 \cdot 10^{-3}$ M водного раствора I при различных значениях pH, $l = 1$ см.

Исходя из того, что ненасыщенные лактоны обладают достаточной реакционной способностью, были изучены некоторые электрохимические свойства I. С этой целью были сняты вольт-амперные характеристики I на фонах 0,1 N H_2SO_4 и KNO_3 . В анодной области, начиная с $E = +1,01$, четко проявляется волна окисления. Прямая пропорциональности между величиной диффузионного тока и концентрацией I свидетельствует, что наблюдаемый ток относится к I и соответствует окислению йода.

Исследовано взаимодействие I с ионами Ag^+ и Pd^{2+} . Методом потенциометрического титрования с применением серебряного индикаторного электрода доказана возможность определения высоких концентраций серебра ($1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ M). Для определения малых концентраций серебра ($1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-5}$) и палладия ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ M) предложен метод амперометрического титрования. Последнее осуществлено благодаря тому, что Ag^+ и Pd^{2+} при $E = +0,2$ —0 восстанавливаются на платиновом микроэлектроде и титрование проводят по току восстановления этих ионов. Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования отмечает конец химической реакции при следующих молярных соотношениях $Ag^+ : I = 1 : 1$ и $Pd^{2+} : I = 1 : 2$. Вышеуказанные соотношения, а также химический анализ полученных осадков свидетельствуют об образовании соответствующих йодидов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» в суспензии вазелинового масла или в тонком слое; спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в D₂O с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254». Проявление УФ светом и парами йода. Температуры плавления определены на столике „Boettius“.

Йодид 2-этоксикарбонил-3-пиридиний-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I). Смесь 3,96 г (0,02 моля) 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 5,08 г (0,02 моля) кристаллического йода, 20 мл пиридина и 80 мл этанола кипятят 3—4 ч с обратным холодильником, затем выпавшие после стояния кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 5,9 г (73%) I с т. пл. 158—160°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=C); 1740 (C=O сл. эф.); 1790 (C=O лакт.); 2800—2500 гр. полос. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20 т (3H, J=7,5 Гц); 1,70 с (6H); 4,05 с (2H); 4,25 к (2H, J=7,5 Гц); 8,50—9,50 м (5H). Найдено, %: C 44,50; H 4,32; N 3,65. Вычислено, %: C 44,66; H 4,47; N 3,46. C₁₅H₁₈N₂O₄.

Взаимодействие I с концентрированным раствором едкого натра. К раствору 0,5 г (0,0012 моля) I в 10 мл воды при перемешивании и комнатной температуре прикапывают 7 мл 2 н. раствора едкого натра. Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Получают 0,33 г (61%) II с т. пл. 225°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=C), 1720 (C=O сл. эф.); 2800—2550 гр. полос. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,25 т (3H, J=7,5 Гц); 1,7 с (6H); 4,25 к (2H, J=7,5 Гц); 6,25 с (H); 7,5—8,5 м (5H). Найдено, %: C 40,75; H 4,34; N 3,37. Вычислено, %: C 40,63; H 4,29; N 3,16. C₁₅H₁₈O₅NNa.

Хлорид 2-этоксикарбонил-3-пиридиний-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (III). а). К раствору 0,2 г (0,0005 моля) I в 3 мл воды (pH=6) прикапывают 3,6 мл раствора 2 н. соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора (pH=1). Из реакционной смеси удаляют под вакуумом воду, закристаллизовавшийся остаток сушат на воздухе. Получают 0,1 г (64%) III с т. пл. 135°. R_f 0,67 (ацетон-бензол, 1:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=C); 1720 (C=O сл. эф.); 1780 (C=O лакт.); 2750—2500 гр. полос. Спектр ПМР, δ , м. д.: D₂O: 1,25 т (3H, J=7,5 Гц); 1,6 с (6H); 4,15 к (2H, J=7,5 Гц); 8,4—9,5 м (5H). Найдено, %: C 57,86; H 5,91; N 4,95. Вычислено, %: C 57,78; H 5,78; N 4,49. C₁₅H₁₈O₄NCl.

б) К раствору 0,05 г (0,00013 моля) оранжевых кристаллов II, растворенных в 1 мл воды (pH=7), прикапывают 0,2 мл 2 н. соляной кислоты до pH=1. После удаления из реакционной среды воды получают 0,02 г (71%) III в виде белого кристаллического остатка с т. пл. 135°. R_f 0,67 (ацетон-бензол, 1:3).

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԲՈՔՄԱԶՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Ա. Բ. ԴԱՎԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-պիրիդինիտիամեթիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի յոդիդի վարքը հիմնադրի և թթվային միջավայրում: Շուրջ է տրվել, որ նշված նյութը որպես ռեագենտ կարող է կիրառվել արծաթի և պալադիումի իոնների ամպերոմետրիկ և պոտենցիոմետրիկ տիտրման մեթոդով որոշման համար:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

A STUDY OF THE ANALYTICAL PROPERTIES OF 2-ETHOXYCARBONYL-3-PYRIDINIUMMETHYL-4,4-DIMETHYL-2-BUTENE-4-OLYDE IODIDE

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN, G. N. SHAPOSHNYKOVA
and A. B. DAVTIAN

A behaviour of 2-ethoxycarbonyl-3-pyridiniummethyl-4,4-dimethyl-2-buten-4-olyde iodide in the acidic and alkaline surroundings has been studied. It has been shown that this substance can be used as a reagent for the determination of silver and palladium ions by amperometric and potentiometric titration methods.

ЛИТЕРАТУРА

1. Աւետիսյան Ա. Ա., Կաթեօսյան Գ. Ե., Մանգսարյան Շ. Ա., Մալոյան Ս. Գ., Դանյան Մ. Դ.—ՋՕՐԽ, 1970, տ. 6, թ. 962.
2. Վալլարո Կ. Յ., Միշենկո Գ. Ա.—Именные реакции в органической химии, М., 1976, թ. 304.
3. Աւետիսյան Ա. Ա., Կոկմաճյան Գ. Գ., Դաւթյան Ա. Բ., Աւետիսյան Ս. Գ.—Արմ. քիմ. թ., 1991, տ. 44, № 9—10, թ. 539.

Химический журнал Армении, т. 16, № 3—4, стр. 219—236 (1993 г.)

В

УДК 547.724.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-БУТЕН- И 3-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 1992

Синтез биологически активных соединений является важной проблемой современной органической химии. Задача создания новых эффективных препаратов для лечения различных заболеваний едина для фармакологии, биологии и химии.

Ненасыщенные γ -лактоны (буенолиды) представляют класс соединений, широко распространенных в природе. С момента их открытия по настоящее время они привлекают внимание исследователей в связи с широким спектром проявляемой биологической активности при практической нетоксичности. К известным природным биологически активным соединениям γ -лактонного ряда относятся L-аскорбиновая кислота (витамин С), пеницилловая кислота, протоанемонин, клавацин, α - и β -ангеликалактоны и др. Известен также класс природных стероидов, содержащих в своем составе буенолидное кольцо. Соединения этого типа—карденолиды, способствуют нормальной деятельности сердечной мышцы людей и животных. Кроме природных, многие синтетические лактонные соединения применяются в производстве таких лекарственных препаратов, как строфант, ацетомидин, пилокарпин, спазмолитики группы атропина; нейротропных, снотворных, антиконвульсивных препаратов, антибиотиков и др.

Широта проявляемой биологической активности, присущей как буенолидному кольцу, так и его разнообразным функциональным заместителям, многообразие физико-химических свойств обуславливают тот интерес, который проявляют в последние десятилетия химики и фармакологи к этому классу соединений. Однако в ранних обзорах [1, 5, 95, 96], посвященных в основном химии буенолидов (методам их синтеза и химическим превращениям), вопросы проявляемой ими биологической активности освещены весьма неполно.

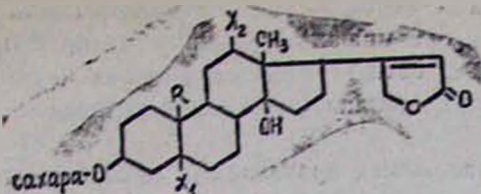
Настоящий обзор является первой попыткой полностью обобщить все имеющиеся до сих пор в литературе данные о биологической активности производных 2-бутен- и 3-бутен-4-олидов.

1. Карденолиды

Карденолиды—природные соединения стероидного строения, содержащие в своем составе ненасыщенное γ -лактонное кольцо, относятся к классу сердечных гликозидов.

Как известно, сердечные гликозиды—широко распространенные в растительном мире биологически активные вещества, обладающие способностью в весьма малых дозах оказывать специфическое (инотропное) действие на сердечную мышцу.

Обычно в молекуле сердечных гликозидов гликозильная часть (циклическая форма сахаров) связана через атом кислорода с агликоном—остатком стероидного строения, являющимся производным циклопентанофенантрена и содержащим присоединенный в положении 17 лактонный цикл. В карденолидах I в отличие от других сердечных гликозидов (в частности! буфадиенолидов) в состав агликона входит ненасыщенный пятичленный лактонный цикл, наличием которого и обусловлено специфическое действие гликозида на сердце.



Карденолиды содержатся в различных видах наперстянки, строфанта, ландыша, желтушника, олеандра, горицвета весеннего и др. В медицинской практике применяются как сами лекарственные растения, так и различные препараты—настой, экстракты, настойки. В последние годы получают также препараты индивидуальных сердечных гликозидов—строфантидин, периллогенин, дигоксигенин, дигитоксигенин. В Государственную фармакопею (изд. X) включен ряд следующих препаратов-карденолидов: дигоксин (I, где сахар— $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_5O_2$; $R=CH_3$; $X_1=H$; $X_2=OH$), дигиталид С или целанид (I, где сахар— $C_6H_{11}O_5-O-(COCH_3)C_6H_5O_2-O-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_2$; $R=CH_3$; $X_1=H$; $X_2=OH$), К-строфантин-β (I, где сахар— $C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{11}O_5$; $R=CHO$; $X_1=OH$; $X_2=H$).

Между химической структурой и фармакологическим действием сердечных гликозидов существует определенная взаимосвязь. Носителем биологической активности является агликон, и специфическое действие карденолидов на сердце обусловлено наличием в молекуле агликона ненасыщенного пятичленного лактонного цикла, присоединенного в положении 17, и β-конфигурацией гидроксильной группы в положении 14 (при наличии в молекуле при C^{14} гидроксильной α-конфигурации биологическая активность не наблюдается). На кардиотоническое действие большое влияние оказывает заместитель в положении 10. Большая часть агликонов в этом положении имеет метильную или альдегидную группу, окисление которой до карбоксильной значительно ослабляет действие на сердечную мышцу. Сахарный компонент, присоединенный в положении 3 к агликону, влияет на скорость всасывания, а следовательно, на продолжительность действия. Чем больше остатков моносахаридов в молекуле гликозида, тем активнее он действует.

Ввиду большой сложности строения синтез сердечных гликозидов, в частности, карденолидов, представляет только теоретический интерес, и источником получения сердечных гликозидов пока является лишь растительное сырье. Из-за сложности получения синтетических аналогов сердечных гликозидов работы исследователей в этой области ведутся в основном в направлении синтеза новых производных карденолидов, обладающих по сравнению с известными образцами большей физиологической активностью, с учетом вышесказанного о связи химической структуры и фармакологическим действием сердечных гликозидов.

Таким образом, поиск новых лекарственных средств в ряду карденолидов вводится в основном по двум направлениям—модификация сахарного остатка, оказывающего влияние на продолжительность действия препарата, а также введение в агликонную часть молекулы новых заместителей, усиливающих положительный инотропный эффект.

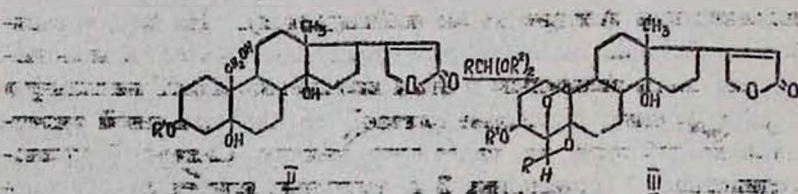
Так, в качестве новых производных предложены карденолид-рамнозиды, в состав молекул которых входит остаток сахара рамнозы в ацетальной форме [15, 41].

Предложен способ получения комплексов карденолидов с L-тирозином [9] с выраженным кардиотоническим действием, а также способ получения гемисукцинатов гликозидов, взаимодействием соответствующего гликозида с 4/2-триметилсилилэтоксн/-4-оксобутановой кислотой [8].

Окислением гликозидной части карденолидов—производных дигитоксигенина—органическими перекисями, или персульфатами щелочных металлов получены новые фармакологически активные карденолиды [55].

Среди многочисленных работ по введению различных новых заместителей в агликонную часть с целью усиления положительного инотропного действия карденолидов на сердечную мышцу [14, 16, 18, 19, 20, 22, 25, 40, 50, 52, 53, 55, 57, 107] следует отметить лишь наиболее, на наш взгляд, интересные.

Так, ацетали ароматических карденолидов III получают реакцией соединений формулы II с избытком диалкилацетала $RCH(OR^2)_2$ в присутствии кислоты в качестве катализатора, при температурах от -15° до температуры кипения реакционной смеси [16].



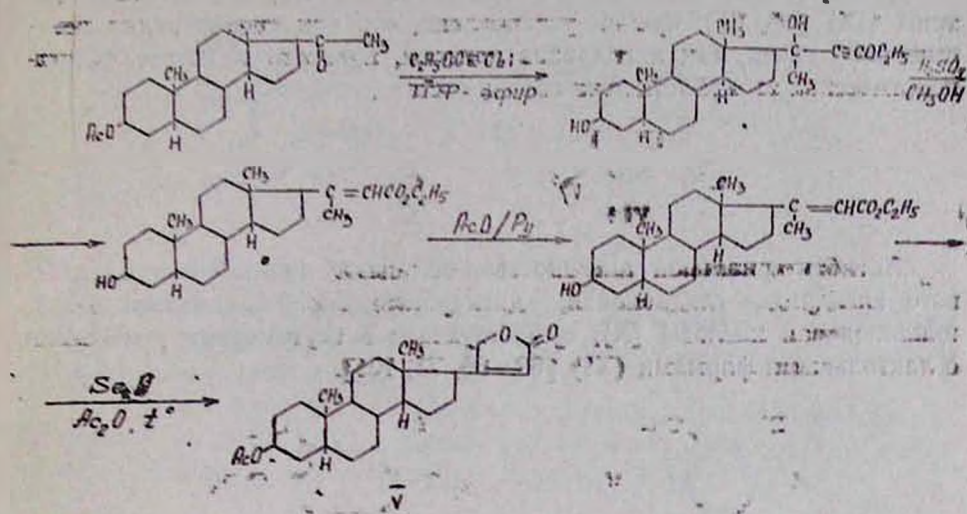
R — незамещенный или замещенный арил или гетероарил; R' — незамещенный или замещенный гликозидный остаток, например, незамещенный или замещенный дигитоксозильный или рамнозильный остаток; R² — алкил.

Запатентован способ получения ацелированием соответствующих производных 22-ацидоксикард-20/22/-енолидов, ингибирующих Na/K-активированную АТФ-фосфогидролазу клеточных мембран сердечной мышцы и предлагаемых для терапии сердечной недостаточности [53].

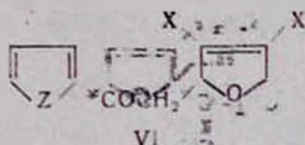
На базе известных препаратов дигоксигенина и дигоксина осуществлен синтез новых ценных производных: 2-ацетата 6α-метилдигоксигенина [107], β-метилдигоксина [52], применяемого для замедления ритма сердца.

В качестве кардиотонических лекарственных веществ предложены клатраты дигитоксигенина и циклодекстрина [19].

Осуществлен синтез бутенолидного цикла в карденолиде V из 17-ацетильного производного циклопентагофенантрена IV согласно следующей схеме [91]:

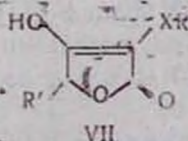


В качестве кардиотонических средств известны также производные 2-бутен-4-олидов (5Н-фуран-2-онов), не относящиеся к карденолидам. Так, производные формулы VI, которые получают взаимодействием 2-ацетилфурана или 2-ацетилтофена с 3,4-дигалоген-5-гидрокси-5Н-фуран-2-оном в присутствии дегидратирующего агента, пригодны в качестве кардиотонических и противоаритмических лекарственных веществ [28].



X — галоген, Z — O или S

А соединения формулы VII пригодны для лечения, предупреждения и уменьшения интенсивности симптомов различных заболеваний сердца — ишемической болезни, ишемической нефропатии, т.д.

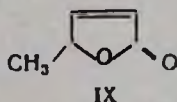
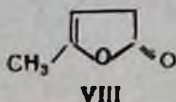


R' — алкил; R — H или алкил; XR — фенил или бензил; XR — бензил или бензил

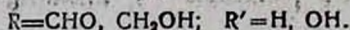
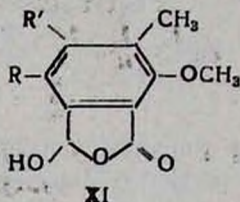
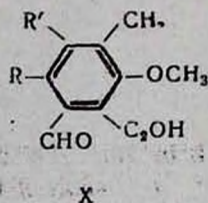
2. Антибиотики, антибактериальные и противовирусные вещества

Многие природные и синтетические вещества с антибактериальным и противовирусным действием содержат в своем составе ненасыщенное γ -лактонное кольцо, наличием которого и обусловлены (как будет рассмотрено ниже) вышеуказанные свойства.

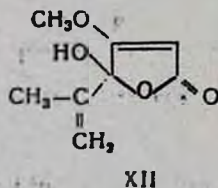
Бактерицидными свойствами обладают α -(VIII) и β -ангеликалактоны (IX) [66, 81], причем установлено, что как гидрирование ненасыщенной связи, так и гидролиз лактона, приводят к потере фармакологической активности этих соединений.



Антибактериальной активностью обладают производные о-фталевого ангидрида—гладиоловая, дигидрогладиоловая, циклопальдовая, циклополовая кислоты (X), существующие в таутомерном равновесии с лактольными формами (XI) [63—65, 71, 101].

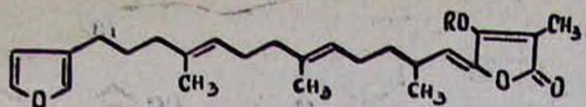


Пеницилловая кислота (XII), а также её метиловый эфир и ацилпроизводное обладают сильной антибиотической активностью [77, 78], которая,

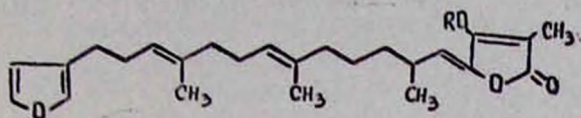


по мнению авторов, исследовавших связь между строением и антибиотической активностью, обусловлена наличием $-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ группировки, способной присоединять сульфгидрильные группы, присутствующие в бактериальных белках [77]. Исследована также токсичность пеницилловой кислоты, определена минимальная летальная доза при перентеральном (130 мг/кг) и пероральном (715 мг/кг) введения [111].

Из губки *Ircinia strobilina* выделены антибиотики стробилин (XIII) и варнабилин (XIV) и установлена их структура [73, 98].



XIII

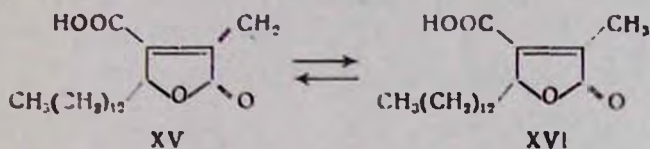


XIV

R=H или CH₃

Из индийского лишайника выделена обладающая антибиотическими свойствами лепрапинная кислота, также содержащая в своем составе бутенолидное кольцо [88].

Выяснена структура и осуществлен полный синтез d,l-протолихестериновой кислоты (XV), выделенной из исландского мха и легко изомеризирующейся в лихестериновую кислоту (XVI) [105].

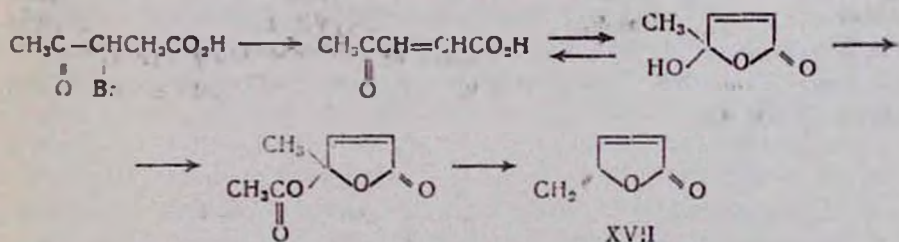


XV

XVI

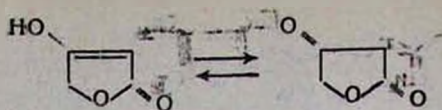
Антибиотик лепнохлорин—2-метил-4-гидроксн-4-хлорметил-2-бутен-4-олид—обнаружен в вырабатываемой муравьями плесени [89]. Через ряд превращений, исходя из дпаниона 2-фенилтипропионовой кислоты и аллилметоксиметилового эфира, осуществлен синтез лепнохлорина [70].

Осуществлен также синтез известного антибиотика протоанемонина (XVII), выделенного ранее из растительного сырья [62, 87, 100].

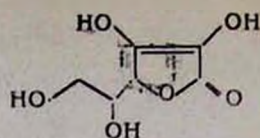


XVII

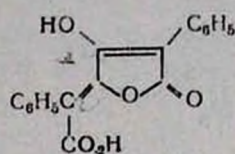
Весьма ценными антибактериальными средствами являются тетроновая кислота (XVIII)—3-гидрокси-2-бутен-4-олид и её многочисленные производные, в частности, L-аскорбиновая кислота (витамин C, XIX), пульвиновая (XX), вульпиновая (XXI) и др. [39, 74, 76, 79, 90].



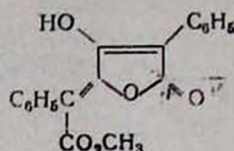
XVIII



XIX

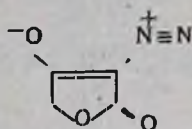


XX

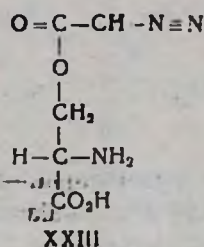


XXI

Антимикробной активностью обладают 3-/1'-иминоалкил/тетроновые кислоты и их комплексы с двухвалентной медью [106], а также диазосоединения бутенолидов [93]. Диазотетроновый ангидрид (XXII) активен по отношению некоторых неоплазий, причем аналогичной активностью обладает О-диазоацетил-L-серин (XXIII), на основании чего авторы исследования предполагают, что антимикробная активность обусловлена наличием $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CHN}_2$ группировки в молекулах указанных соединений [93].



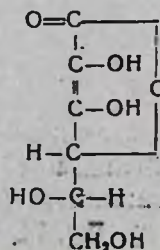
XXII



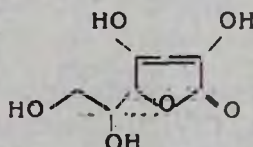
XXIII

Кальций пульвинаты применяются против туберкулезных бактерий [90].

Широко известный витамин С (аскорбиновая кислота, XIX), содержащийся в свежих овощах, фруктах, ягодах, иглах хвой, плодах шиповника и др., обладает широким спектром биологического действия, в частности, антибактериальным. По химическому строению аскорбиновая кислота представляет γ-лактон-2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (XIXa, б).



XIXa



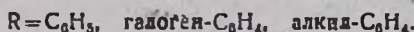
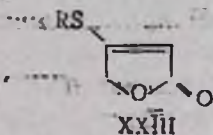
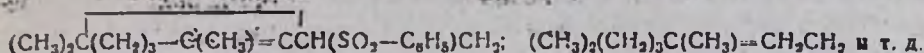
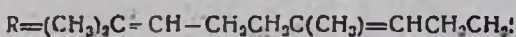
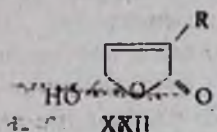
XIXб

Два асимметрических атома углерода обуславливают существование четырех оптических изомеров, однако только L-изомер является физиологически активным. Аскорбиновую кислоту получают как из растительного сырья, так и синтезируют из D-глюкозы. Установлено, что витаминная активность L-аскорбиновой кислоты обусловлена наличием 2-бутен-4-олидной системы [11]. Для усиления фармакологического эффекта и увеличения стабильности препарата получены 2-полифосфатные эфиры аскорбиновой кислоты [56].

Антибиотической активностью обладают продукты взаимодействия дигидроаскорбиновой кислоты с аминокислотами [110].

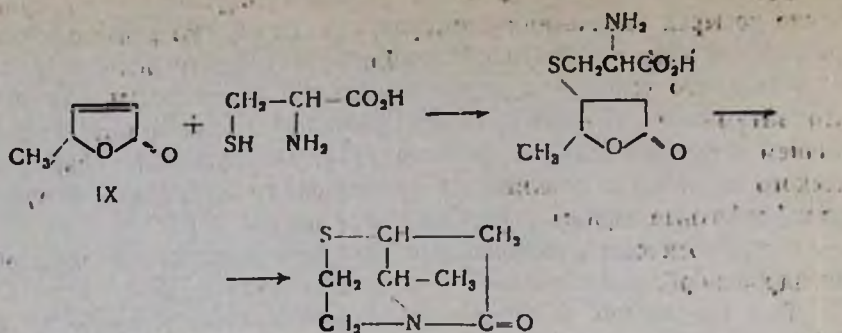
Ряд соединений с антивирусной активностью получен на основе 2-функционально замещенных (2-циан-, 2-ацетил-, 2-этоксикарбонил-, 2-карбокси- и др.) 3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов и производных 3-бутен-4-олидов [2—4, 13]. Полученные соединения обладают активностью по отношению вируса герпеса, вируса гриппа, а также по отношению вируса ВЭЛ (венесуэльского энцефаломенингита лошадей).

Предложен способ получения обладающих противодепрессивной активностью производных α -или β -R- γ -гидроксипропенолидов (XXII) [30] и 3-фенилпроп-2-ен-4-олида (XXIII) [31].



В ряде работ изучен механизм взаимодействия ненасыщенных γ -лактонов с микроорганизмами [66, 67, 72, 84, 99].

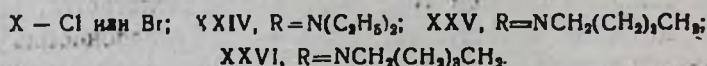
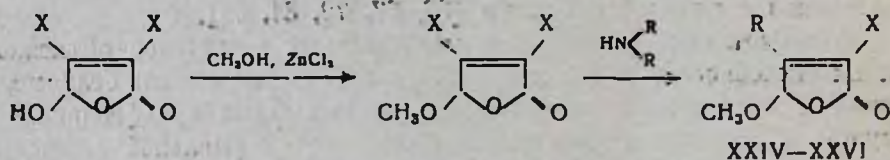
Антибиотическая активность непредельных γ -лактонов объясняется их способностью легко реагировать с бактериальными белками, а также с некоторыми ферментами, содержащими сульфгидрильные группы и имеющими большое значение для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов [66, 67, 72]. Предполагается, что бактерицидное действие бутенолидов связано со способностью двойной связи лактона присоединять SH-группы, которые присутствуют в бактериальных белках, тем самым тормозятся процессы, связанные с развитием бактерий. Была специально изучена реакция цистеина с некоторыми ненасыщенными лактонами, в частности, ангеликалактоном (IX) [66, 67]. Реакция протекает по следующей схеме:



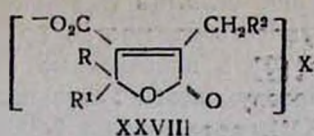
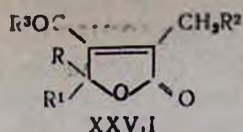
3. Противоопухолевые средства

В последнее время химиотерапия опухолей, основной задачей которой является изыскание веществ, задерживающих рост злокачественных новообразований, достигла значительных успехов. Опыт клинического применения противоопухолевых препаратов показал, что путь поиска универсального препарата, эффективно действующего на все виды опухолей, мало перспективен. Это создает настоятельную необходимость синтеза различных противоопухолевых препаратов, избирательно действующих на определенные виды опухолей. С этой точки зрения настоятельной необходимостью является поиск новых противоопухолевых средств также среди производных ненасыщенных пятичленных лактонов, многие представители которых обладают определенным канцеростатическим и канцеролитическим действием. Так, противоопухолевую активность проявляет α, β -дихлор- γ -*p*-метоксифенилкротонолактон, испытанный при лейкемии мышей [94].

Синтез γ -метокси- β -диэтиламино- α -хлор/бром- Δ^2 -кротонолактона (XXIV), его β -тетраметиленамино- (XXV) и β -пентаметиленамино аналогов (XXVI), осуществленный на основе α, β -дихлор/дибром/ γ -гидрокси- Δ^2 -бутенолида, привел к получению новых соединений с противоопухолевой активностью, хотя и по сравнению с исходными веществами эта активность выражена несколько слабее [112].

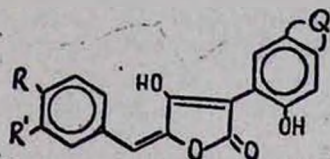


Предложены обладающие карциноостатическим действием соединения формул XXVII и XXVIII [21].



R и R¹ — алкил или R + R¹ — алкилен; R² — галоген, CH₃SO₂O или TsC;
R³ — алкоксил, алкенилоксил, NH₂, алкиламино, диалкиламиногруппа;
X — ацилиденди ксигруппа, фенилендиоксигруппа

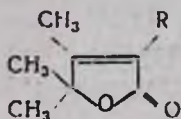
Соединения формулы XXIX используются для профилактики и лечения наряду с другими также раковых заболеваний [23].



XXIX

R — OH, R¹ — CH₂CH=C(CH₃)₂ или R + R¹ — OCH[C(CH₃)₂OH] · H₂;
Q — —OCH[CH(CH₃)₂]CH₂—, —OC(CH₃)₂CH=CH—.

Известно [12], что при развитии опухолей происходят характерные изменения окислительно-восстановительного потенциала и динамики гемолиза крови. При изучении противоопухолевой активности 2-циано- (XXX), 2-этоксикарбонил- (XXXI) и 2-ацето-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов (XXXII), был применен метод измерения окислительно-восстановительного потенциала крови мышей, зараженных асцитной карциномой Эрлиха на фоне известного канцеролитика — сарколизина [12].



XXX—XXXII

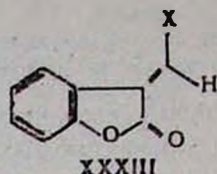
XXX, R=CN; XXXI, R=CO₂C₂H₅; XXXII, R=COCH₃.

Испытания показали, что все три вещества, но особенно XXX, обладают канцеролитическим эффектом, причем ингибирование роста опухоли в случае действия веществ хорошо отражается на динамике изменения окислительно-восстановительного потенциала и гемолиза эритроцитов крови.

В последние годы получены данные относительно противоопухолевой активности Δ⁸,7-бутенолидов. По данным Национального ракового института США, α-ангеликалактон (VIII) ингибирует вызываемую 7,12-диметилбензантраценом или бензопиреном неоплазию молочной железы и преджелудка крыс и мышей [80, 109]. Кроме того, α-ангеликалактон увеличивает ингибирующую способность фермента — глутатион-S-трансферазы относительно неоплазии [102—104].

Обладают ценными фармакологическими свойствами, в частности, противоопухолевыми, многие производные бензо-2/3Н/- и бензо-2/5Н/-фуранонов [6] и производные 1-фталидил-5-фторурацила [17].

Противоопухолевой активностью обладают также соединения формулы XXXIII, производные 2/3Н/-бензофуранонов [7, 10].



X — OAc, OBr, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}-$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}-$, $4\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}-$, морфолино-, пиперидино-, пирролидино-.

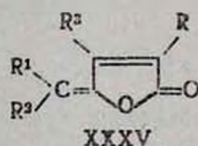
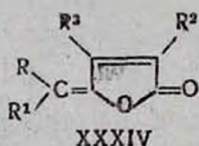
4. Вещества, оказывающие противоартритное действие

Среди соединений, оказывающих противоартритное действие и применяемых в различных фармацевтических составах для лечения заболеваний суставов, встречаются многочисленные производные тетрановых кислот, в частности, пульвиновой (XX), вульпиновой (XXI) и т. д.

Так, в противоартритные составы входят метиловые и этиловые эфиры пульвиновой кислоты [48] и её акрилоил, метакрилоил, кротоил, циннамоил производные [46].

При лечении артрита рекомендуется применять такие производные тетрановой кислоты, как 1,4-лактоны 2,5-дифенил-3,4,6-триокси-2,4-гексадиеновых кислот [45, 47], а также пиридилкетипинолактоны [42]. Методы синтеза всех указанных соединений идентичны и осуществляются по общей схеме, исходя из фенилацетонитрила и этилоксалата [46, 48].

Соединения XXXIV и XXXV—производные 4-циклогексилвульпиновой кислоты—обладают наряду с противоартритным также анальгетическим и противовоспалительным действием [44].



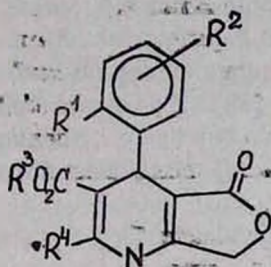
R — незамещенный или замещенный фенил, R¹ — метоксикарбонил;
R² — 4-циклогексилфенил; R³ — OH, акрилил-, метакрилл-, диметилакрилл-, кротоил- или циннамоилсигруппа.

Гетероциклические аминоалкиловые эфиры микофеноловой кислоты и их производные, в частности, морфолиноэтиловый эфир (Е)-6¹-(1,3-дигидро-4-гидрокси-6-метокси-7-метил-3-оксо-5-изобензофуранил)-4-метил-4-гексеновой кислоты применяются в лекарственных составах для лечения различных заболеваний—воспалений, псориаза, а также ревматоидного артрита [58, 59].

5. Антидиабетические вещества

Среди соединений бутенолидного ряда имеются вещества, проявляющие гипогликемическую активность, т. е. обладающие специфической способностью регулировать углеводный обмен в организме, усиливать усвоение тканями глюкозы и способствовать её превращению в гликоген.

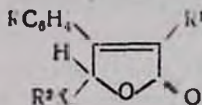
Так, запатентован способ получения обладающих гипогликемической активностью и пригодных для лечения сахарного диабета соединений формулы XXXVI [60, 61].



XXXVI

R — алкил $C_1 - C_3$, аллил, карбоксиалкил или карбоксиалкил; $R^1 - F, Cl, Br, CH_3, CH_2S, CN, CF_3, NO_2$; $R^2 - H, F, Cl$; $R^3 -$ алкил $C_1 - C_6$, алкоксиалкил, алкилтиоалкил, фенилалкил и др.; $R^4 - CH_3, CH_2OCH_3, (CH_3)_2NCH_2CH_3$.

Соединения формулы XXXVII способны ингибировать альдоредактазу и применимы для лечения осложнений после диабета, в частности, диабетических катаракт и (или) невропатий [29, 54].



XXXVII

$R = H, CF_3$, галоген или галогензамещенный алкил; $R^1 = CO_2C_2H_5, OCH_2C_6H_5$ и др.;
X — алкилен.

6. Антиульцерогенные вещества

Известно, что роль используемых при консервативном лечении язвенной болезни препаратов, применяемых наряду с седативными средствами, заключается в ускорении эпителизации тканей. Вещества, проявляющие подобную антиульцерогенную активность, имеются и среди производных бутенолидов. Противоязвенная активность обнаружена у синтезированных японскими химиками производных 3-{3-оксо-спиро[бензофуран-2/3H/-1¹-циклопропан]-5-ил}-акриловой кислоты [85, 86].

Противоязвенным действием, наряду с болеутоляющим, обладают производные R-спиробензо[b]фуран-2/34/-1'-циклопропан-3-онов (где R-5-ацетил, 7-ацетил, или 5-(1-оксизтил)) [51]. А вышеупомянутые производные 2/5H/-фуранона формулы VI пригодны также в качестве противоязвенных средств [28].

7. Вещества разнообразного фармакологического воздействия

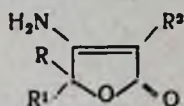
Взаимодействие 2-окси-3-/3',3'-диметилакрилоил/-2-бутен-4-олида и 2,3-/4'-пирон/-2-бутен-олида с первичными и вторичными аминами приводит к 2-окси-3-R-бутенолидам (R=а, 3-бензиламино-3-метилбутирил; б, 1-окси-3-этиленимино-3-метилбутенил; в, 1-окси-3-анизидино-3-метил-1-бутенил; г, 1-окси-3-фенетидино-3-метил-1-бутенил; д, 3-бензиламинакрилоил; е, 3-(3'-пиридинметиламино)-акрилоил; ж, 3-(4'-пиридинметиламино)акрилоил [69]. В результате изучения (на мышах) физиологической активности полученных соединений установлено, что два последних из них (е и ж) обладают болеутоляющим действием, сравнимым с амидопирином.

Вышеупомянутый R-спиробензо [b] фуран-2/3H/, 1'-циклопропан-3-он /R=5-ацетил-, 7-ацетил-, или 5-(1-оксизтил) /обладают, наряду с противоязвенным, болеутоляющим действием [51].

2-Циано- и 2-циано-4-метил-2-бутен-4-олиды нашли применение в склеивающих составах в костной хирургии [43].

Производные микофеноловой кислоты оказывают противомикробное и противогрибковое действие при пероральном и наружном употреблении в дозах 1—10 г 3—4 раза в день [49].

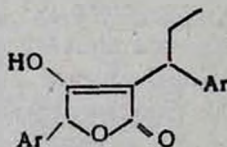
В качестве гипотензивных лекарственных средств рекомендуются соединения формулы XXXVIII, получаемые циклизацией эфиров формулы $RR^1C(OR^3)C(NH_2)=CR^2CO_2R^4$ (R^3 —защитная группа, R^4 -алкил) при обработке их галогидоводородами в апротонном растворителе [24].



XXXVIII

R и R¹—H, алкил, арил, аракил или R+R¹—полиацетилен; R²—H или алкил.

Антикоагулянтами крови являются соединения XXXIX, производные 3-/1-арилпропил/-тетроновых кислот [97].



XXXIX

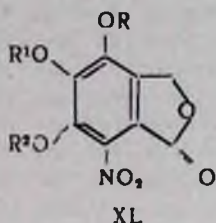
Ar — фенил, хлорфенил, гидроксифенил.

Ингибитором ферментов, в частности, рибонуклеазы является α -ангеликалктон [92]. Производные кротонолактонов, например, 3-(3-фенилпропил)-4-гидроксикротонолактон, применяются в качестве разжижающих средств для различных лекарств—келлина, кортикостерона, аминопирина [35].

Среди производных бутенолидов есть физиологически активные вещества, одновременно оказывающие разностороннее фармакологическое воздействие. Так, предложен способ получения 3-R-5-R¹-5-R²-2/5H/-фуранонов (R—H или алкил; R¹, R²—H, алкил, фенил, бензил или R¹+R²—полиметилен), обладающих карциностатическим, антибактериальным и гипотензивным действием [32, 33].

Гетероциклические аминокетидовые эфиры микофеноловой кислоты используются в качестве иммунодепрессантов и противовоспалительных препаратов, применяются при лечении ревматических артритов, а также обладают противоопухолевым, антивирусным и антипсориазическим действием [58, 59].

Нитрофтальиды формулы XL пригодны в качестве полупродуктов синтеза тритоквалина, являющегося лекарственным средством для лечения аллергических заболеваний и болезней печени [26].



R, R¹, R² — алкил.

При заболеваниях печени и аллергических заболеваниях также рекомендуется использование аминокетидилизохинолинов [27].

Запатентованы также производные бутенолидов, являющиеся одновременно антигистаминными, атарактическими и антиконвульсивными препаратами [37], оказывающие седативное [36], а также нейротропное и снотворное действие [38].

Бутенолидное кольцо содержится в целом ряде физиологически активных природных соединений, оказывающих разнообразное физиологическое воздействие [68, 75, 82, 83, 108], структура которых выяснена, а для некоторых, например, пировеллеролактона [75], разработан общий путь синтеза.

8. Заключение

Таким образом, как видно из представленного обзора, производные 2- и 3-бутен-4-олидов обладают весьма широким спектром фармакологической активности и являются перспективным классом гетероциклических соединений в плане поиска новых эффективных лекарственных средств.

1. Аветисян А. А., Дангян М. Т.—Усп. хим., 1977, т. 46, № 7, с. 1250.
2. Аветисян А. А., Джанджапаян А. Н., Назарян Р. Г.—Хим.-фарм. ж., 1982, № 6, с. 39.
3. Аветисян А. А., Назарян Р. Г., Джанджапаян А. Н.—Хим.-фарм. ж., 1982, № 7, с. 15.
4. Аветисян А. А., Джанджапаян А. Н., Галстян А. В.—Хим.-фарм. ж., 1982, № 8, с. 21.
5. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г.—ХГС, 1987, № 6, с. 723.
6. Авт. свид. 36703 (1985) НРБ.—РЖХим, 1987, № 5, 0123П.
7. Авт. свид. 247563 (1988), СССР—Там же, 1989, № 3, 032П.
8. Авт. свид. 253083 (1988), СССР—Там же, 1989, № 2, 0146П. —
9. Авт. свид. 254288 (1988), СССР—Там же, 1989, № 15, 0157П.
10. Авт. свид. 255176 (1988), СССР—Там же, 1989, № 5, 036П.
11. Березарский В. М.—Химия витаминов. М., 1973.
12. Голян С. А., Карагулян Э. А.—Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 2, с. 104.
13. Джанджапаян А. Н., Аветисян А. А., Каспарян Б. К.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 3, с. 168.
14. Завражков В. И., Пономарев Ф. Г., Тухачева Л. И.—Электроника и химия в кардиологии. Воронеж, 1984, с. 348.
15. Заявка 2217404 (1973), ФРГ—РЖХим, 1974, № 21, Н466П.
16. Заявка 2350392 (1975), ФРГ—Там же, 1975, № 24, 0305П.
17. Заявка 59-93075 (1984), Япония—Там же, 1985, № 12, 0120П.
18. Заявка 59-204188 (1984), Япония—Там же, 1985, № 23, 0165П.
19. Заявка 60-75481 (1985), Япония—Там же, 1986, № 7, 0141П.
20. Заявка 60-132982 (1985), Япония—Там же, 1986, № 9, 0139П.
21. Заявка 60-142974 (1985), Япония—Там же, 1986, № 20, 057П.
22. Заявка 60-204777 (1985), Япония—Там же, 1986, № 11, 0167П.
23. Заявка 60-228471 (1985), Япония—Там же, 1986, № 24, 078П.
24. Заявка 61-33182 (1986), Япония—Там же, 1987, № 3, 054П.
25. Заявка 61-37778 (1986), Япония—Там же, 1987, № 2, 0150П.
26. Заявка 61-151184 (1986), Япония—Там же, 1987, № 17, 0107П.
27. Заявка 61-152686 (1986), Япония—Там же, 1987, № 20, 0136П.
28. Заявка 61-212578 (1986), Япония—Там же, 1987, № 20, 060П.
29. Заявка 61-267567 (1986), Япония—Там же, 1988, № 9, 038П.
30. Заявка 62-29687 (1987), Япония—Там же, 1988, № 7, 045П.
31. Заявка 62-286986 (1987), Япония—Там же, 1989, № 4, 041П.
32. Заявка 63-93774 (1988), Япония—Там же, 1989, № 9, 021П.
33. Заявка 63-93775 (1988), Япония—Там же, 1989, № 11, 031П.
34. Заявка 63-152374 (1988), Япония—Там же, 1989, № 24, 068П.
35. Пат. 1058697 (1959), ФРГ, Chem. Abstr., 1961, v 49, № 9797.
36. Пат. 1049283 (1968), Англия—РЖХим, 1968, № 1, Н403П.
37. Пат. 1238907 (1967), ФРГ—Там же, 1969, № 17, Н299П.
38. Пат. 16649 (1969), Япония—Там же, 1970, № 15, Н427П.
39. Пат. 1276061 (1972), Англия—Там же, 1973, № 5, Н342П.
40. Пат. 1768143 (1972), ФРГ—Там же, 1973, № 2, Н340П.
41. Пат. 2001364 (1972), ФРГ—Там же, 1973, № 14, Н448П.
42. Пат. 3714173 (1973), США—Там же, 1973, № 24, Н352П.
43. Пат. 3729488 (1973), США—Там же, 1974, № 15, Н273П.
44. Пат. 3752829 (1973), США—Там же, 1974, № 13, Н352П.
45. Пат. 3772341 (1973), США—Там же, 1974, № 23, Н348П.
46. Пат. 3818092 (1974), США—Там же, 1975, № 6, 093П.
47. Пат. 3821398 (1974), США—Там же, 1975, № 7, 045П.
48. Пат. 3826839 (1974), США—Там же, 1975, № 10, 0142П.
49. Пат. 3868454 (1975), США—Там же, 1975, № 23, 0295П.

50. Пат. 1568499 (1976), ФРГ—Там же, 1976, № 5, 0178П.
51. Пат. 1109050 (1984), СССР—Там же, 1985, № 7, 095П.
52. Пат. 39367 (1984), СФРЮ—Там же, 1987, № 13, 0178П.
53. Пат. 227139 (1985), ГДР—Там же, 1986, № 12, 0180П.
54. Пат. 4585789 (1986), США—Там же, 1987, № 5, 087П.
55. Пат. 185355 (1987), ВНР—Там же, 1989, № 10, 0159П.
56. Пат. 4647672 (1987), США—Там же, 1988, № 1, 0165П.
57. Пат. 256134 (1988), ГДР—Там же, 1988, № 23, 0116П.
58. Пат. 4748173 (1988), США—Там же, 1989, № 5, 028П.
59. Пат. 4808592 (1988), США—Там же, 1989, № 22, 053П.
60. Пат. 250693 (1988), СССР—Там же, 1989, № 12, 064П.
61. Пат. 250694 (1988), СССР—Там же, 1989, № 11, 047П.
62. *Birkinslaw J. H., Oxford A. E.* — *Biochem. J.*, 1936, v. 30, p. 394.
63. *Birkinslaw J. H., Ralstrick H., Ross D. J.* — *Biochem. J.*, 1952, v. 50, p. 610.
64. *Brian P. W., Curtis P. J., Grove J. F.* — *Nature*, 1946, v. 157, p. 697.
65. *Brian P. W., Curtis P. J., Hemming H. G.* — *J. Gen. Microbiol.*, 1948, v. 2, p. 341.
66. *Cavallito Ch. J., Haskill T. H.* — *J. Amer. chem. Soc.*, 1945, v. 67, p. 1991.
67. *Cavallito Ch. J., Fruehauf D. M., Bailey J. H.* — *J. Amer. chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 3724.
68. *Chemnitz K. H., Holman H.* — *Pharm. Zentralhalle*, 1960, v. 9, p. 290, *Chem. Abst.*, 1961, v. 55, № 899.
69. *Couquelet J., Couquelet J., Bastide J.* — *Trav. Soc. pharm. Montpellier*, 1973, v. 33, p. 299, *РЖХим.*, 1974, № 13Ж, 325.
70. *Donabauer J. R., McMorris T. C.* — *Tetrah. Lett.*, 1980, № 21, p. 2771.
71. *Duncanson L. A., Grove J. F., Zealley J.* — *J. chem. Soc.*, 1953, p. 3637.
72. *Evans W. Ch., Smith B. S. W., Linstead R. P.* — *Nature*, 1951, v. 168, p. 772.
73. *Faulkner D. J.* — *Tetrah. Lett.*, 1973, № 39, p. 3821.
74. *Fleming F., Harley-Mason J.* — *J. chem. Soc.*, 1963, p. 4778.
75. *Frobord J., Magnusson G., Thoren S.* — *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, p. 1595.
76. *Fujukawa F., Nakajima K., Wadai O.* — *J. Pharm. Soc., Japan*, 1953, v. 73, p. 250.
77. *Gelger W. B., Cohn J. E.* — *J. Amer. chem. Soc.*, 1945, v. 67, p. 112.
78. *Gorbach G., Frlendrich W.* — *Österreich, chem. Ztg.*, 1949, Bd. 50, S. 93, *Chem. Abst.*, 1950, v. 44, № 5813.
79. *Haynes L. J., Pilmer J. R.* — *Quart. Rev.*, 1960, v. 14, p. 292.
80. *Toannou Y. M., Wilson A. G. E., Anderson M. W.* — *Cancer Res.*, 1982, v. 42, n. 4, p. 1199, *Chem. Abs.*, 1982, v. 96, № 194905z.
81. *Tsukura V., Nagakubo K.* — *J. chem. Soc. Japan*, 1956, v. 59, n. 1, p. 476.
82. *Jones E. R. H., Whitting M. C.* — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1419.
83. *Jones E. R. H., Whitting M. C.* — *J. chem. Soc.*, 1949, p. 1423.
84. *Keller-Schlerlein W., Michailov's M. Z., Prelog V.* — *Helv. chem. Acta*, 1958, v. 41, p. 220.
85. *Kitazawa M., Akanane M., Nakano J.* — *J. Pharm. Soc. Japan*, 1989, v. 109, n. 4, p. 232, *РЖХим.*, 1989, № 22Ж248.
86. *Kitazawa M., Akahane M., Nakano J.* — *J. Pharm. Soc. Japan*, 1989, v. 109, n. 4, p. 241, *РЖХим.*, 1989, № 22Ж249.
87. *Klosa J.* — *Pharmazie*, 1952, v. 7, p. 687.
88. *Mittal O. P., Seshadri T. R.* — *J. chem. Soc.*, 1955, p. 3053.
89. *Nair M. S. R., Hervey A.* — *Phytochemistry*, 1979, v. 18, n. 2, p. 326.
90. *Naito M., Shihoda A., Ohta H.* — *J. pharm. Abts*, 1953, v. 73, p. 433, *Chem. Abst.*, 1953, v. 47, № 7590.
91. *Nambara T., Goto J.* — *Chem. and Pharm. Bull.*, 1973, v. 21, p. 2209, *РЖХим.*, 1974, № 14Ж558.
92. *Philpot J. St., Stanier J. E.* — *Biochem. J.*, 1963, v. 57, p. 373.
93. *Pons L., Veldstra H.* — *Rec. Trav. Chim.*, 1955, v. 74, p. 1217.

94. *Pujman V.* — *Ceskoslov. Akad. Věd*, 1956, v. 66, p. 1, *Chem. Abst.*, 1957, v. 51, № 2171.
95. *Rao Sh.* — *Chem. Rev.*, 1954, v. 64, p. 353.
96. *Rao Sh.* — *Chem. Rev.*, 1976, v. 76, p. 625.
97. *Rehse K., Schlinke J., Bocher G.* — *Archiv der Pharm.*, 1979, Bd. 312, № 5, S. 390.
98. *Rothberg T., Shablak P.* — *Tetrah. Lett.*, 1975, № 10, p. 769.
99. *Sistrion W. R., Stanler R. V.* — *Nature*, 1954, v. 174, p. 513.
100. *Shaw E.* — *J. Amer. chem. Soc.*, 1946, v. 68, p. 2510.
101. *Smith G.* — *Biochem. J.*, 1952, v. 50, p. 629.
102. *Sparnins V. L., Wattenberg L. W.* — *J. Natl. Cancer Inst.*, 1981, v. 66 (4), p. 769, *Chem. Abst.*, 1981, v. 95, № 1606a.
103. *Sparnins V. L., Chuln J., Wattenberg L. W.* — *Cancer Res.*, 1982, v. 42 (4), p. 120, *Chem. Abst.*, 1982, v. 96, № 178894g.
104. *Sparnins V. L., Venegas P. L., Wattenberg L. W.* — *J. Natl. Cancer Inst.*, 1982, v. 68 (3), p. 493, *Chem. Abst.*, 1982, № 210536n.
105. *Tamelen van E. E., Buch S. R.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 3079.
106. *Tanaka K., Matsuo K., Nakaizumi Y.* — *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, v. 27, № 8, p. 1901.
107. *Valkov U., Corst B., Tinnocenti S.* — *Farmaco Ed. Sci.*, 1975, v. 30, № 7, p. 597, *РЖХим.*, 1975, № 24 E88.
108. *Veldstra H., Hovinga E.* — *Rec. Chim.*, 1943, v. 62, p. 841.
109. *Wattenberg L. W., Lam L. K. T., Fladmark A. V.* — *Cancer. Res.*, 1979, v. 39, № 5, p. 1651, *Chem. Abst.*, 1979, v. 91, № 68301h.
110. *Yano M., Hayashi T., Numiki M.* — *Chem. Lett.*, 1974, p. 1193, *РЖХим.*, 1975, № 8, E 59.
111. *Zeller A., Muller T.* — *Deut. Gesundheitsw.*, 1946, Bd. I, S. 499, *Chem. Abst.*, 1947, v. 4, № 2161.
112. *Zikan V., Kakac B., Samonsky M.* — *Coll.*, 1973, v. 33, p. 1031, *РЖХим.*, 1973, № 20Ж140.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОНСТАНТ
СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РОСТА И ОБРЫВА
ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА МЕТОДОМ
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Г. Э. САФАРЯН,
Т. С. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1991

Показано, что разработанный метод импульсного лазерного излучения применим для определения абсолютных значений констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей полимеризации акриламида.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 4.

На примере полимеризации окисленного хлоропрена и винилацетата ранее был разработан новый метод определения абсолютных значений K_p и K_0 с применением импульсного лазерного излучения [1, 2].

В работе [2] выведено уравнение, описывающее зависимость $W_{пол.}$ от параметров импульсного лазерного излучения:

$$W_{пол.} = A \ln [1 + q (J_{эфф.}/\nu)^{0.5}], \quad (1)$$

где $A = K_p/K_0 [M] \cdot \nu$, $q = (\tau \cdot \beta \cdot K_0)^{0.5}$, K_0 и K_p — константы скоростей обрыва и роста цепей, $[M]$ — концентрация мономера, ν — частота следования импульсов, $J_{эфф.}$ — интенсивность поглощенной энергии за импульс, τ — длительность импульса. β — эффективность фотоиницирования.

Нами использован новый, более простой метод определения абсолютных значений K_p и K_0 полимеризации АА с целью установления возможности обобщения разработанного метода.

В данной работе исследована кинетика полимеризации АА в ДМСО при 303°К методом импульсного лазерного излучения в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) постоянной концентрации ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В качестве лазерного источника был использован азотный лазер типа «АЛ-202» с $\lambda = 337,1$ нм, с максимальной пиковой мощностью излучения $P = 5000$ кВт, длительностью импульса $\tau = 5$ нс и частотой следования импульсов $\nu = 1 \div 50$ Гц.

Опыты проводили при различных мощностях (P) и при постоянной частоте следования импульсов ($\nu = 10$ Гц). Кинетику полимериза-

ции АА исследовали dilatометрическим методом для определения общей $W_{\text{пол.}}$. Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице.

Таблица

Экспериментальные и расчетные данные полимеризации АА в ДМСО
при $[AA]_0 = 0,75 \text{ моль/л}$, $[DAK]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[DMCO]_0 = 14,12 \text{ моль/л}$
 $\nu = 10 \text{ Гц}$, $T = 303 \text{ К}$

$10^3 \cdot P, \text{ Вт}$	$10^4 \cdot W_{\text{пол.}}, \text{ моль/л} \cdot \text{с}$	$10^5 \cdot J_{\text{эфф.}}$	$J_{\text{эфф.}}$	$(J_{\text{эфф.}}/\nu)^{0,5}$
1,0	0,55	0,2	4,788	0,692
1,15	0,44	0,23	5,5	0,74
1,25	0,55	0,25	5,985	0,77
1,5	0,56	0,3	7,182	0,847
2,1	0,625	0,42	10,055	1,0
2,4	0,6	0,48	11,491	1,072
2,4	0,625	0,48	11,491	1,072
2,7	0,6	0,54	12,928	1,137
3,1	0,725	0,62	14,843	1,219
3,2	0,75	0,64	15,322	1,238
3,25	0,70	0,65	15,561	1,247
3,9	0,75	0,78	18,674	1,367
3,9	0,725	0,78	18,674	1,367
4,0	0,70	0,8	19,152	1,384
4,5	0,825	0,9	21,547	1,467

На рис. 1 представлены экспериментальные точки и теоретическая кривая функциональной зависимости $W_{\text{пол.}} = f[(J_{\text{эфф.}}/\nu)^{0,5}]$, рассчитанной на ЭВМ типа „IBM PS“. С использованием соответствующей программы определены значения постоянных A и q , входящих в уравнение (1). По расчетным данным, $A = 3,899 \cdot 10^{-4}$ и $q = 0,15$. Имея эти значения, можно определить $K_p/K_0 = (0,52 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$ и $K_0 = (1,5 \pm 0,03) \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, следовательно, и $K_p = 785 \pm 15 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

Таким образом, методом импульсного лазерного излучения и с использованием ЭВМ можно рассчитать абсолютные значения K_p и K_0 полимеризации вообще и АА, в частности.

В работе [1] показано, что при определенных условиях уравнение (1) превращается в классическое уравнение фотополимеризации:

$$W_{\text{пол.}} = K_p/K_0^{0,5} \cdot [M] \cdot \beta^{0,5} \cdot J_{\text{эфф.}}^{0,5} \quad (2) \quad [3].$$

Это легко осуществить, изменяя концентрацию инициатора или интенсивность лазерного излучения. В наших опытах при $[DAK]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и при мощности лазерного излучения (P) меньше 10^{-4} Вт , эти условия выполняются, что обеспечивает применение уравнения (2) для определения отношения $K_p/K_0^{0,5}$, на что указы-

вост линейность зависимости $W_{\text{пол.}} = f[(J_{\text{ср.}})^{0,5}]$. Полученные данные представлены на рис. 2, откуда легко определить значение отношения $K_p/K_0^{0,5}$, равное $0,34 \pm 0,1 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$. Значение этого отношения нами рассчитано также с использованием вышеприведенных значений K_p и K_0 . Получено $K_p/K_0^{0,5} = 0,20 \pm 0,01 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$.

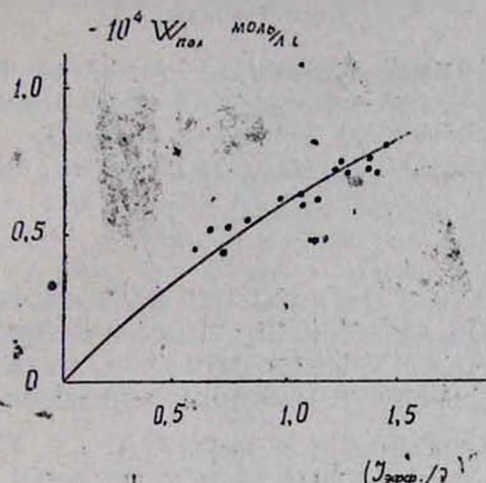


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации акриламида от $(J_{\text{эф.}}/v)^{0,5}$.

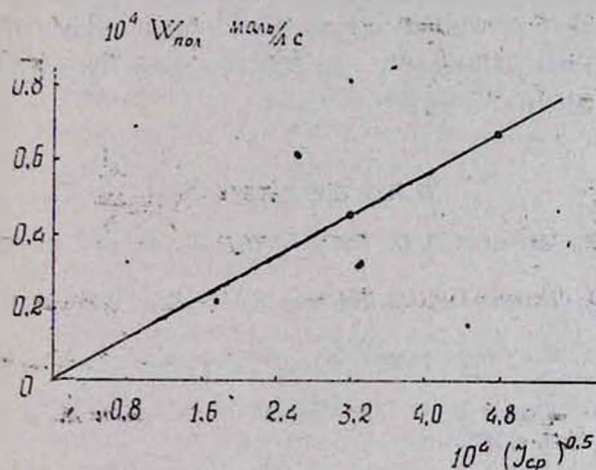


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акриламида от корня квадратного из средней интенсивности излучения. $[AA]_0 \approx 0,75 \text{ моль/л}$, $[ДАК]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[ДМСО]_0 = 14,12 \text{ моль/л}$, $\nu = 10 \text{ Гц}$, $T = 303^\circ \text{ К}$.

Итак, расчетные ($0,2 \pm 0,01 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$) и экспериментальные ($0,34 \pm 0,1 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$) значения хорошо согласуются с литературными данными ($0,28 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$ [4]).

Таким образом, предложенный метод применим для определения абсолютных значений K_p и K_0 при полимеризации АА.

ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ԵՎ
 ՀԱՏՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՓՈԽԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՑԱՐՁԱԿ
 ԱՐԺԵՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԽՄՊՈՒԼՍԱՑԻՆ ԼԱԶԵՐԱՑԻՆ
 ՃԱՌԱԳԱՑԹԱՑԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ջ. Հ. ՃԵՄԱՐԻՏՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Գ. Է. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Տ. Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ
 և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Մշակված իմպուլսային լազերային ճառագայթման մեթոդով որոշվել է
 ալրիլամիդի պոլիմերման զարգացման և հատման տարրական փուլերի
 արագության հաստատունների բացարձակ արժեքները դիմեթիլսուլֆօքսի-
 դում և 303°K, Այսպես՝ $K_p = 785 \pm 15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ և $K_t = (1,5 \pm 0,03) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

DETERMINATION OF ABSOLUTE RATE CONSTANTS OF PROPAGATION AND TERMINATION REACTIONS IN LASER INDUCED POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS

J. H. CHSHMARITIAN, K. A. NERSESSIAN, G. E. SAFARIAN,
 T. S. HAGOBIAN and N. M. BEYLERIAN

The absolute rate constants of propagation and termination reactions
 of laser induced polymerization of acrylamide have been determined
 using a new method worked out at the Physical Chemistry Department
 of Yerevan State University at 303° K $K_p = 785 \pm 15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and
 $K_t = (1,5 \pm 0,03) 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 597.
2. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.—ДАН АрмССР, 1987, т. 85, № 4, с. 174.
3. Багдасарьян Х. С.—Теория радикальной полимеризации. М., Изд. АН СССР, 1966, с. 60.
4. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д.—ВМС, сер. (Б), 1978, т. 2, № 4, с. 263.

ԷԶԵՐ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՊԱՏՄՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

УДК 001.4+001.5

«ՔԻՄԻԱ» ՏՆՐՄԻՆԸ ՀԱՅ ՄԱՏՆԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵԶ

Զորրորդ դարի հույն գիտնական, հայտնի ալքիմիկոս Զոսիմա Պանոսյուրիտանացին առաջինն է գիտական շրջանառության մեջ դրել քիմիա բառը [1,2]:

2. Աճառյանի [3] կարծիքով քիմիա բառը քիմիա ձևով մեզանում առաջին անգամ կիրառել է 12-րդ դարի պատմիչ Սամուել Անեցին [4]. «...Որ մինն ուսուցանելը զարուեստ քիմիային և միան զտլամաթին՝ և զսուտ հրաշից կախարդութեան և նոքոք հարստացան և աճեցին»։ Այստեղ մեզ հետաքրքրող երկու արտահայտություն կա։ Նախ, որ քիմիան արհեստ է և ոչ գիտություն։ Հիրավի, քիմիան արհեստ-գիտություն էր ընդհուպ մինչև 18-րդ դարի վերջերը։ Բնագրում տլամաթը արաբերեն բառ է, հայերեն թարգմանություն՝ կախարդական բաներ, հուռութք [5]։ Ուրեմն, ըստ Սամուել Անեցու, քիմիա, կախարդություն և խարդախություն սովորեցնողները հարստանում և բարդավաճում են։ Այո, քիմիայի պատմությունը վկայում է, որ ալքիմիկոսներից ոմանք դարեր շարունակ օգտվելով հասարակ մարդկանց՝ գիտության շատ ու շատ հարցերում անտեղյակությունից, զանազան արտաքին էժան պատրանքներ ստեղծելով, խաբում էին նրանց և կորզելով մեծ գումարներ՝ հարստանում [6]:

1702 թվականին Ամստերդամում լույս է տեսել Մատթեոս և Ղուկաս Վանանդեցիների «Բնաբանություն իմաստասիրական կամ տարերաբանություն» աշխատությունը, որը բնագիտական տպագիր առաջին գիրքն է մեզանում։ Ուշագրավ է գրքի յոթերորդ պրակը, ուր, մեր կարծիքով, հայերեն տպագիր գրականության մեջ առաջին անգամ հանդիպում ենք քիմիա բառը. «Տամուկ շունչն ի Քիմիայից ասի փայլածու. ծառայ փախստական. ջուր. կապ. ջրային շունչ՝ և սնդիկ բնութեան»։

19-րդ դարի հայերեն տպագիր գրականության մեջ ավելի հաճախակի ենք հանդիպում քիմիա բառին։ Դարասկզբին՝ 1813-ին Վենետիկում տպագրված Մխիթարյան միաբանության անդամ Իգնատիոս Փափաղյանի «Մանրանկարք, որ է միևնաթուռա» գրքի՝ ներկերի պատրաստման ձևերին նվիրված բաժնում հանդիպել ենք քիմիա և քիմիական բառերին։

1815-ին Վենետիկում լույս է տեսել դարձյալ Մխիթարյան միաբանության երեկելի անդամներից մեկի՝ Մինաս Բժշկյանի «Ճեմարան գիտելեաց» աշխատությունը, ուր առաջին անգամ գիտականորեն ներկայացված է քիմիական գիտության էությունը։

Գրքի 112-րդ էջում կարդում ենք. «Քիմիականություն է գիտություն, որ ուսուցանել է քակել զմարմինս, և անդրէն բաղադրել»։ Այսինքն՝ քիմիան գիտություն է, որը սովորեցնում է քակել, տարալուծել, քաջքայել մարմինները՝ վերստին այն ստանալու, սինթեզելու համար։ Մ. Բժշկյանի ապրած ժամանակներում քիմիան սահմանվում էր նման ձևով։ Բերենք այլ քիմիկոսների սահմանումները։ Ֆրանսիացի քիմիկոս Ն. Լեմերի (1645—1716). «Քիմիան

արվեստ է, որը սովորեցնում է, թե ինչպես բաժանել խառը մարմիններում՝
նրաժ տարբեր նյութերը» [7]: Ֆրանսիացի քիմիկոս Ա. Լավուազիե (1743—
1794)։ «Քիմիան, հետազոտելով բնության տարբեր մարմինները, նպատակ
ունի քայքայել այդ մարմինները և ուսումնասիրել նրանց բաղադրության
մեջ մտնող առանձին նյութերը» [8]: Այս սահմանմանը շատ մոտ է Բժշկ-
յանի՝ քիմիայի մեկ ուրիշ սահմանումը։ «Որովհետև մարմինք բաղկացեալ
են յայլասեռ մասանց, քիմիականություն քակել ի միմեանց դասսունս,
ուրոյն ուրոյն զննէ» [9]:

Մ. Բժշկյանը «Ճեմարան գիտելեաց»-ում բացի քիմիա բառից օգտա-
գործել է նաև քիմիական վերաբերմունք տերմինը, որն այսօրվա գիտական
գրականության մեջ համազոր է քիմիական ակտիվությանը: Հատկանշական
է, որ անցած դարի սկզբին, երբ դեռևս կային ալքիմիայով դաշվողներ,
Մ. Բժշկյանը հստակորեն դանազանել է քիմիան ալքիմիայից. «նախնի քի-
միականք ալքիմիայք կոչիցեալք ընդունայն յուսով»:

19-րդ դարում տպագրված քիմիական գրականության մեջ առանձնա-
հատուկ ուշադրության է արժանի 1853-ին Կ. Պլատով լույս տեսած Հուլհան-
նես Վահանյանի «Սկզբունք քիմիական գիտություն» գիրքը: Առաջին դիրքն
է սա մեզանում, որ ամբողջովին նվիրված է քիմիային:

19-րդ դարի տպագիր գրականության մեջ քիմիա բառը հանդիպում ենք
նաև Սերովբե Կարենցու [10], Գալուստ Կոստանդյանի [11], Եղիշե Գաֆ-
սանճյանի [12], Մատթեոս Սաղաթելյանի [13], Մեորուր Աղաջրաղանի
[14], Բարսեղ Նուրիճանյանի [15], Միքայել Նալբանդյանի [16] և այլոց
սշխատություններում:

Հատկանշական է, որ քիմիա տերմինը որպիս բառարանային միավոր,
հոդվածի գլխաբառ, տակավին 18—19-րդ դարերում գործածել են Վենետիկ-
ի Մխիթարյան միաբանները իրենց բառարանագիտական աշխատություն-
ներում [17—19]:

19-րդ դարում հրատարակված երկվեզվյան բառարաններում նույնպե-
կան քիմիա, քիմիագործություն, քիմիական, քիմիարար բառեր [20, 21]:

Մի շարք հեղինակներ, սակայն քիմիա բառի փոխարեն կիրառել են
տարրաբանություն, բնալուծություն, ինչպես նաև տարրագիտություն բառե-
րը [22]: Այսպես, երևելի հանրագիտակ և մանկավարժ, Մխիթարյան միա-
բանության անդամ Մանվել Քաջունին Վենետիկում 1870-ին հրատարակած
քիմիային նվիրած իր հոսհատոր աշխատությունը վերնագրել է «Տարրաբա-
նություն»: Եղիշե Չազըճյանը [23] քիմիայի փոխարեն օգտագործել է բնա-
լուծություն բառը:

Մեր կարծիքով տարրաբանություն, բնալուծություն և տարրագիտություն
բառերը լրիվ չեն արտահայտում քիմիական գիտության ողջ էությունը:
Նման կարծիքներ շատ են արտահայտվել դեռևս անցյալ դարի վերջերին:
Այսպես, 1885 թվականին, Թիֆլիսի Մովսես Վարդանյանի տպարանում լույս
է տեսել «Բնալուծություն Բերնշտեյնի» գիրքը: Թարգմանիչ Սմբատ Մուշեղ-
յանը գրքի ներածականում գրել է. «Թող ներեն մեզ յարգելի ընթերցողնե-
րը, որ փոխանակ «բնալուծություն» բառի այսուհետև գործածելու ենք «Քի-
միա» բառը, առավել գործածական լինելու համար:

Ընդհուպ մինչև մեր դարի 20-ական թվականները Հայաստանում քի-
միային նվիրված ամբողջական մենագրություն չի տպագրվել: 1925 թվակա-

նիւն Երևանում ուսեցնենով լույս է տեսել վաստակաշատ գիտնական և մշակութային գործիչ Վահագն Դեմիրճոլյանի (1875—1938) «Վալենտականությունը և ատոմները կառուցվածքը» 144 էջանոց, աղյուսակներով և 366 գծագրեր պարունակող աշխատությունը: Հայաստանում խորհրդային կարգերի հաստատումից հետո այս գիրքը քիմիային նվիրված առաջին հիմնարար աշխատությունն է:

Վ. Դեմիրճոլյանի վերը նշված գրքի հրատարակումից հետո Հայաստանում քիմիային նվիրված տպվել են հարյուրավոր գրքեր՝ հայերեն և ռուսերեն լեզուներով: Շատ ու շատ գրքեր թարգմանվել են անգլերենից, ռուսերենից, այլ լեզուներից: Հայ ժողովրդի պատմության մեջ առաջին անգամ 1917 թվականից հրատարակվում է միայն քիմիային նվիրված «Հայկական քիմիական ամսագիրը», որի էջնրում, ի ուղարկություն մեզ, արդեն հանդիպում ենք նաև հայ քիմիայի պատմությանը նվիրված հոդվածներ:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века. М., 1930, 194 с.
2. Вояков В. А., Вояков Е. В., Кузнецова Г. И.—Выдающиеся химики мира, М., 1991, 177 с.
3. Անադյան Հ. Հ.—Հայերեն արմատական բառարան, Երևան, 1979, հ. 4, էջ 579:
4. Սամսելի քահանայի Անկեղծ հավաքմանը ի դրոց սկսումագրաց. Վաղարշապատ, 1893, էջ 131:
5. Անադյան Հ. Հ.—Հայերեն արմատական բառարան, Երևան, 1979, հ. 4, էջ 411:
6. Гофман К.—Можно ли сделать золото?, М., 1987, с. 26.
7. Lescry N. — Cours de chimie, Paris, 1713.
8. Соловьев Ю.—Эволюция основных теоретических проблем химии. М., 1971, 65 с.
9. Իժնյան Մ.—Ճևմարան գիտելիաց, Վենետիկ, 1815, 112 էջ:
10. Սեբեդյե Կառնեցի—Մադիկ գիտութեան, Մոսկվա, 1819:
11. Վաստանյան—Քիմիաբանութիւն համառոտ, Զմյուռնիա, 1858:
12. Գաֆանելյան Ե.—Բովանդակություն գիտութեանց և արուեստից, Վիննա, 1861:
13. Սաղաթեյան Մ.—Համառոտ բնական գիտություն, Վիննա, 1842:
14. Աղաբաղյան Մ.—Համառոտ արուեստարանություն և նորանոր հնարք, Վենետիկ, 1830:
15. Նալբանդյան Բ.—Փորձառական բնագիտություն կամ ֆիզիկա, համառոտ օղերուկաբանութեամբ և քիմիայով, Երևան, 1856:
16. Նալբանդյան Մ.—«Հյուսիսափայլ» ամսագիր, Մոսկվա, 1859, № 8:
17. Ալեքիբյան Գ., Սյուրմեյան Խ., Ալգեբյան Մ.—Նոր բառգիրք Հայկազնան լեզուի, Վենետիկ, 1837, էջ 1006:
18. Քաջունի Մ.—Բառգիրք արուեստից և գիտութեան, հ. 1—3, Վենետիկ, 1891—1893:
19. Երեմյան Ս.—Պատկերազարդ բառգիրք գործնական գիտութեանց, Վենետիկ, 1900:
20. Նալբաբաղյան Ա.—Բառարան ի հայկական լեզուի ի ռուսաց բարբառ, հ. 2, Մոսկով, 1838, էջ 494:
21. Կամիաու Ա. Ոսկեան—Առձեռն բառագիրք հայերէն—գաղղիերէն, Կ. Պոլս, 1893, էջ 875:
22. Փաշայան Ա.—19-րդ դարի քիմիան հայ բնաբանների աշխատություններում, Երևան, 1992, էջ 13:
23. Չափանյան Ե.—Գործնական պրոպագանդություն, Վիննա, 1877, էջ 2:

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ

Հայաստանի Հանրապետության կառավարության առընթեր Բարձրագույն որակավորման հանձնաժողովի բնական գիտությունների բաժնի գլխավոր մասնագետ

ՀԵՂԻՆԱԿՆԵՐԻ ԵՎ ՀՈԴՎԱԾՆԵՐԻ ՑԱՆԿ

Արաշյան Ա. Մ., տե՛ս Խաչիկյան Ռ. Ջ.	165
Միխայիլյան Գ. Ս.	61
Ալեքսանյան Մ. Ս., Կորապետյան Հ. Ա., Ստրուշկով Յու. Տ., Թովուկյան Վ. Ս., Նեոուց Ն. Ս. — Ն-Տեղակայված ամենաթթուների խմորային էսթերներ, VI. Ն-Քենդոլ-α,β-գերիդրոֆենիլալանինի β-գերմեթիլամինոէթիլային էս- թերների բյուրեղային և մոլեկուլային կառուցվածքը	1—2—70
Ազրալյան Ս. Գ., տե՛ս Խաչիկյան Ռ. Ջ.	165
Միխայիլյան Գ. Ս.	61, 66
Անաշյան Է. Ք., տե՛ս Մանուկյան Հ. Գ.	126
Ապոյան Ն. Ա., տե՛ս Գևորգյան Գ. Ա.	209
Առստամյան Ժ. Մ. — Երկաթի էքստրակցիոն-ֆոսֆատների որոշումը Նեղոսյան կապույտ ՎԱ-ով սխիզմաներում և նիկելի համաձուլվածքներում . . .	1—2—38
Ասլանյան Ն. Մ., տե՛ս Գասպարյան Գ. Մ.	170
Ավետիսյան Ա. Ա., տե՛ս Մեհրաբյան Է. Գ.	32
Ավետիսյան Ա. Ա., Թորմաշյան Գ. Գ. — Ջ. Բուսին և Յ-բուսին-4-օլիգների կեն- սաբանորեն ազդելի անոթայինները	3—4—219
Ավետիսյան Ա. Ա., Թորմաշյան Գ. Գ., Շապուրիկով Գ. Ն., Դավթյան Ա. Բ. — Հետազոտություններ չհագեցած լակտոնների բնագավառում, 2-էթօքսի- կարբոնիլ-3-պիրիդինիլումմեթիլ-4,4-գերմեթիլ-2-բուսին-4-օլիգի անալի- տիկ հատկությունների ուսումնասիրությունը	3—4—213
Ավետիսյան Ա. Է., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	75
Բարսեղյան Ա. Թ., տե՛ս Սահակյան Տ. Ա.	179
Բաղանյան Շ. Հ., տե՛ս Ղաթիրյան Հ. Ա.	57
Մալախյան Գ. Մ.	159
Բաղյան Ա. Ա., տե՛ս Խաչիկյան Ռ. Ջ.	165
Բելուկ Յու. Ն., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	75, 81
Բեյլեյան Ն. Մ., տե՛ս Թովմասյան Մ. Ռ.	115
Ճըմարտյան Ջ. Հ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	237
Դալարեկյան Դ. Ա., տե՛ս Սափկեղյան Վ. Ա.	144
Դալարեկյան Դ. Ա., Մանուկյան Ռ. Ա., Մալխասյան Կ. Մ., Վերդյան Ա. Ա. — Դո- լոմինների կերամոլթյունը հազվագյուտ տարրերի ներառելու քրոմատո- գրաֆիայում	3—4—153
Դալարեկյան Ռ. Դ., տե՛ս Ստաշուկ Գ.	14
Դասապետյան Գ. Մ., Ասլանյան Ն. Մ., Թորմաշյան Ա. Մ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Ին- նիկյան Մ. Հ. — Ասիմետրիկ հիդրման խիթուլ ֆոսֆինային կատալիզա- տորների սինթեզ	3—4—170
Դյուկյան Ն. Ս., Խաչատրյան Հ. Գ. Ոսկու միկրոգրամային քանակների էքս- տրակցիոն-աբսորբցիոնետրիկ որոշումը հիմնային ներկանյութ թիոնինով . . .	3—4—138
Դյուկյանյան Լ. Հ. — Ջեմալուր Նուրի խառնուրդի ստացումը փոփոխված-ման- րացված սկրիտի և կիտրոնաթթվի ներկայությամբ α-մոդիֆիկացիայի կալցիումի օուլֆատի կիտահիդրատի հիման վրա	1—2—28
Դյուդեգադարյան Ա. Խ., տե՛ս Սահակյան Տ. Ա.	179
Գրիգորյան Գ. Գ., տե՛ս Թովմասյան Մ. Ռ.	115
Ստաշուկ Գ.	14
Գրիգորյան Գ. Լ., տե՛ս Սաղյան Ա. Ս.	75, 81
Գրիգորյան Գ. Հ., տե՛ս Գրիգորյան Կ. Գ.	133

Գրիգորյան Կ. Դ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Դ. Հ., — Կերթնումայ պրոցես- նեում զոլմախի և կալցիումի հիդրօքսիդի կամ թրծված զոլմախի փոխ- ազդեցության պրոցեսի ուսումնասիրությունը	3-4-138
Գրիգորյան Ն. Պ., տե՛ս Կուտայան Ռ. Հ.	198, 203
Գրիգորյան Ս. Կ., տե՛ս Սալյան Ա. Ս.	75, 81
Գրիգորյան Օ. Վ., տե՛ս Գրիգորյան Կ. Գ.	133
Կևորյան Ա. Վ., տե՛ս Հովսեփյան Ռ. Մ.	90
Կեորյան Գ. Ա., Պետրոսյան Լ. Մ., Իսախանյան Ա. Ու., Կեզոյան Ա. Փ., Ասլոյան Ն. Ա., Բելյուրյան Ժ. Ա., Դուրգալյան Լ. Կ., Հակոբյան Ա. Զ., Մեղոյան Ռ. Լ. — 1,8-Դիօքսիդ-2,5-բիս(գիմեթիլամինոմեթիլ)-հեքսան-1,8-գիմեթիլ- ոսապոլիմեր և նրանց զինգերբուրգների կենսաբանական ակտիվությունը 3-4-209	3-4-209
Կավրյան Ա. Բ., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	215
Կոմարովսկի Ա., տե՛ս Ստաշչուկ Պ.	14
Կոպրյան Լ. Կ., տե՛ս Գևորգյան Գ. Ա.	209
Կեզոյան Ա. Փ., տե՛ս Գևորգյան Գ. Ա.	209
Զապրոսյան Ա. Վ., տե՛ս Մանթալյան Ա. Հ.	8
Զրոնցյան Մ. Ն., տե՛ս Սարկիզյան Վ. Ա.	144
Խանմազյան Կ. Մ., տե՛ս Մացոյան Գ. Պ.	19
Թովմասյան Մ. Ռ., Գրիգորյան Գ. Դ., Ռեյլիքյան Ն. Մ. — Ցածր դոզաներով ունե- ցնյալ ճառագայթման ազդեցության ուսումնասիրությունը MbO_2/SiO_2 կատարյալատորների կատարյալ ակտիվության վրա	3-4-115
Թորգոմյան Ա. Մ., տե՛ս Գասպարյան Գ. Մ.	170
Թափուկյան Վ. Ս., տե՛ս Ալեքսանյան Մ. Ս.	70
Թափուկյան Գ. Գ., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	215, 219
Ժամանարյան Ս. Մ., տե՛ս Սալյան Ա. Ս.	75, 81
Ինեիկյան Մ. Հ., տե՛ս Գասպարյան Գ. Մ.	170
Իսախանյան Ա. Ու., տե՛ս Գևորգյան Գ. Ա.	209
Խաչատրյան Դ. Օ., Ֆելդերովսկի Ռ. Ա., Մարյան Ն. Մ. — Ալիլհալոգենիդների հալոգենի փոխանակման էֆեկտիվ միջոց	1-3-95
Խաչատրյան Հ. Գ., տե՛ս Գյուկյան Ն. Օ.	138
Խաչատրյան Ն. Ղ., տե՛ս Միխայիլյան Գ. Ս.	61, 66
Խաչատրյան Ռ. Հ., տե՛ս Գասպարյան Գ. Մ.	170
Խաչիկյան Ռ. Զ., տե՛ս Միխայիլյան Գ. Ս.	66
Խաչիկյան Ռ. Զ., Արաքյան Ս. Մ., Բալյան Ա. Ս., Աղբալյան Ս. Դ. — Զ-Արտիկ- բիթթիվի հետ պոլիմերի և պոլիպիլիմերի թեթևացման ուսումնասի- րությունը	3-4-105
Խրիսյան Ա. Պ., տե՛ս Ղաթիբյան Հ. Ա.	57
Մակարյան Գ. Մ.	159
Կարապետյան Հ. Ա., տե՛ս Ալեքսանյան Մ. Ս.	70
Կոստանյան Կ. Ա., տե՛ս Մանուկյան Հ. Գ.	120, 126
Կուտայան Ռ. Հ. — Բնական և սինթետիկ 2-ազոսպիրաններ	3-4-186
Կուտայան Ռ. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ., Պողոսյան Ս. Հ. — 7,7-Դիմեթիլ-2-օքսո-4- ցիտոն-1,8-դիօքսոսպիրո[4,5]դեկան-3-կարբոնաթթվի էթիլ էթերի սին- թեզը և որոշ փոխարկումները	3-4-186
Կուտայան Ռ. Հ., Պողոսյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ., Վաթիկյան Ս. Ս. — 7,7-Դի- մեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսոսպիրո[4,5]դեկան-4-կարբոնաթթվի սինթեզը և որոշ փոխարկումները	3-1-303
Հակոբյան Ա. Զ., տե՛ս Գևորգյան Գ. Ա.	209
Հակոբյան Տ. Ս., տե՛ս Ճշմարիտյան Զ. Հ.	237

Հովհաննիսյան Ա. Լ., տե՛ս Մակարյան Գ. Մ.	159
Հովհաննիսյան Ա. Խ., տե՛ս Գառնիկյան Ե. Գ.	86
Հովսեփյան Դ. Բ., տե՛ս Մանգլյան Հ. Գ.	126
Հովսեփյան Ռ. Մ., Գևորգյան Ա. Վ. — Գուլիքորպրենուս և Նրա համապոլիմեր- նեում քրոմիթանների սորբցիայի քրոմատոգրաֆիական հետազոտու- թյունը	1—2—90
Վանդամյան Ս. Ռ., տե՛ս Ստյան Ա. Ս.	75
Ղարիբյան Հ. Ա., երիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ենթնային α-սպիրտների հիդրոլյուսման պահպանների գին-ալկոհոլային վերաբերմունքները էլեկտրոֆիլ բրոմացման ժամանակ	1—2—57
Ճշմարտյան Զ. Հ., Ներսիսյան Կ. Ա., Սաֆարյան Գ. Է., Հակոբյան Տ. Ս., Ռեյ- լիյան Ն. Մ. — Դիմիթրիուսիֆոսֆորում ալկրիլամիդի պոլիմերման զար- գացման և հատման ապրապան փուլերի արագություն հաստատունների բացարձակ արժեքների որոշումը իմպուլսային լազերային ճառագայթ- ման մեթոդով	3—4—237
Մալխոյան Կ. Մ., տե՛ս Գալստյան Գ. Ս.	153
Մակարյան Գ. Մ., Հովհաննիսյան Ա. Լ., երիմյան Ա. Պ., Մյառնորգ Ու. Յու., Բա- ղանյան Շ. Հ. — Թթնու մեղաքաղորդի և անտառային օդակալի բոժո- ղաբների ֆերմանների սինթեզը 3-արեմիթիլիլ-2-պրոպիլիլգին- ֆոսֆորանով ըստ Վիտեյի տրանս-օլեֆինացման օդազոտմամբ	3—1—159
Մանգլյան Ռ. Ա., տե՛ս Գալստյան Գ. Ս.	153
Մանքաշյան Ա. Հ., Մարտիրոսյան Վ. Հ., Զուպրոսյան Ա. Վ., Մանքաշյան Կ. Ա. — Խալապրիտի փոխարկումը քլոր-մեթան խառնուրդի ներգործությամբ	1—2—8
Մանքաշյան Կ. Ա., տե՛ս Մանքաշյան Ա. Հ.	8
Մանուկյան Հ. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Գ., Կոստանյան Կ. Ա., Սոսիսյան Ե. Ս., Միքայելյան Ա. Հ. — Ջրածորի հանքավայրի դիստոմիտից ֆիլարոգ և ազ- սորոգ փոշու ստացումը	3—4—129
Մանուկյան Հ. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Գ., Հովսեփյան Է. Բ., Անաքյան Է. Բ., Մի- քայելյան Ա. Հ., Սոսիսյան Ե. Ս., Կոստանյան Կ. Ա. — Ծովինարի հան- քավայրի դիստոմիտի մոդիֆիկացումը	3—4—129
Մոսնիշյան Հ. Ա. — Նոր ֆունկցիոնալ պոլիմերների ստացման սինթեզը ստե- րոերզուլյար պոլիացեթիլենից	1—2—97
Մարտիրոսյան Գ. Գ., տե՛ս Մանգլյան Հ. Գ.	120, 126
Մարտիրոսյան Վ. Հ., տե՛ս Մանքաշյան Ա. Հ.	8
Մալոյան Գ. Պ., Մանքաշյան Ա. Խ., Փանիկյան Կ. Ս. — 1,3-Դիքլոր-2-բուտենի ամիակի ալկիլման կինետիկան և N-3(3-քլոր-2-բուտենիլ)ամիլի ստաց- ման օպտիմալ պայմանները	1—2—19
Մելիքյան Ժ. Ս., տե՛ս Կեռզյան Գ. Ա.	209
Մխարբյան Է. Գ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 4-Բուտենիլգինների քիմիա	1—2—33
Միքայելյան Ա. Հ., տե՛ս Մանգլյան Հ. Գ.	120, 126
Միքայելյան Գ. Ս., Խաչիկյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Ն. Ղ., Քինոյան Յ. Ս., Աղ- բալյան Ս. Գ. — Բրոմի հետ քացախթթվի միջավայրում β-, γ- և N-տե- րալիզած ամինոթթուների սեպերանների օքսիդացումը	1—3—66
Միքայելյան Գ. Ս., Քինոյան Յ. Ս., Խաչատրյան Ն. Ղ., Արաբյան Ս. Մ., Աղ- բալյան Գ. Ս. — Բրոմի հետ քացախթթվի միջավայրում ալիֆատիկ α-, β-, γ- և ω-ամինոթթուների սեպերանների հետազոտությունը	1—3—61
Մյառնորգ Ու. Յու., տե՛ս Մակարյան Գ. Մ.	159
Մնացեղյան Ռ. Ա., տե՛ս Մալոյան Լ. Մ.	3
Մեթալան Օ. Լ., տե՛ս Կեռզյան Գ. Ա.	209
Մարյան Ն. Մ., տե՛ս Խաչատրյան Գ. Ս.	95
Մուսոյան Լ. Մ., Մնացեղյանյան Ռ. Ա. — Մեթանի օքսիդացմամբ գիմերիկացման կատալիզատորների մոդիֆիկացիայի հիմնադրությունը	1—2—3
Յարանեց Մ., տե՛ս Ստաշչուկ Պ.	14

Նևոսնց Ն. Ս., տե՛ս Ալեքսանյան Մ. Ս.	70
Ներսիսյան Կ. Ա., տե՛ս ձյմադրյալ Ջ. Զ.	237
Նորայան Ա. Ս., տե՛ս Պարոնիկյան Ե. Գ.	86
Նազոնիկյան Գ. Ն., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	215
Պարոնիկյան Ե. Գ., Հովանենիայան Ա. Խ., Նորայան Ա. Ս., Պարոնիկյան Ռ. Գ. — 3-Ֆենիլացիլոթիոպրոպիոն/3,4-Եթիլիդիլի անալոգիայների սինթեզը և հա- կաճանակային տեղափոխումները	1—3—86
Պարոնիկյան Ռ. Գ., տե՛ս Պարոնիկյան Ե. Գ.	86
Պետրոսյան Լ. Մ., տե՛ս Գևորգյան Գ. Ա.	209
Պղոսյան Ա. Զ., տե՛ս Կոտայան Ռ. Զ.	198, 203
Սահակյան Տ. Ա., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Դինոյան Ֆ. Ս., Փանոսյան Զ. Ա., Բա- րայան Թ. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամինիտային միացու- թյունների բնագիտական մասին CCXX. 1,3,5,6-Տետրահիդրոպիրիդինի 3,4,5-տրիբրոմ և 4,5-դիբրոմածանցյալների սինթեզը	3—4—179
Սադյան Ա. Ս., Ժամհարյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Ավետիսյան Ա. Ե., Ղանդա- մանյան Ս. Ռ., Գրիգորյան Ս. Կ., Բելոկոն Յու. Ն. — β-Տեղակայված Լ-ա- մինոնոթրիոնների ամինառեկտիվությանը N1 (II) հետ դեհիդրոպիրիդինի առա- ջացած խեղդային կոմպլեքսի միջոցով	1—3—78
Սադյան Ա. Ս., Ժամհարյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Գրիգորյան Ս. Կ., Բելոկոն Յու. Ն. — α-β-Ն-նիտրոֆենիլալանինի ամինառեկտիվությանը զինոցիլի Եթիլի հիմքի N1 (II) կոմպլեքսի միջոցով	1—3—81
Սարկիզիյան Վ. Ա., Զուլոմյան Մ. Ե., Գալստյան Դ. Ս. — Զբաղողի քիմիական մոդիֆիկացված դեպոսիտի վրա իոնների բաժանման ուսումնասիրու- թյունը Նորաշենու ճրոմատոգրաֆիական եղանակով	3—4—144
Սաֆարյան Գ. Ե., տե՛ս ձյմադրյալ Ջ. Զ.	237
Սեգրյան Ֆ. Խ., տե՛ս Մազյան Գ. Պ.	19
Ստաշուկ Գ., Դամբրավսկի Ա., Գալստյան Ռ. Դ., Ցարոնց Մ., Գրիգորյան Գ. Գ. — Ալյումինիումի օքսիդի մոդիֆիկացված մակերևույթի ֆիզիկո-քի- միական հատկությունները. II. Ալյումինիումի օքսիդի մակերևույթին ադսորբացված ջրի ու Գ-օկտանի ադսորբացման շերտավորման ուղղությամբ	1—3—14
Ստեփանյան Ե. Ս., տե՛ս Մանուկյան Զ. Գ.	120, 126
Ստուկիզով Յու. Տ., տե՛ս Ալեքսանյան Մ. Ս.	70
Վառիկյան Ս. Ս., տե՛ս Կոտայան Ռ. Զ.	209
Վերյան Ա. Ա., տե՛ս Գալստյան Դ. Ս.	153
Փանոսյան Զ. Ա., տե՛ս Սահակյան Տ. Ա.	179
Փաշայան Առ. Ա. — Շրիմիտա տերմինը հայ մատենագրության մեջ	3—4—241
Քինոյան Ֆ. Ս., տե՛ս Միքայելյան Գ. Ս.	61, 66
Սահակյան Տ. Ա.	179
Ֆեդորովա Ռ. Ա., տե՛ս խաչատրյան Դ. Ս.	95

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

Аветисян А. А., см. Месропян Э. Г.	32
Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г. — Биологически активные производные 2-бутен- и 3-бутен-4-олидои	3-4-219
Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Лзапошникоса Г. Н., Давтян А. Б. — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Изучение аналитических свойств йодида 2-этоксикарбонил-3-пиридинилметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида	3-4-215
Аветисян А. Э., см. Сагиян А. С.	75
Агбальян С. Г., см. Микаелян Г. С.	61, 66
Хачикян Р. Дж.	165
Акопян А. З., см. Геворгиян Г. А.	209
Акопян Т. С., см. Чшмаритян Дж. Г.	237
Алексян М. С., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т., Топузян В. О., Несунц Н. С. — Холиновые эфиры N-замещенных аминокислот. VI Кристаллическая и молекулярная структура β -диметиламиноэтилового эфира N-бензил- α,β -дегидрофенилаланина	1-2-70
Анакьян Э. Х., см. Манукян А. Г.	126
Апоян Н. А., см. Геворгиян Г. А.	209
Арстамян Ж. М. — Экстракционно-фотометрическое определение железа нильским синим „А“ в силикатах и никелевых сплавах	1-2-28
Асламян Н. М., см. Гаспарян Г. Ц.	170
Аташян С. М., см. Микаелян Г. С.	61
Хачикян Р. Дж.	165
Бабаян А. Т., см. Саакян Т. А.	179
Баданян Ш. О., см. Гарибян О. А.	57
Макарян Г. М.	159
Балян А. А., см. Хачикян Р. Дж.	165
Бейлерян Н. М., см. Товмасын М. Р.	115
Чшмаритян Дж. Г.	237
Белоконь Ю. Н., см. Сагиян А. С.	75, 81
Василян С. С., см. Куроян Р. А.	203
Вердян А. А., см. Гайбабян Д. С.	153
Гайбабян Д. С., см. Саркезиян В. А.	144
Гайбабян Д. С., Мандалян Р. А., Малхасян К. М., Вардян А. А. — Прimenение доломитов в тонкослойной хроматографии редких элементов, I. Разделение рения, молибдена, ванадия и вольфрама	3-4-153
Гайбабян Р. Д., см. Стацук П.	4
Гарибян О. А., Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Днен-алленовая перегруппировка при электрофильном бромировании аддуктов гидроалюминирования ениновых α -спиртов	1-2-57
Гаспарян Г. Ц., Асламян Н. М., Торгомян А. М., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. — Синтез хиральных фосфиновых катализаторов асимметрического гидрирования	2-4-170

Геворгян Г. А., Петросян Л. М., Исаханян А. У., Енгоян А. П., Апоян Н. А., Мелконян Ж. С., Дургарян Л. К., Акопян А. Э., Мнджоян О. Л. — Синтез 1,6-диарил-2,5-бис(диметиламинометил)-гексан-1,6-диол и биологическая активность их динидрохлоридов	3—4—209
Геворкян А. В., см. Овсепян Р. М.	90
Геохкян Н. О., Хачатрян А. Г. — Экстракционное-абсорбиметрическое определение микрограммовых количеств золота (III) с применением основного красителя тиннина	3—4—138
Григорян Г. Г., см. Стащук П.	14
Товмасын М. Р.	115
Григорян Г. Л., см. Сагиян А. С.	75, 81
Григорян Г. О., см. Григорян К. Г.	133
Григорян К. Г., Григорян О. В., Григорян Г. О. — Взаимодействие доломита с гидроксидом кальция или обожженным доломитом в гидротермальных условиях	3—4—133
Григорян Н. П., см. Куроян Р. А.	198, 203
Григорян О. В., см. Григорян К. Г.	133
Григорян С. К., см. Сагиян А. С.	75, 81
Гюламирян Л. А. — Получение формовой смеси на основе полугидрата сульфата кальция α -модификации с наличием измельченного вспученного перлита и лимонной кислоты	1—2—23
Гюльназарян А. Х., см. Саакян Т. А.	179
Давтян А. Б., см. Аветисян А. А.	215
Джамгарян С. М., см. Сагиян А. С.	75, 81
Домбровски А., см. Стащук П.	14
Дургарян Л. К., см. Геворгян Г. А.	209
Енгоян А. А., см. Геворгян Г. А.	209
Запросян А. В., см. Мантасян А. А.	8
Зурнакян М. Е., см. Саркезиян В. А.	144
Инджикян М. Г., см. Гаспарян Г. Ц.	170
Исаханян А. У., см. Геворгян Г. А.	209
Каграмян С. Р., см. Сагиян А. С.	75
Каралетян А. А., см. Алексанян М. С.	70
Киноян Ф. С., см. Микаелян Г. С.	61, 66
Саакян Т. А.	179
Костанян К. А., см. Манукян А. Г.	120, 126
Куроян Р. А. — Природные и синтетические 2-азаспираны	3—4—186
Куроян Р. А., Григорян Н. П., Погосян С. А. — Синтез и некоторые свойства этилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-4-циано-1,8-диоксаспиро[4,5]-декан-3-карбоновой кислоты	3—4—198
Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Василян С. С. — Синтез и некоторые свойства 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]-декан-4-карбоновой кислоты	3—4—203
Макарян Г. М., Ованесян А. А., Хримян А. П., Мязорг У. Ю., Баданян Ш. О. — Синтез феромонов тутового шелкопряда и коконопряда кольчатого лесного с использованием транс-олефинирования по Виттигу 3-триметилденлил-2-пропилилиденфосфораном	3—4—159
Малхасян К. М., см. Гайбалян Д. С.	153
Мандалян Р. А., см. Гайбалян Д. С.	153
Мантасян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В., Мантасян К. А. — Превращение халькопирита под воздействием смеси хлора и метана	1—2—8
Мантасян К. А., см. Мантасян А. А.	8

Манукян А. Г., Мартirosян Г. Г., Костанян К. А., Степанян Е. С., Микаелян А. Г. — Получение фильтрующего и адсорбирующего порошка из диатомитов Джрэдзорского месторождения	3—4—120
Манукян А. Г., Мартirosян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Микаелян А. Г., Степанян Э. С., Костанян К. А. — Молифицирование диатомитов Цовинарского месторождения	3—4—126
Мартirosян В. А., см. Манташян А. А.	8
Мартirosян Г. Г., см. Манукян А. Г.	120, 126
Матнишян А. А. — Синтез новых функциональных полимеров из стереорегулярного полиацетилена	1—2—97
Мацоян Г. П., Сигрян Ф. Х., Тагмалян К. Ц. — Алкилирование аммиака 1,3-дихлор-2-бутеном и оптимальные условия получения N-три/3-хлор-2-бутенид/амина	1—2—19
Мелконян Ж. С., см. Геворгян Г. А.	209
Месропян Э. Г., Аветисян А. А. — Химия 4-бутанолидов	1—2—32
Микаелян А. Г., см. Манукян А. Г.	120, 126
Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Аташян С. М., Азбазян С. Г. — Исследование реакции алифатических α -, β -, γ - и ω -аминокислот с бромом в уксусной кислоте	1—2—61
Микаелян Г. С., Хачикян Р. Д., Хачатрян Н. Ф., Киноян Ф. С., Азбазян С. Г. — Закономерности реакции β -, γ - и N-замещенных аминокислот с бромом в уксусной кислоте	1—2—66
Мнацаканян Р. А., см. Мусоян Л. М.	3
Мнджоян О. Л., см. Геворгян Г. А.	209
Морьян Н. М., см. Хачатрян Д. С.	95
Мусоян Л. М., Мнацаканян Р. А. — Основность поверхности катализаторов для окислительной димеризации метана	1—2—3
Мязорг У. Ю., см. Макарян Г. М.	159
Нерсисян К. А., см. Чимаритян Дж. Г.	237
Несунц Н. С., см. Алексанян М. С.	70
Нораян А. С., см. Пароникян Е. Г.	86
Ованесян А. Л., см. Макарян Г. М.	159
Овсепян Р. М., Геворкян А. В. — Хроматографическое исследование сорбции хлорметанов в полихлоропрене и его сополимерах	1—2—90
Овсепян Э. Б., см. Манукян А. Г.	126
Оганесян А. Х., см. Пароникян Е. Г.	86
Паносян Г. А., см. Саакян Т. А.	179
Пароникян Е. Г., Оганесян А. Х., Нораян А. С., Пароникян Р. Г. — Синтез и противосудорожная активность производных 3-фенаценоксипирано/3,4-с/пиридиния	1—2—86
Пароникян Р. Г., см. Пароникян Е. Г.	86
Пашаян Ас. А. — Термин "химия" в армянской библиографии	3—4—241
Петросян Л. М., см. Геворгян Г. А.	209
Погосян С. А., см. Куроян Р. А.	198, 203
Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Паносян Г. А., Бабаян А. Г. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХХ. Синтез 3,4,5-трибром- и 4,5-дибромпроизводных 1,2,5,6-тетрагидропиридиния	3—4—179
Сагиян А. С., Джамгарян С. М., Григорян Г. Л., Аветисян А. Э., Каграманян С. Р., Григорян С. К., Белокозь Ю. Н. — Асимметрический синтез β -замещенных-L, α -аминокислот через хиральный комплекс дегидроалянина с ионом Ni^{+2}	1—2—75

Сагиян А. С., Джамгарян С. М., Григорян Г. Л., Григорян С. К., Белоконь Ю. Н. — Асимметрический синтез L-β-л-нитрофенилаланина через Ni ²⁺ -комплекс шиффового основания глицина	1—2—81
Саркезян В. А., Зурначян М. Е., Гайбакян Д. С. — Исследование влияния химической модификации диатомита на его сорбционные свойства методом тонкослойной хроматографии	3—4—144
Сафарян Г. Э., см. Чимаритян Дж. Г.	237
Снерян Ф. Х., см. Мацоян Г. П.	19
Стащук П., Домбровский А., Гайбакян Р. Д., Яронец М., Григорян Г. Г. — Физико-химические свойства модифицированных поверхностей оксида алюминия. II. Определение свободной поверхностной энергии оксида алюминия и теплот адсорбции n-октана и воды	1—2—14
Степанян Е. С., см. Манукян А. Г.	120, 126
Стручков Ю. Т., см. Александян М. С.	70
Тагмазян К. Ц., см. Мацоян Г. П.	19
Товмасын М. Р., Григорян Г. Г., Бейлерян Н. М. — Исследование влияния малых доз рентгеновского облучения на каталитическую активность MoO ₃ /SiO ₂ катализаторов	3—4—115
Токмаджян Г. Г., см. Аветисян А. А.	215, 219
Топузян В. О., см. Александян М. С.	70
Торгомян А. М., см. Гаспарян Г. Ц.	170
Федорова Р. А., см. Хачатрян Д. С.	95
Хачатрян А. Г., см. Геокчян Н. О.	138
Хачатрян Д. С., Федорова Р. А., Морзян Н. М. — Эффективный способ обмена галогенов в ацильных галогенидах	1—2—95
Хачатрян Н. Г., см. Микаелян Г. С.	61, 66
Хачатрян Р. А., см. Гаспарян Г. Ц.	170
Хачикян Р. Д., см. Микаелян Г. С.	66
Хачикян Р. Дж., Аташян С. М., Балян А. А., Азбалаян С. Г. — Изучение реакции пролина и пиперидиновой кислоты с β-ароилакриловыми кислотами	3—4—165
Хримян А. П., см. Гарибян О. А.	57
Макарян Г. М.	159
Чимаритян Дж. Г., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Акопян Т. С., Бейлерян Н. М. — Определение абсолютных значений констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей полимеризации акриламида методом импульсного лазерного излучения в диметилсульфоксиде	3—4—237
Шапошникова Г. Н., см. Аветисян А. А.	215
Яронец М., см. Стащук П.	14

AUTHORS AND PAPER INDEX

<i>Aghbalian S. G.</i> , see <i>Khachikyan R. J.</i>	165
<i>Mikaelian G. S.</i>	61, 66
<i>Alexanian M. S.</i> , <i>Karapetian H. A.</i> , <i>Struchkov Yu. T.</i> , <i>Topuzian V. O.</i> , <i>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	1-2-70
<i>Anakchian E. Ch.</i> , see <i>Manukyan H. G.</i>	126
<i>Apoyan N. H.</i> , see <i>Guevorglan G. A.</i>	209
<i>Arstamian Zh. M.</i> — Extraction-photometric Determination of Iron by Nile Blue "A" in Silicates and Nickel Alloys	1-2-28
<i>Aslanian N. M.</i> , see <i>Gasparian G. Ts.</i>	170
<i>Atashian S. M.</i> , see <i>Khachikyan R. J.</i>	165
<i>Mikaelian G. S.</i>	67
<i>Avetissian A. A.</i> , see <i>Mesropian E. G.</i>	32
<i>Avetissian A. A.</i> , <i>Tokmadjian G. G.</i> — To the Article "Biologically Active Derivatives of 2-buten- and 3-buten-4-olides"	3-4-219
<i>Avetissian A. A.</i> , <i>Tokmadjian G. G.</i> , <i>Shaposhnykova G. N.</i> , <i>Davtian A. B.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. A Study of the Analytical Properties of 2-Ethoxycarbonyl-3-pyridiniummethyl-4,4-di- methyl-2-buten-4-olide iodide	3-4-215
<i>Avetissian A. E.</i> , see <i>Sagtyan A. S.</i>	75
<i>Babayan A. T.</i> , see <i>Sahakian T. A.</i>	179
<i>Badianian Sh. H.</i> , see <i>Gharibian H. A.</i>	57
<i>Makarjian G. M.</i>	159
<i>Ballan A. A.</i> , see <i>Khachikyan R. J.</i>	165
<i>Belokon Yu. N.</i> , see <i>Sagyan A. S.</i>	75, 81
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Chshmaritian J. H.</i>	237
<i>Thovmassian M. R.</i>	115
<i>Chshmaritian J. H.</i> , <i>Nersessian K. A.</i> , <i>Safarian G. E.</i> , <i>Isakobian T. S.</i> , <i>Beylerian N. M.</i> — Determination of Absolute Rate Constants of Pro- pagation and Termination Reactions in Laser Induced Polymerization of Acrylamide in Dimethylsulfoxide Solutions	3-4-237
<i>Dambrovski A.</i> , see <i>Stasichouk P.</i>	14
<i>Davtian A. B.</i> , see <i>Avetissian A. A.</i>	215
<i>Djamharian S. M.</i> , see <i>Sagtyan A. S.</i>	75, 81
<i>Durgarian L. K.</i> , see <i>Guevorglan G. A.</i>	209
<i>Fedorova R. A.</i> , see <i>Khachatryan D. S.</i>	95
<i>Galbakian D. S.</i> , see <i>Sarkeizian V. A.</i>	144
<i>Galbakian D. S.</i> , <i>Mandallan R. A.</i> , <i>Malkhasian K. M.</i> , <i>Verdian A. A.</i> — Use of Dolomites in Thin-Layer Chromatography of Rare Elements	3-4-153
<i>Galbakian R. D.</i> , see <i>Stasichouk P.</i>	14
<i>Gasparian G. Ts.</i> , <i>Aslanian N. M.</i> , <i>Torgomian A. M.</i> , <i>Khachatryan R. H.</i> , <i>Infiklan M. H.</i> — The Synthesis of Phosphine Catalysts for Asymmetric Hydrogenation	3-4-120

<i>Geokchian N. O., Khachatryan H. G.</i> — Extraction-absorptiometric Determination of Gold (III) Microgram Amounts Using Basic Dye Thionin . . .	3-4-138
<i>Ghahramanian S. R., see Saglyan A. S.</i>	75
<i>Gharibian H. A., Khrlmian A. P., Badanian Sh. H.</i> — Dien-allenic Rearrangement of Adducts Enynic α -Carbinols Hydroalumination in Electrophilic Bromination	1-2-57
<i>Grigorian G. G., see Stastchouk P.</i>	14
<i>Thoumassian M. R.</i>	115
<i>Grigorian G. L., see Saglyan A. S.</i>	75, 81
<i>Grigorian G. O., see Grigorian K. G.</i>	173
<i>Grigorian K. G., Grigorian O. V., Grigorian G. O.</i> — Investigation of Interaction Process Between Dolomite and Calcium Hydroxide or Burnt Dolomite Under Hydrothermal Conditions	3-4-133
<i>Grigorian N. P., see Kuroyan R. H.</i>	198, 203
<i>Grigorian O. V., see Grigorian K. G.</i>	133
<i>Grigorian S. K., see Saglyan A. S.</i>	75, 81
<i>Guevorgian G. A., Petrossian L. M., Issakhanian A. U., Yengoyan A. P., Apoyan N. H., Melkonian Zk. S., Durgarian L. K., Hakobian A. Z., Mnjoyan H. L.</i> — Synthesis of 1,6-diaryl-2,5-bis(Dimethylaminomethyl)-hexane-1,6-diones and Biological Activity of Their Dihydrochlorides	3-4-209
<i>Guevorkian A. V., see Housepian R. M.</i>	90
<i>Gyalamirian L. A.</i> — Obtainment of Moulded Mixture on the Basis of Calcium Sulfate Semihydrate of α -modification in the Presence of Broken and Formed Perlite and Citric Acid	1-2-23
<i>Gyalnazarian A. Kh., see Sahakian T. A.</i>	179
<i>Hakobian A. Z., see Guevorgian G. A.</i>	209
<i>Hakobian T. S., see Chshmaritlan J. H.</i>	237
<i>Hovhannisian A. L., see Makarian G. M.</i>	159
<i>Hovhannisian A. Kh., see Paroniklan Ye. G.</i>	86
<i>Housepian E. B., see Manukian H. G.</i>	126
<i>Housepian R. M., Guevorkian A. V.</i> — Chromatographic Study of Chloromethane Sorption in Poly(chloroprene) and in Its Copolymers	1-2-90
<i>Injiklan M. H., see Gasparian G. Ts.</i>	170
<i>Issakhanian A. U., see Guevorgian G. A.</i>	209
<i>Karapetian H. A., see Alexanian M. S.</i>	70
<i>Khachatryan D. S., Fedorova R. A., Morltan N. M.</i> — An effective method of Halogen Exchange in Allylhalogenides	1-2-95
<i>Khachatryan H. G., see Geokchian N. O.</i>	138
<i>Khachatryan N. Gh., see Mikaelian G. S.</i>	61, 66
<i>Khachatryan R. H., see Gasparian G. Ts.</i>	170
<i>Khachikian R. J., see Mikaelian G. S.</i>	66
<i>Khachiklan R. J., Atashlan S. M., Ballian A. A., Aghballan S. G.</i> — Study of Reactions of Proline and Pilecollinic Acid with β -Acroylacrylic Acids	3-4-165
<i>Khrlmian A. P., see Gharibian H. A.</i>	57
<i>Makarian G. M.</i>	159
<i>Klnoyan F. S., see Mikaelian G. S.</i>	61, 66
<i>Sahakian T. A.</i>	179
<i>Kostanian K. A., see Manukian H. G.</i>	120, 126
<i>Kuroyan R. H.</i> — Natural and Synthetic 2-azaspiranes	3-4-186
<i>Kuroyan R. H., Grigorian N. P., Poghosian S. H.</i> — Synthesis and Some Properties of 7,7-dimethyl-2-oxo-4-cyano-1,8-dioxaspiro[4,5]decan-3-carboxylic Acid	3-4-198

<i>Kuroyan R. H., Pogossian S. H., Grigorian N. P., Vassilian S. S.</i> — Synthesis and Some Properties of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]-decane-4-Carboxylic Acid	3-4-203
<i>Makarian G. M., Hovhannessian A. L., Khrlmian A. P., Mlaeorg U. Yu., Badanian Sh. H.</i> — Synthesis of the Pheromones of Silkworm Moth and Forest Tent Caterpillar Using Wittig Trans. Olefination with 3-Tri-methylsilyl-2-Propynyliden Phosphorane	3-4-159
<i>Malkhasian K. M.</i> , see <i>Gathakian D. S.</i>	153
<i>Mandallan R. A.</i> , see <i>Gathakian D. S.</i>	153
<i>Mantashian A. A., Martirosian V. A., Zaprossian A. V., Mantashian K. A.</i> — Transformation of Chalkopyrite under the Influence of Chlorine + Methane Mixture	1-2-8
<i>Mantashian K. A.</i> , see <i>Mantashian A. A.</i>	8
<i>Manukian H. G., Martirosian G. G., Houseplun E. B., Anakchian E. Ch., Mikaellian A. H., Stepanian E. S., Kostanian K. A.</i> — Modification of Diatomites from Tsovinar Deposit	3-4-120
<i>Manukian H. G., Martirosian G. G., Kostanian K. A., Stepanian E. S., Mikaellian A. H.</i> — Obtaining of Filtration and Adsorption Powder from Diatomites of Jradzor Deposit	3-4-126
<i>Martirosian G. G.</i> , see <i>Manukian H. G.</i>	120, 126
<i>Martirosian V. A.</i> , see <i>Mantashian A. A.</i>	8
<i>Matnishian H. A.</i> — Synthesis of New Functional Polymers from Stereoregular Polyacetylene	1-2-97
<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 Obtaining of tri(3-chloro-2-butenyl)amine	1-2-19
<i>Melkonian Zh. S.</i> , see <i>Guevorgian G. A.</i>	209
<i>Mesrobian E. G., Avetissian A. A.</i> — Chemistry of 4-Butenolides	1-2-32
<i>Mlaeorg U. Yu.</i> , see <i>Makarian G. M.</i>	159
<i>Mikaellian A. H.</i> , see <i>Manukian H. G.</i>	120, 126
<i>Mikaellian G. S., Khachikian R. D., Khachatryan N. Gh., Kinoyan F. S., Aghbalian S. G.</i> — Regularities of Reactions of β -, φ - and N-Substituted Aminoacids with Bromine in Acetic Acid	1-2-66
<i>Mikaellian 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	1-2-61
<i>Mnatsakanian R. A.</i> , see <i>Mussoyan L. M.</i>	3
<i>Mnjoyan H. L.</i> , see <i>Guevorgian G. A.</i>	209
<i>Morlian N. M.</i> , see <i>Khachatryan D. S.</i>	95
<i>Massoyan L. M., Mnatsakanian R. A.</i> — The Surface Basicity of Dimerization Catalysts obtained during Methane Catalytic Oxidation	1-2-3
<i>Nersessian K. A.</i> , see <i>Chshmaritian J. H.</i>	237
<i>Nessunts N. S.</i> , see <i>Alexanian M. S.</i>	70
<i>Noravian A. S.</i> , see <i>Paroniklan Ye. G.</i>	86
<i>Panosian H. A.</i> , see <i>Sahakian T. A.</i>	179
<i>Paroniklan R. G.</i> , see <i>Paroniklan Ye. G.</i>	86
<i>Paroniklan Ye. G., Hovhannissian A. Kh., Noravian A. S., Paroniklan R. G.</i> — Synthesis and Anticonvulsant Activity of 3-phenacyloxypyran-1,3,4-c/pyridines Derivatives	1-2-86
<i>Pashayan As. A.</i> — The term "chemistry" in the Armenian bibliography	3-4-241
<i>Petrosian L. M.</i> , see <i>Guevorgian G. A.</i>	209
<i>Poghosian S. H.</i> , see <i>Kuroyan R. H.</i>	188, 203
<i>Safarian G. E.</i> , see <i>Chshmaritian J. H.</i>	237

<i>Sagiyani 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 L- α -amino Acids via a chiral Ni (II) Complex of Dehydroalanine	1-2-75
<i>Sagiyani A. S., Djamharian S. M., Grigorian G. L., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Asymmetric Synthesis of L- β -p-nitrophenylalanine via Ni (II) Complex of Schiff Base of Glycine	1-2-81
<i>Sahakian T. A., Gyulnazarian A. Kh., Ktnoyan F. S., Panossian H. A., Babayan T. A.</i> — Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXX. The Synthesis of the 3,4,5-Tribromo- and 4,5-dibromo Derivatives of the 1,2,5,6-Tetrahydropyridinium	3-4-189
<i>Sarkeziian V. A., Zournachian M. E., Galbaktian D. S.</i> — The Investigation of the Influence of Diatomite Chemical Modification on its Sorption Properties by Thin-Layer Chromatography Method	3-4-144
<i>Shaposhnykova G. N., see Avetissian A. A.</i>	215
<i>Singrian F. Kh., see Matsoyan G. P.</i>	19
<i>Statchouk P., Dambrowski A., Galbaktian 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 n-octane Vapors	1-2-14
<i>Stepanian E. S., see Manukian H. G.</i>	120, 126
<i>Struckhev Yu. T., see Alexanian M. S.</i>	70
<i>Tahmazian K. Ts., see Matsoyan G. P.</i>	19
<i>Thoumassian M. R., Grigorian G. G., Beylerian N. M.</i> — Study of the Action of Low Doses of X-rays on the Catalytic Activity of MoO_3/SiO_2 Catalysts	3-4-115
<i>Tokmajian G. G., see Avetissian A. A.</i>	215, 219
<i>Topuzian V. O., see Alexanian M. S.</i>	70
<i>Torgomian A. M., see Gasparian G. Ts.</i>	170
<i>Vassilian S. S., see Kurayan R. H.</i>	209
<i>Verdian A. A. see Galbaktian D. S.</i>	153
<i>Yaronets M., see Statchouk P.</i>	14
<i>Yengoyan A. P., see Guevorglan G. A.</i>	209
<i>Zaprossian A. V., see Mantashian A. A.</i>	8
<i>Zournachian M. E., see Sarkeziian V. A.</i>	144