

Издается с 1947 г.

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

Կ Ե Ր Ա Չ Դ Ր Ա Ն Կ Ա Ն Կ Կ Ա Լ Ե Չ Ի Ո

Հ. Գ. Բարսյան, Ե. Հ. Բաղասյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Կովալյան,
Բ. Հ. ՌԵԲԻՅԱՆ (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Յ. Զախարյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մուսրանի (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Է. Ս. Կորափյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. խմբագր.),
Ի. Ս. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագր.)

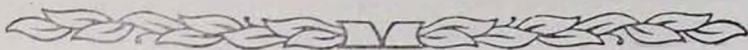
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аюбян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Бадянян, Н. А. Варданян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Гривовян, В. В. Давлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантошян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нозавян, С. С. Сапкян
(ответ. секретарь), А. Г. Хаматрян

Редакция выражает глубокую признательность
АВETИСЯН А. А. и ТОРОСЯНУ Г. О.
за активное содействие в издании номера.

⊗ Издательство НАН Республики Армения

Армянский химический журнал, 1994



Մայիսի 5-ին լրացավ Ա.ՐԱ.ՔՍԻ ԲԱԲԱՅԱՆԻ ծննդյան 88-ամյակը:

Նա այնքան մեզ հետ չէ, դադարել է բարսխել գիտության մեծ մշակի սիրտը: 93-ի ցուտաշունչ ձմեռը խլեց Արաքսի հարալանի կյանքը, առաջին և դեռևս միակ կին ակադեմիկոսի, որն իր կյանքը նվիրել էր հայրենիքին, ժողովրդին և, ինչորև, քիմիային:

Ա. Բաբայանը 1928-ին ավարտել է Երևանի պետական համալսարանի գյուղատնտեսական ֆակուլտետը, իսկ հատուկ քիմիական կրթություն ստանալու համար՝ 1937-ին Երևանի պոլիտեխնիկական ինստիտուտի քիմիական ֆակուլտետը: Թեկնածուական և դոկտորական դիսերտացիաները պաշտպանել է համասրատախանաբար 1937 և 1945 թթ.: 1956-ին ընտրվել է Հայաստանի գիտությունների ակադեմիայի թղթակից, և 1966-ին՝ իսկական անդամ: Ստեղծյան օրվանից ղեկավարել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտի ամֆոնոխացությունների լաբորատորիան: Երկար տարիներ ղեկավարել է Երևանի անասնաբուժական-անասնաբուժական ինստիտուտի օրգանական քիմիայի ամբիոնը, դասավանդել է բժշկական, պոլիտեխնիկական ինստիտուտներում, Երևանի պետական համալսարանում:

Քիմիան Ա. Բաբայանի տարերքն էր: Դեռ ուսանող տարիներին աշխատում էր համալսարանի և Հողծոլկոմատի միացյալ լաբորատորիայում: Երկրորդ կուրսից պատրաստում էր Ոսուցչի՝ Ստեփան Ղամբարյանի ցուցադրական փորձերը: Ոսուցիչ, որը համարվում է Հայաստանում ժամանակակից քիմիայի հիմնադիրներից մեկը: Ա. Բաբայանը հավատարիմ մնաց Ոսուցչին, Առյմիակ 37-ին, երբ «ժողովրդի թշնամին» ջնջվել էր իր շատ գործընկերների և աշակերտների թլեղությունից: Բազմիցս դիմեց բարձր առջանների ոսուցչի փրկության համար: Եվ Ղամբարյանը ետ վերադարձավ դժոխքից:

Ա. Բաբայանի հիմնական ուսումնասիրությունները նվիրված են ամինների և ամֆոնոխացությունների քիմիային: Պետք է նշել, որ նրա առաջին աշխատանքները նվիրված են եղել ացետիլլենային գլիկոլների քիմիային և հայտնի են գրականության մեջ որպես «Բաբայան—Տալոբսկոյ» ռեակցիա:

1953-ին հայտնաբերեց չորրորդային ամոնիումային աղերով կատալիզվող պլիլիման ռեակցիան, որը մեկ-երկու տասնամյակ հետո գրականության մեջ մտավ «միջֆազ կատալիզ» անվանումով: Հետաքրքիրն այն է, որ Բաբայանի ծառայությունը միջֆազ կատալիզի բնագավառում ավելի լայն է գնահատվում արուսաստանյան գիտնականների և հետազոտողների կողմից: Ցավոք, հետազոտությունները այդ բնագավառում դադարեցվեցին

50-ականների վերջին և վերակավեցին միայն 1977 թվից: Պատճառներից մեկը իր սիրելի «վերախմբավորման-ձեռքման» ռեակցիայի հայտնաբերումն էր, որին նվիրվեց ամբողջ էությունս: Սկսվեց գիտնականի ամենարգասաւրբեր ժամանակը: Պաշտպանվում էին թեկնածուականներ, դոկտորականներ, արտադրությունը ներդրում էր նրա հայտնագործությունները: Կուսակցությունը և կառավարությունը բարձր էին գնահատում ձեռքբերումները: Կոշումներ, պարգևներ, աստիճաններ, դեպուտատություն, հանդիպումներ, ելույթներ, շնորհակալութուններ: Ա. Բաբայանը այրվում էր, հըրդեհեւելով շրջապատին: Այդ պահին նոր հայտնագործում՝ կատալիտիկ հիմքով և թերմիկ ներմուկելույար ցիկլման ռեակցիա: Արդեն 60-ն անց էր, բայց աշխատում էր երիտասարդի ավյունով: Ամիւնների և ամիւնաւիացությունների բնագավաւտի ծաղկեպսակը դարձաւ մենագրությունը:

Անգնահատելի է Ա. Բաբայանի ծառայությունը հանրապետության գիտության և արտադրության կադրերի պատրաստման գործում: Դեկավարել է 50-ից ավելի թեկնածուական և վեց դոկտորական դիսերտացիաներ: Հազարավոր ուսանողներ են լսել նրա բովանդակաւից դասախոսությունները:

Հետաքրքիր մարդ էր Ա. Բաբայանը՝ մեծ աշխատասիրություն, հանրագիտական գիտելիքներ, փայլուն հիշողության տեր: Նրան բնորոշ էին բժախնդրությունը և մանրամասնությունը ամենում, լինէր դա գիտական, թե ուսանողական փորձ, դասախոսություն, թե պլենար զնկույց գիտածողւյում: Իսկ ինչ մանրակրկիտ էր քննարկում խմբագրություն ուղարկվող ցանկացած հոդւած, նույնիսկ տեսողությունը իսպաւտ կորցրած, երբ նրա համար համբերատար կարողում էին հոդւածները, իսկ ինքը մտովին նկարում էր իրեն այդքան սիրելի ֆորմուլաները: Աշակերտներին դաստիարակում էր ինքնուրույն մտածելու ունակությամբ, սխշտ հաշւի էր նստում ուրիշների հիմնավորած մտքերի հետ:

Կյանքը չէր սպանել նրա կանացիությունը, գիտության տատակոտ ճամփին ունեցել էր 3 զաւակ: Աշխատել է և բազմանգամ ընտանիք պահել:

Ա. Բաբայանը ոգևորված էր 88-ով: Ելույթ էր ունենում Ազատության հրապարակում, կոչ էր անում փրկել Արցախը: «Մանուկը պիտի իր մոր գրկում լինի»—եզրափակեց իր ելույթը: Կոբցրած տեսողությունը և, մասամբ, լսողությունը, ողջ օրը գամված փոքրիկ ռադիոընդունիչին, հետեւում էր Հայոց խորհրդարանի աշխատանքին:

Հին, լավ ժամանակներում կար հիանալի սովորույթ անցկացնել այս կամ այն գիտնականին նվիրված ընթերցումներ: Ա. Բաբայանը կազմակերպում էր «Դամբարչանական ընթերցումներ»՝ հրավիրելով շատ և շատ գիտնականների: Հավանաբար այսուհետև կկազմակերպվեն «Բաբայանական...», դեռ շատ բան կա խոսելու և քննարկելու, չէ՞ որ մեծ ժառանգություն է թողել:



АЛКИЛИРОВАНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА И ЕГО АЛКОГОЛЯТА В УСЛОВИЯХ МФК

Г. О. ТОРОСЯН, С. А. АРУТЮНЯН, А. М. ГАЛОЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Ереванский университет «Гракья Ачарян»

Поступило 29 IV 1994

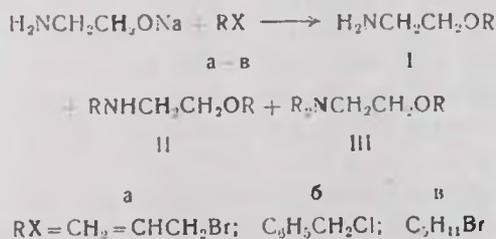
Направление межфазнокаталитического алкилирования алкоголята моноэтанол-амина в системе твердая фаза-жидкость зависит от структуры катализатора и типа алкилгалогенида. В МФК системе жидкость-жидкость структура катализатора влияет только на выходы продуктов алкилирования.

Табл. 3, библиограф. ссылок 12.

Одним из путей синтеза алкилпроизводных моноэтанол-амина является его алкилирование алкилгалогенидами [1—6]. Селективному алкилированию моноэтанол-амина посвящено мало работ. Изучено конкурентное N- и O-алкилирование моноэтанол-амина в присутствии сильных оснований—гидридов щелочных металлов [7]. В присутствии гидрида натрия реакция протекает в основном с образованием O-алкилированных продуктов. При использовании гидридов лития и кальция получают исключительно N-метилированные продукты [7]. Исследовано алкилирование моноэтанол-амина и его алкогольата в условиях МФК [8, 9]. Установлено, что каталитические условия обеспечивают избирательность алкилирования.

Ранее было показано, что в зависимости от типа катализатора бензилирование тиоцианат-аниона в условиях МФК идет региоселективно с образованием бензилтио- или бензилзотиоцианатов [10, 11]. Было интересно распространить найденную зависимость на алкогольат моноэтанол-амина, обладающий двумя нуклеофильными центрами—азотным и кислородным [9]. В качестве галогенидов использовались аллилбромид, бензилхлорид и амилбромид.

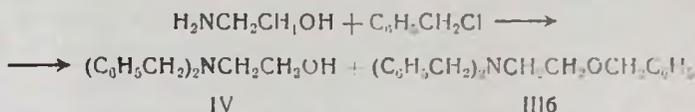
Как показал эксперимент, четвертичные аммониевые соли с тремя метильными группами у азота ведут реакцию в основном в сторону образования продуктов N,O-(II) и N,N,O-алкилирования (III). С тетрафенилфосфонийхлоридом преобладает продукт O-алкилирования (I) (табл. 1).



По-видимому, во всех случаях первоначально образуется аминоэфир, переходящий далее с разной скоростью в продукты II и III. По всей вероятности, большой и «мягкий» катализатор — $(C_6H_5)_3P^+Cl^-$ [10, 11] в большей степени координируется с «мягким» азотным концом аниона моноэтаноламина, защищая от атаки нуклеофила азот. В результате образуется аминоэфир который далее частично подвергается N-алкилированию. Необходимо отметить, что аминоэфиры (IIIa, б) не являются продуктами внутримолекулярного O-алкилирования первоначально образующихся солей триаллил- и трибензил-2-оксэтиламиния. Как было показано ранее [12] и дополнительно установлено в настоящей работе, вышеотмеченные соли аммония в применяемых условиях не подвергаются внутримолекулярному O-алкилированию.

С целью уменьшения количества воды в реакционной системе была применена обезвоженная порошкообразная щелочь — KOH [9].

Изучено также бензилирование моноэтаноламина в двухфазной каталитической системе (ДФКС) жидкость—жидкость. Как следовало ожидать [10], в этом случае применение катализатора влияет только на общий выход продуктов алкилирования (табл. 2). Образуется продукт N,N-диалкилирования с небольшим количеством продукта N,N,O-триалкилирования.



Таким образом, условия МФК в системе жидкость—жидкость позволяют провести более или менее региоселективное алкилирование аминоэтанола.

Экспериментальная часть

Хроматографирование проводили на хроматографе марки «ЛХМ-8МД» с детектором теплопроводности; колонки из нержавеющей стали размером 2 м × 3 мм, наполнителя—7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-НМДС (0,26—0,36 мм), 15% карбовакс 20 М на хроматоне ДМЦС (0,400—0,630 мм); газ-носитель-гелий (скорость 30—60 мл/мин); температура колонок 40—240°. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20». Спектры ПМР сняты на приборах «Perkin Elmer-12В» и «Tesla-467» с рабочими частотами 60 МГц, химические сдвиги приведены в м. д. (шкала б) относительно внутреннего стандарта ТМС или ГМДС, а КССВ—в Гц. Масс спектры сняты на приборе «МХ-132 Р» с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник при температуре ионизационной камеры 60° и ионизирующей энергии 65 эВ.

Алкилирование алкоколята моноэтаноламина алкилгалогенидами в ДФКС твердая фаза-жидкость. Алкоколят моноэтаноламина получали добавлением металлического натрия к моноэтаноламину, взятому в

избытке (мольное соотношение натрия: моноэтаноламин—1:4—5), избыток моноэтаноламина перегоняли под вакуумом, получали твердый светло-желтый алкогольат.

Таблица 1

Алкилирование алкоголята моноэтаноламина алкилгалогенидами в системе твердая фаза—жидкость время 3 ч, t 65° (катализатор 10 мол. %, алкогольат : алкилгалогенид 1 : 0,64)

Катализатор	Алкилгалогенид	Аминоэфир, выход, %			Литература
		I	II	III	
Без катализатора	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	29,1	14,1	40,9	[8]
ТЭБАХ	.	41,8	12,0	36,0	[8]
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Br}^-$.	28,3	22,4	41,4	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\overset{+}{\text{P}}\text{Cl}^-$.	59,5	17,5	16,8	—
$(\text{CH}_3)_4\overset{+}{\text{N}}\text{Cl}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	12,2	13,5	41,6	—
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Br}^-$.	17,0	15,4	44,7	—
ТЭБАХ	.	38,3	14,2	29,0	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\overset{+}{\text{P}}\text{Cl}^-$.	58,0	7,6	15,9	—
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Br}^-$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	44,3	40,1	—	—
ТЭБАХ	.	56,1	32,6	—	[8]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\overset{+}{\text{P}}\text{Cl}^-$.	71,0	18,5	—	—

Таблица 2

Алкилирование моноэтаноламина бензилхлоридом в 10 н водном растворе гидроксида калия в присутствии катализаторов межфазного переноса, время 3 ч, t 85—90° соотношение моноэтаноламин : бензилхлорид : щелочь, 1 : 1 : 1

Катализатор	Выход, %		Литература
	IV	III	
Без катализатора	38,1	следы	—
$(\text{CH}_3)_4\overset{+}{\text{N}}\text{Cl}^-$	38,5	следы	—
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Br}^-$	4,1	следы	—
ТЭБАХ	41,2	2,3	—
ТБАБ	42,0	2,7	[8]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\overset{+}{\text{P}}\text{Cl}^-$	52,0	1,4	—

Алкилпроизводные аминоэтанола

Алкилпроизводные аминоэтанола	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, в. см ⁻¹	ПМР спектр, δ, м. д.
1	2	3	4	5	6
$(CH_2=CHCH_2)_2NCH_2CH_2OH$	76—78/10	1,4553	0,903	920, 990, 1635, 3020, 3085 (CH=CH ₂), 3400— 3500 (OH)	2,52 τ (2H, NCH ₂ CH ₂ O), 3,04 д (4H 2NCH ₂ CH=CH), 3,53 τ (2H, OCH ₂ CH ₂), 3,87 с (1H, OH), 4,94—5,37 м (4H, 2CH ₂ =CH), 5,57—6,23 м (2H, 2CH=CH ₂)
$(CH_2=CHCCl_2)_2NCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$	110—112/25	1,4619	—	920, 1640, 3080 (CH=CH ₂), 1110 (C—O—C)	2,65 τ (2H, NCH ₂ CH ₂ O, J=5,3 Гц), 3,16 д (4H, NCH ₂ CH=CH ₂ , J=6,0 Гц), 3,51 τ (2H, OCH ₂ CH ₂), 3,98 д τ. (2H, OCH ₂ CH=, J=5,3 и 1,0 Гц), 5,0—5,5 м (6H, 3CH=CH ₂), 5,7— 6,5 м (3H, 3CH=CH ₂)
$CH_2=CHCH_2NCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$	101—103/25	1,4602	0,693	920, 990, 1645 (CH=CH ₂), 1120 (C—O—C)	2,61 τ (2H, NCH ₂ CH ₂ O), 3,14 д (2H, NCH ₂ CH=CH ₂), 3,51 τ (2H, OCH ₂ CH ₂), 3,95 д τ. (2H, OCH ₂ CH=), 4,9—6,1 м (6H, 2CH=CH ₂)
$H_2NCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$	92—95/30	1,4113	—	925, 990, 1640 (CH=CH ₂), 1100 (C—O—C)	1,33 ш (2H, NH ₂), 2,56 τ (2H, NCH ₂ CH ₂), 3,63 д (4H, CH ₂ OCH ₂), 4,9—5,95 м (3H, CH=CH ₂)
$(C_6H_5CH_2)_2NCH_2CH_2OH$	180—182/4	1,5433	—	690, 760, 1600, 325, 3075 (C ₆ H ₅), 3400—3500 (OH)	2,53 τ (2H, NCH ₂ CH ₂), 3,42 τ (2H, CH ₂ CH ₂ OH), 4,72 с (4H, 2CH ₂ C ₆ H ₅), 7,20 ш (10H, 2C ₆ H ₅)

1	2	3	4	5	6
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	151—153/10	1,556	—	—	2,53 т (2H, CH_2CH_2-), 3,40 г (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,50 с (2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4,76 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,25 ш (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	193—194/6	1,5712	—	—	2,61 т (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,40 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,51 с (2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4,75 с (4H, $2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,22—7,31 ш (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	125—126/15	1,5232	—	1060—1120 (C—O—C), 690, 760, 1590, 3120, 3070 (C_6H_5)	1,25 с (2H, NH_2), 2,79 т (2H, NCH_2CH_2), $J=5,7$ Гц), 3,39 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,48 с (2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,30 ш (5H, C_6H_5)
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{11}$	155—158/50	1,4378	—	—	0,85 м (6H, $3\text{C}_6\text{H}_{11}$), 1,28—1,41 ш (12H, 3CH_2 , 3CH_2), 2,84 м (4H, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 3,5—3,71 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{11}$	120—125/50	1,4320	0,8227	—	0,83 (3H, CH_3), 1,28—1,35 м (6H, 3CH_2 , 2H, NH_2), 2,81 т (2H, NCH_2CH_2), 3,1—3,7 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$)

Гидроксид калия нагревали до 400—440°, выдерживали при этой температуре примерно 1 ч, затем в течение 2—3 мин охлаждали и затвердевший расплав быстро мололи в мелкий порошок. Обезвоженный порошок хранили в эксикаторе под вакуумом.

Смесь алкоголята моноэтанолamina, обезвоженного гидроксида калия и катализатора в бензоле или толуоле помещали в колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой. При нагревании до 60—65° и перемешивании по каплям добавляли алкилгалогенид. Мольное соотношение моноэтанолamin: алкилгалогенид: обезвоженный гидроксид калия: катализатор—1:0,64—0,66:0,25:0,61—0,66. Нагревание и перемешивание продолжали 3 ч. Реакционную смесь охлаждали, фильтровали, фильтрат промывали водой и сушили над MgSO₄. После отгонки растворителя реакционную смесь анализировали методом спектроскопии ПМР. Перегонкой под вакуумом выделяли продукты реакции. Результаты приведены в табл. 1, 3.

Алкилирование моноэтанолamina бензилхлоридом в ДФКС жидкость—жидкость: Смесь моноэтанолamina, водного раствора гидроксида калия, катализатора фазового переноса (10%) интенсивно перемешивали и по каплям прибавляли бензилхлорид (моноэтанолamin: бензилхлорид: гидроксид калия—1:1:1). Реакцию проводили при 85—90° в течение 3 ч. Смесь охлаждали, трижды экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили над MgSO₄. После отгонки хлороформа реакционную смесь анализировали методом спектроскопии ПМР. Перегонкой под вакуумом выделяли продукты реакции. Результаты приведены в табл. 2, 3.

ՄՈՆՈԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԼԿՈՀՈՒՍՏԻ ԱԼԿԻՆՈՒՄԸ ՄԻՋԻՍՁԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Մ. ԳԱԼՈՅԱՆ Ե Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵԹՅԱՆ

Մոնոէթանոլամինի և նրա ալկոհոլատի, ամինի դիսոցված ձևի, ալկիլման ուղղությունը միջֆազային կատալիզի պայմաններում կախված է կատալիզատորի տիպից և ալկիլհալոգենիդից: Միջֆազային հեղուկ-հեղուկ սիստեմում կատալիզատորը նպաստում է միայն ընդհանուր ելքի մեծացմանը:

ALKYLATION OF MONOETHANOLAMINE AND HIS ALCOHOLATE UNDER PTC CONDITIONS

G. H. TOROSSIAN, S. A. HAROUTCIAN, A. M. GALOYAN
and A. Kh. NAZARETIAN

Conversions of alcoholate monoethanolamine alkylhalide in solid/liquid PTC conditions at 65°C give different mixture of aminoethers depending on catalysts and alkylhalide type. Liquid/liquid PTC at 90°C yields N,N-dibenzylaminoethanol exclusively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Бабаян А. Т., Мартirosян Г. Т., Вартанян Н. Г., Инджикян М. Г.*—ЖОХ. 1960, т. 30, вып. 7, с. 2263.
2. *Азизов А. М., Мовсумзаде Э. М., Алекперов Н. М., Султанзаде Н. М., Бабаев Н. М.*—Аз. хим. ж., 1985, № 6, с. 61.
3. *Мамедов Ш., Арабов А. К., Хыдыров Д. Н.*—ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 10, с. 3217.
4. *Мамедов Ш., Гаджиев Ф. Р., Хыдыров Д. Н.*—ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 12, с. 3912.
5. Пат. № 4588843 (1987), США *Mallett E. M.* — РЖХим 6Н6 П
6. *Hayashi Y., Shiota F., Shimizu T., Nuyana Y., Teramata* — *J. Am. Oil Chem Soc., Surfactants and Detergents*. 1985, v. 62, № 3, p. 155
7. *Kashima S., Harada K., Omote Y.* — *Can. J. Chem.*, 1935, v. 63, p. 288.
8. *Назаретян А. Х., Торосян Г. О., Карапетян Л. П., Вартанян Н. Г., Бабаян А. Т.*—Тезисы докладов XI межвузовской конференции молодых ученых (март 1985), изд. ЛГУ, 1987, ч. 2, с. 135.
Рукопись депонирована в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 12 января, 1987 г., № 32—XII 87 деп.
9. *Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Маилян Н. Ш., Бабаян А. Т.*—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 661.
10. *Dehtlow E. V., Torossian G. H.* — *Z. Naturforsch.* 1990, Bd. 456, s. 1091.
11. *Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Тагмазян К. Ц.*—ЖОрХ, 1992, т. 28, вып. 10, с. 2103.
12. *Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Пашаян А. А., Бабаян А. Т.*—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 227.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 11—15 (1994 г.)

УДК 547.393

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXV. АКРИЛАМИД В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. А. АКОПЯН, А. М. ГАЛОЯН и Г. О. ТОРОСЯН

Институт органической химии Республики Армения, Ереван

Поступило 20 IX 1989

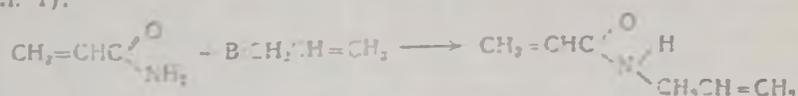
Установлено, что акриламид можно алкилировать в двухфазной каталитической системе. Наряду с продуктом N-алкилирования в системе жидкость-жидкость имеет место образование акрилата. Продукт N-алкилирования акриламида можно получить и в каталитической системе твердая фаза-жидкость с применением краун-эфира.

Табл. 3, библиографические ссылки 7.

Для N-алкилирования амидов в последнее время применены метод межфазного катализа (МФК) и суперосновная среда [1, 2]. Так, показано, что ацетамид подвергается N-алкилированию в присутствии порошкообразного едкого кали в системе твердая фаза-жидкость и в суперосновной среде [1]. В аналогичных условиях алкилируется и амид фенилуксусной кислоты [2].

В продолжение этих исследований изучено алкилирование акриламида, N-алкилпроизводные которого применяются для получения полимеров специального назначения [3].

Показано, что в двухфазной каталитической системе (ДФКС) твердая фаза-жидкость акриламид (АА) алкилируется бромистым аллилом (БА) с 11,5—34,6% выходом, приводя к образованию только моноалкилированного продукта. В качестве катализаторов применялись триэтилбензиламмониймюрия (ТЭБАХ) и дибензо-18-краун-6 (КЭ) (табл. 1).



В ходе реакции, даже в присутствии ингибитора (гидрохинона), наблюдается образование полимера. Известно, что в присутствии щелочи акриламид легко полимеризуется, причем полимеризационная активность N-замещенных производных акриламида меньше, чем у акриламида [4].

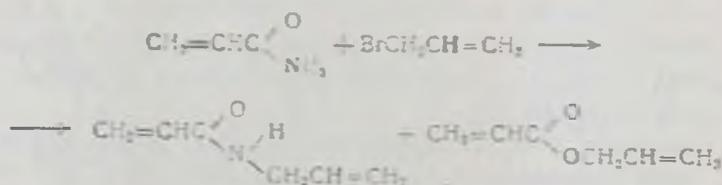
Таблица 1
Алкилирование катионами бромистым аллилом в ДФКС твердая фаза-жидкость порошок КОН в толуоле, время 1 ч

Мольно-стопное отношение АА:БА:КОН катализатор	Катализатор	Т-ра реакции, °С	Выход N-алкилированного акриламида, %
1:1,2:1	—	45—50	6,5
1:1,2:1:0,1	ТЭБАХ	50—52	11,5
1:1,2:1:0,1	.	45—50	29,4
1:1,2:0:0,1	.	45—50	35,6
1:1,2:1:0,1	КЭ	50—52	21,0
1:1,2:1:0,1	.	45—50	31,7

Приведенные данные показывают, что в ДФКС твердая фаза-жидкость КЭ эффективнее ТЭБАХ, а увеличение температуры реакции приводит к повышению выхода алкилированного продукта.

Изучена также возможность алкилирования акриламида в ДФКС жидкость—жидкость. Известно, что акриламид в этих условиях быстро гидролизует [1].

Оказалось, что акриламид в ДФКС жидкость—жидкость подвергается N-алкилированию, образуя только моноалкилированный продукт, даже при двукратном количестве щелочи. В ходе реакции образуется также сложный эфир (продукт гидролиза и его дальнейшего алкилирования).



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в CDCl_3 на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены относительно ТМС (внутренний стандарт). ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», образцы были диспергированы в вазелиновом масле. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол: этанол: уксусная кислота: вода в соотношении 10:7:3:1, проявление—парами йода.

Алкилирование акриламида аллилбромидом в ДФКС твердая фаза—жидкость. Смесь 3,55 г (0,05 моля) акриламида, 2,8 г (0,1 моля) порошка едкого кали, 1,14 г (0,005 моля) ТЭБАХ и 10 мл толуола помещали в колбу с обратным холодильником и капельной воронкой. При интенсивном перемешивании добавляли равномерно по каплям 7,26 г (0,06 моля) аллилбромида. Температуру реакционной смеси поддерживали 20—22°, продолжительность реакции 3 ч. Реакционную смесь промывали 20—30 мл воды и трижды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили над сульфатом магния. Продукт алкилирования выделяли перегонкой под вакуумом. Получили 0,65 г (11,5%) N-аллилакриламида, т. кип. 128—133°/15 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4876 [5]. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 920, 980, 1620, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1650, 3420, (CONHR). Спектр ПМР, $\sigma, \text{м. д.}$: 3,75 тт (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,75—5,2 м (2H, $\text{C}_1\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,3—5,5 м (2H, $\text{CH}_2=\text{CHCO}$), 5,7—6,3 м (2H, $\text{C}_1\text{H}=\text{CH}_2$, $\text{COCH}=\text{CH}_2$), 7,7 м (1H, NH):

Аналогично предыдущему из 3,66 г (0,05 моля) акриламида, 2,8 г (0,05 моля) порошка едкого кали, 7,26 г (0,06 моля) аллилбромида и (0,005 моля) дибензо-18-крауна-6 в 10 мл толуола при 20—22° получено 1,18 г (21,3%) N-аллилакриламида, т. кип. 130—133°/15 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4877.

Алкилирование акриламида в ДФКС жидкость—жидкость. Смесь 3,55 г (0,05 моля) акриламида, 7,26 г (0,06 моля) аллилбромида, 1,14 г (0,005 моля) ТЭБАХ помещали в колбу с обратным холодильником и капельной воронкой. При интенсивном перемешивании добавляли равномерно по каплям 18,6 г 30% водного раствора гидроксида калия (0,1 моля), поддерживая температуру реакционной смеси 55—60° (20—22°). Продолжительность реакции 1,5—3 ч. Реакционную смесь трижды экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили над сульфатом магния. После вакуумной перегонки получили 0,97 г (17,4%) N-аллилакриламида и 0,35 г (6,3%) аллилакрилата, т. кип. 40—43°/20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4322 [4].

Алкилирование акриламида бензилхлоридом (табл. 3, оп. 9). Аналогично предыдущему из 3,55 г (0,05 моля) акриламида, 7,59 г (0,06 моля) хлористого бензила, 1,14 г (0,005 моля) ТЭБАХ и 11,72 г 50% водного раствора гидроксида калия (0,1 моля) в присутствии ингибитора получены 3,9 г (43%) N-бензилакриламида, т. пл. 70—73° [6], дибензиловый эфир с т. кип. 157—160°/15 мм рт. ст. (30%) [7]. ИК

спектр, cm^{-1} : 920, 980, 1630 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1500, 1570, 1600 (C_6H_5), 1670; 3300. (CONHR). Спектр ПМР, σ , м. д.: 3,9 м (2H, C_6H_5), 5,6—5,9 м (2H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,0—6,3 м (1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6,8 м (δH ; C_6H_5); 7;1 (1H, NH).

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳՆԲԸ ԱԼԻԻԼՄԱՆ ՌԵՍԿՏԻԱՆԵՐՈՒՄ

XXXV. АCRYLAMIDE IN ALKYLATION UNDER PHASE

2. 2. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԳԱԼՈՅԱՆ Լ Գ. Հ. ԲՈՐՈՍՅԱՆ

Հաստատված է, որ ալրիլամիդը կարելի է ալիլացնել երկֆազ կատալիտիկ համակարգում: Հեղուկ-հեղուկ համակարգում N-ալիլացված արդասիրի կոդքին տեղի ունի ալրիլատի դոյացումը: N-ալիլացված արդասիրի կարելի է նաև ստանալ պինդ ֆազ-հեղուկ կատալիտիկ համակարգում կրաուն-էֆիրի կիրառմամբ:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXXV. ACRYLAMIDE IN ALKYLATION UNDER PHASE TRANSFER CATALYSIS CONDITIONS

H. H. HAKOPIAN, A. M. GALOYAN and G. H. TOROSSIAN

It has been established, that when acrylamide is alkylated in liquid-liquid two-phase catalytic system both products of N-alkylation and acrylate. Using crown-ethers an being formed the product of N-alkylation of acrylamide has been isolated in „solid-liquid“ catalytic system too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Тагмазян Н. К., Бабалян А. Т.—ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 508.
2. Торосян Г. О., Григор С. А., Гекчян Г. Г., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 740.
3. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышленков В. А.—Электрохимические полимерные покрытия, М., Химия, 1982, с. 89.
4. Энциклопедия полимеров, М., Советская энциклопедия, т. 1, с. 36.
5. Мацолян С. Г., Погосян Г. М.—Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, с. 178.
6. Chester P. L., Christenson R. M.—J. Org. Chem., 1950, v. 25, p. 25.
7. Справочник химика-1965, т. 2, с. 484.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛА И АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. О. ТОРОСЯН, С. А. АРУТЮНЯН, С. Л. ПАРАВЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Ереванский университет «Граня Ачарян»

Поступило 29 IV 1994

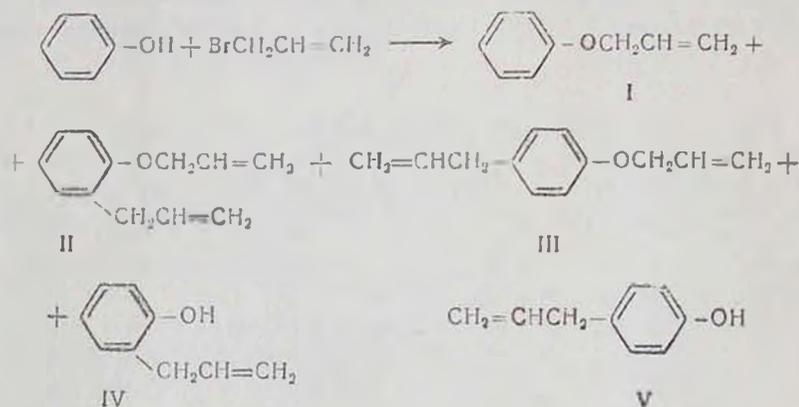
Направление алкилирования фенола и ацетоуксусного эфира в условиях межфазного катализа в системе твердая фаза-жидкость зависит от типа и структуры катализатора.

Табл. 3, библ. ссылок 6.

Ранее были проведены исследования региоселективности алкилирования органических и неорганических анионов в условиях межфазного катализа [1, 2].

Настоящая работа посвящена региоселективному контролю реакции алкилирования фенола и ацетоуксусного эфира в межфазнокаталитической системе твердая фаза-жидкость в зависимости от типа и структуры катализатора.

При взаимодействии фенола с аллилбромидом в двухфазной каталитической системе (ДФКС) твердая фаза-жидкость получен ряд продуктов алкилирования фенола по схеме:



Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при переходе от «малых и жестких» аммониевых катионов ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$, где R-алкильная группа) к «большим и мягким» катионам аммония, фосфония выход продукта О-алкилирования I увеличивается почти до количественного (с тетрафенилфосфонийхлоридом). По всей вероятности, более сильная координация жестких катализаторов с жестким концом амбидентного фенолятного

аниона, подавляя образование продукта I, способствует С-алкилированию. Обратное влияние «мягких» катализаторов способствует О-алкилированию. Ранее было твердо установлено [3], что образование диалкилированного продукта связано с первоначальным алкилированием в ядро с переходом реакционного центра с последующим О-алкилированием.

Таблица 1

Алкилирование фенола аллилбромидом, 60°, обезвоженный порошок КОН, фенол : аллилбромид : щелочь : катализатор — 1 : 1 : 1,5 : 0,1 в толуоле, t 1 ч

Катализатор	Выход, %				Литература
	I	II	III	IV и V	
Без катализатора	5,4	1,0	—	—	—
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}^+$	7,6	2,1	1,5	следи	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}^-$	65,3	2,7	следи	—	—
ТЭБАХ	88,5	следи	следи	—	[1]
Каталин АБ	89,2	следи	следи	—	[1]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}^+$	93,1	—	—	—	—

Ранее было показано, что алкилирование ацетоуксусного эфира вДФКС проходит постадийно [4]. На первой стадии имеет место моноалкилирование, далее направление реакции зависит от типа и количества алкилгалогенида, щелочности системы и активности воды [3]. В результате образуются продукты диалкилирования и гидролиза монозамещенного производного ацетоуксусного эфира. В случае соли фосфония наряду с продуктами моно- и диуглеродаалкилирования (VI—VII) получается и енольный эфир—продукт О-алкилирования.

Результаты приведены в табл. 2:

Таблица 2

Алкилирование ацетоуксусного эфира аллилбромидом 60°, обезвоженный порошок едкого кали.

АУЭ : аллилбромид : щелочь : катализатор — 1 : 1 : 2 : 0,1 в толуоле, t 1 ч

Катализатор	Выход, %		
	VI	VII	енольный эфир
Без катализатора	12,8	21,5	—
$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}^+$	13,5	32,3	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}^-$	18,7	59,3	—
ТЭБАХ	20,5	54,1	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}^+$	16,6	57,3	7,4

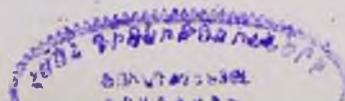
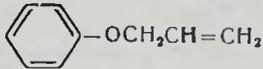
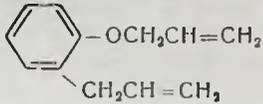
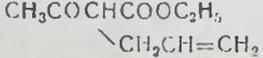
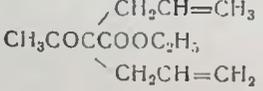


Таблица 3

Продукты аллилирования фенола и ацетоуксусного эфира

Продукт аллирования	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	ИК спектр, ν , cm^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д.	Литература
	75/15	1,5207	699, 760 (C_6H_5), 930, 997 ($CH=CH_2$), 1220—1260 ($-C-O-$), 1500, 1600 ($C-C$)	4,38 д. т. (2H, OCH_2 , 4,8 и 1,4 Гц) 5,18 и 5,29 м (2H, $=CH_2$), 5,92 д. т. (1H, CH), 17,0 и 10,0 Гц), 6,6—7,3 м (5H, C_6H_5)	—
	—	—	760 (<i>o</i> -дизамещенный бензол), 920—997 ($CH=CH_2$), 1225—1250 ($C-O$) 1585, 1600 ($C=C$), 1635	3,32 д. т. (2H, CH_2 , 6,0 и 1,0 Гц), 4,42 д. т. (2H, OCH_2 , 4,5 и 1,4 Гц), 4,7—5,5 м (4H, 2- CH_2), 5,6—6,3 м (2H, 2-CH), 6,6—7,3 (4H, C_6H_4)	—
	—	—	850 (<i>p</i> -дизамещенный бензол), 920, 1020 ($CH=CH_2$), 1248 ($C-O$), 1500—1600 ($C-C$), 1690 ($C=C$)	—	—
	88/5	1,4385	—	—	[5]
	90/5	1,4567	—	—	[6]

Можно предположить, что более прочная координация «мягкого» катализатора с углеродным концом образовавшегося амбидентного аниона ацетоуксусного эфира приводит к образованию енольного эфира.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводили на хроматографе марки «ЛХМ-8МД» с детектором теплопроводности; колонки из нержавеющей стали размером 2 м×3 мм; наполнители—7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW—НМДС (0,26—0,36 мм), 15% карбовакс 20 м на хроматоне ДМЦС (0,400—0,630 мм); газ-носитель гелий (скорость 30—60 мл/мин); температура колонок 40—240°. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», спектры ПМР на «Perkin-Elmer-12В» и «Tesla BS-467» с рабочими частотами 60 МГц, химические сдвиги приведены в м. д. (шкала б) относительно внутреннего стандарта ТМС или ГМДС, а КССВ-в Гц. Масс-спектры сняты на приборе «МХ-1320» с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник при температуре ионизационной камеры 60° и ионизирующей энергии равной 65 эВ.

Алкилирование фенола аллилбромидом. Смесь 4,12 г (0,05 моля) фенола, 6,05 г (0,05 моля) аллилбромида, 0,005 моля катализатора, 4,2 г (0,075 моля) порошка обезвоженного едкого кали и 45 мл абс. толуола интенсивно перемешивали 1 ч при 60° в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Колбу охлаждали до 10—15° и смесь экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили над MgSO₄. После удаления эфира сравнением с заведомо известными образцами (ГЖХ) определены выходы продуктов (табл. 1). Перегонкой в вакууме выделены продукты реакции (табл. 3).

Алкилирование ацетоуксусного эфира аллилбромидом. Смесь 6,51 г (0,05 моля) ацетоуксусного эфира, 6,05 г (0,05 моля) аллилбромида, 0,005 моля катализатора, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного едкого кали и 30 мл абс. толуола перемешивали 1 ч при 60° в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Колбу охлаждали до 10—15° и смесь экстрагировали эфиром. После удаления эфира сравнением с заведомо известными образцами (ГЖХ) определяли выходы продуктов (табл. 2). Продукты выделяли перегонкой в вакууме (табл. 3).

ՖԵՆՈՒԼԻ ԵՎ ԱՅԵՏՈՒՔՍՆԱԿԱԿՈՒՐՎԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԿԻՈՍԵԼԵՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՐՈՐՍՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ Լ Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵԹՅԱՆ

Ֆենոլի և ալկիլացիայի ալիլբրոմիդի ալկիլման ռեակցիայի ուղղութիւնը էիջֆազային կատալիզի պայմաններում կախված է կատալիզատորի տիպից և կառուցվածքից:

THE REGIOSELECTIVITY OF PHENOL AND ACETOACETIC ACID ALKYLATION IN PTC CONDITIONS

G. H. TOROSSIAN, S. A. HAROUTOUNIAN, S. L. PARAVIAN
and A. Kh. NAZARETIAN

It has been shown that solid/liquid PTC alkylation of phenol and acetoacetic acid depends on catalysts type and structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Тагмазян К. Ц.—ЖОрХ, 1992, т. 28, вып. 10, с. 2103.
2. Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Галоян А. М., Назаретян А. Х.—Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—2, с. 5.
3. Паравян С. Л.—Каталитическое действие ЧАС в реакциях алкилирования органических О—Н и С—Н кислот. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1986, с. 48.
4. Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 11, с. 927.
5. Органикум, Практикум по органической химии, т. 1, 2, М., Мир, 1975, с. 177.
6. Beilstein handbuch der Organischen Chemie Berlin, 1921, f. 3, s. 741.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 20—25 (1994 г.)

УДК 542.944.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ.

ССХИ РЕГИОХИМИЯ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 2,3-ДИБРОМ-3-ФЕНИЛПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ.

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Т. А. СААКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

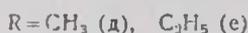
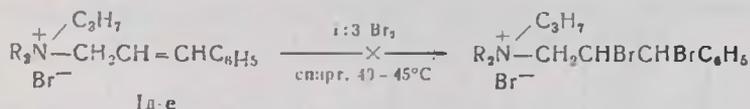
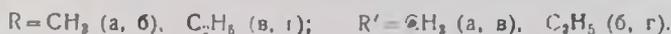
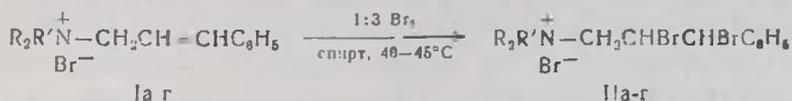
Поступило 1 XI 1993

Изучено взаимодействие аммониевых солей, содержащих 2,3-дибром-3-фенилпропильную группу со спиртовым раствором гидроксида калия. Показано, что региохимия дегидробромирования не зависит от стерических радиусов алкильных групп, находящихся у аммониевого азота.

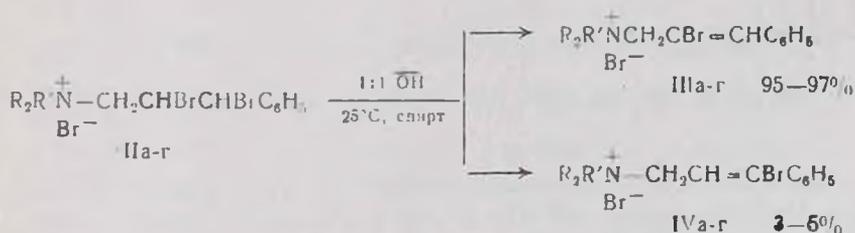
Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Ранее было показано, что при дегидробромировании аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную или -бутильную группу, региохимия реакции, в основном, обуславливается стерическими факторами. В случае отсутствия пространственных затруднений со стороны алкильных групп, находящихся у аммониевого азота, преимущественно образуются продукты отщепления атома брома из положения 3, увеличение же стерического радиуса этих групп обуславливает развитие конкурирующего направления—отщепления интернильного атома бро-

ма [1, 2]. В связи с вышесказанным представлялось интересным изучить дегидробромирование аммониевых солей IIa-г, содержащих 2,3-дибром-3-фенилпропильную группу с целью выявления пределов приложения данной закономерности. Соединения IIa-г синтезированы бромированием аммониевых солей Ia-г, содержащих 3-фенил-2-пропенильную группу, в спиртовой среде, при температуре 40—45°, 3-кратным мольным количеством брома. В более мягких условиях эти соли продуктов присоединения не образуют [3]. Физико-химические константы и данные спектров солей (IIa-г) приведены в табл. 1, 2. Не удалось получить продукты присоединения брома к аммониевым солям Id-е. Собранные пространственные молекулярные модели* с учетом транс-конфигурации 2,3-двойной связи (ПМР, $J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 16,0 \text{ Гц}$) показывают, что в этих солях пропильная группа сильно экранирует двойную связь.



Взаимодействие солей IIa-г с эквимольным количеством спиртового раствора гидроксида калия показало, что независимо от стерического радиуса алкильных групп у четвертичного азота происходит региоселективное отщепление атомов брома из положения 3. Отрыв интернильного атома брома колеблется в пределах 3—5% (ПМР). После перекристаллизации из абсолютного этанола основные продукты реакции—соединения IIIa-г удалось выделить в индивидуальном виде (табл. 1, 2).



Отсутствие стерического влияния алкильных групп у аммонийного азота на региохимию дегидробромирования в исследуемых системах можно объяснить сильным экранированием фенильной группой атомов водорода в положении 3.

* Пространственные атомные модели Куртолда фирмы „Crifin and George Ltd“.

Дальнейшее бромирование солей IIIa-г не приводит к образованию продуктов присоединения, что согласуется с данными работы [2].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах «UR-20» и «Spesord 751R» в вазелиновом масле или в КВг, спектры ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 50 МГц (растворитель—D₂O) относительно ТМС. Анализ ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе 1-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода). Аммониевые соли Ia-e получены алкилированием соответствующих третичных аминов алкилгалогенидами в абсолютном эфире. Данные ПМР спектров солей Ia-e приведены в табл. 2. Аммониевые соли IIa-г получены бромированием соответствующих триалкил-(3-фенил-2-пропенил)аммоний бромидов Ia-г 3-кратным молярным количеством брома при 40—45° в этаноле, обработка—согласно методике [4]. Данные приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Аммониевые соли, содержащие 2,3-дибром-3-фенилпропильную (IIa-г) и 2-дибром-3-фенил-2-пропенильную (IIIa-г) группы

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Найден, %: N	Брутто-формула	Вычислено, %: N	R _f	ИК спектр, ν, см ⁻¹
IIa	CH ₃	CH ₃	70	106—107	3,65	C ₁₃ H ₁₈ Br ₂ N	3,36	0,52	595
IIб	CH ₃	C ₂ H ₅	72	101—105	3,52	C ₁₃ H ₂₀ Br ₂ N	3,25	0,50	575
IIв	C ₂ H ₅	CH ₃	70	121—122	3,07	C ₁₄ H ₂₂ Br ₂ N	3,15	0,47	590
IIг	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	75	114—115	3,00	C ₁₆ H ₂₄ Br ₂ N	2,05	0,44	570
IIIa	CH ₃	CH ₃	77	вязк.	4,28	C ₁₂ H ₁₈ Br ₂ N	4,17	0,60	575, 690, 760, 1480, 1610, 3060
IIIб	CH ₃	C ₂ H ₅	70	вязк.	4,50	C ₁₃ H ₁₈ Br ₂ N	4,01	0,47	570, 690, 760, 1490, 1610, 3060
IIIв	C ₂ H ₅	CH ₃	77	вязк.	4,00	C ₁₁ H ₂₁ Br ₂ N	3,85	0,44	570, 690, 760, 1610, 3060
IIIг	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80	119—120	4,14	C ₁₅ H ₂₃ Br ₂ N	3,71	0,55	570, 690, 760, 1480, 1610, 3060

Взаимодействие аммониевых солей (IIa-г) с этанольным раствором гидроксида калия при 20—25°. К раствору 0,02 моля солей IIa-г в 20 мл этанола при 20—25° прибавляли по каплям 0,02 моля 25% этанольного раствора гидроксида калия. После 24 ч выдерживания реакционной смеси в тех же условиях фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия. Растворитель отгоняли в умеренном вакууме (40—50 мм рт. ст). Осадок промывали абс. эфиром и сушили. Согласно ПМР спектроскопии, получены соли IIIa-г, содержащие 2-бром-3-фенил-2-пропенильную группу с небольшой (3—5%) примесью солей IVa-г, с 3-бром-3-фенил-2-пропенильной группой. После 2-кратной

Спектры ПМР исходных аммониевых солей, содержащих 3-фенил-2-пропенильную группу (Ia-e), а также солей (IIa-г) и (IIIa-г)

№ соли	Спектр ПМР, δ , м. д., J (Гц)
Ia	3,12 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 4,07 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2$, $J=8,0$), 6,51 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,04 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb}=16,0$), 7,42—7,75 м (5H, C_6H_5)
Iб	1,34 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,05 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,38 к (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,05 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, $J=8,0$), 6,53 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 6,39 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb}=16,0$), 7,63 м (5H, C_6H_5)
Iв	1,34 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 2,94 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,31 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,93 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, $J=8,0$), 6,35 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,00 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb}=16,0$), 7,37—7,70 м (5H, C_6H_5)
Iг	1,34 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,29 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,96 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, $J=8,0$), 6,33 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,00 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb}=16,0$), 7,42—7,75 м (5H, C_6H_5)
Iд	0,94 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$, $J=8,0$), 1,38—2,03 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,00 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 2,63—3,40 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,98 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, $J=8,0$), 6,37 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,02 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb}=16,0$), 7,50 м (5H, C_6H_5)
Ie	0,67—1,41 м (9H, 6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ и 3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 1,45—1,87 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 2,74—3,65 м (6H, 4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ и 2H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,75 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, $J=8,0$), 6,28 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 6,91 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb}=16,0$), 7,44 м (5H, C_6H_5)
IIa	3,42 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$), 4,15—4,26 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 4,35—4,78 м (1H, CH_2CHBr), 5,35—5,80 м (1H, CHC_6H_5), 7,75 м (5H, C_6H_5)
IIб	1,40 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,25 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,63 к (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,14—4,40 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,39—4,78 м (1H, CH_2CHBr), 5,26—5,58 м (1H, CHC_6H_5), 7,55 м (5H, C_6H_5)

1	2
IIв	1,33 τ (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,30 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,65 κ (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,15-4,47 м (2H, \underline{CH}_2CHBr), 4,50-4,87 м (1H, \underline{CH}_2CHBr), 5,12-5,66 м (1H, \underline{CHC}_6H_5), 7,43 м (5H, C_6H_5)
IIг	1,38 τ (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,65 κ (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,09-4,31 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 4,41-4,83 м (1H, \underline{CHC}_6H_5), 7,35 м (5H, C_6H_5)
IIIа	3,14 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$), 4,67 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr=$), 7,57 м (3H, C_6H_5), 7,97 с (1H, =CH)
IIIб	1,16 τ (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,00 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,27 κ (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,56 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr=$), 7,55 м (5H, C_6H_5), 7,91 с (1H, =CH)
IIIв	1,36 τ (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,14 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,52 κ (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,49 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr$), 7,62 м (5H, C_6H_5), 7,91 с (1H, =CH)
IIIг	1,11 τ (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,37 κ (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,55 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr=$), 7,48 м (5H, C_6H_5), 7,93 с (1H, =CH)

перекристаллизации из абс. этанола соли IIIа-г получены в индивидуальном виде (табл. 1, 2).

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CCXIX. 2,3-ԴԻԲՐՈՄ-3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ
ԳԵԶԻԳՈՐՐՈՄԱՅՄԱՆ ՌԵԳԻՈՐԻՄՈՒՄ

Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,3-դիբրոմ-3-ֆենիլպրոպիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի փոխազդեցությունը կալիումի հիդրօքսիդի 25% սպիրտային լուծույթի հետ: Ցույց է տրված, որ տվյալ դեպքում դեհիդրոբրոմացման ռեգիոքրիմիան կախված չէ ամոնիումային աղտոի մոտ գտնվող ալիլիլ խմբերի տարածական շտապվիդներից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXIX. THE REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-DIBROMO-3-PHENYLPROPYL GROUP

A. KЬ. GYULNAZARIAN, N. H. MARGARIAN, T. A. SAHAKIAN
and A. T. BABAYAN

Dehydrobromination of ammonium salts containing 2,3-dibromo-3-phenylpropyl group under the action of ethanolic solution of potassium hydroxide has been studied. It has been established that there is no relationship between the regiochemistry of the reaction and the steric radius of alkyl groups at ammonium nitrogen.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т.—ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Евстропоз А. Н., Грищенко Л. И., Шалаурова О. В., Яворовская В. Е., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1991, т. 41, № 4, с. 223.
3. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Кинолян Ф. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
4. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 25—30 (1994 г.)

УДК 542.947+547.333.5+547.384+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХХII. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ.

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30. IV. 1994

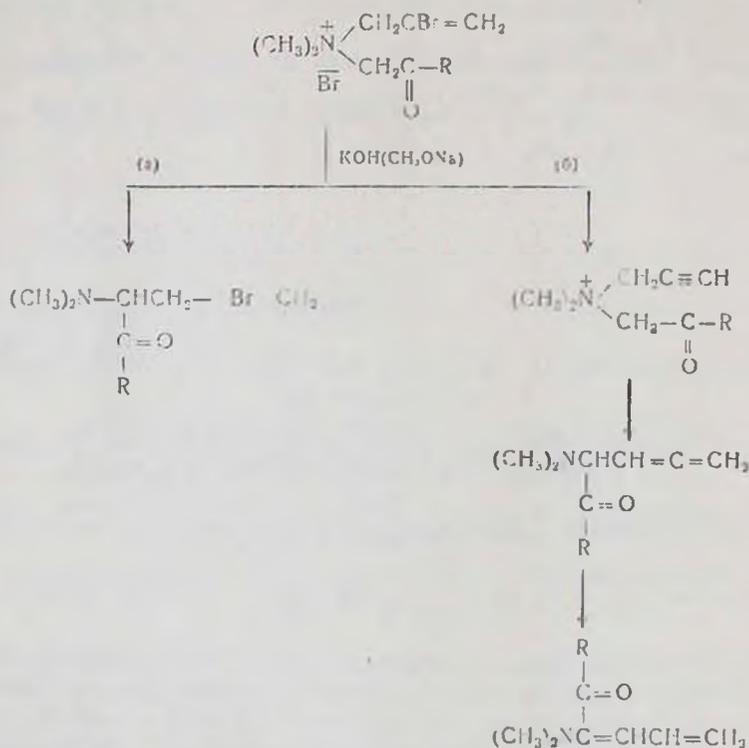
Показано, что соли аммония, содержащие наряду с метоксикарбонилметильной, цианометильной, ацетонильной, фенацильной или N,N -диметиламидометильной 2-бромпропен-2-ильную группу, под действием эфирной (бензольной) суспензии метилата натрия или порошка едкого кали вступают в перегруппировку Стивенса с образованием бромсодержащих непредельных α -диалкиламиноэфиров, нитрилов, кетенов и амидов с хорошими выходами. В случае соли, содержащей N,N -диметиламидометильную группу, под действием порошка едкого кали в бензоле при 50—60° наряду с основным продуктом образуется также продукт алленового строения.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами была изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей, сочетающих алкоксикарбонилметильную, цианометильную, ацетонильную, фенацильную или N,N-диметиламидометильную и группу аллильного типа под действием эфирной или бензольной суспензии метилата натрия или порошка едкого кали [1—5]. В результате с хорошими выходами получены соединения различных классов, содержащие в α -положении диалкиламиногруппу.

В продолжение этих исследований изучена перегруппировка аммониевых солей I—V, содержащих наряду с вышеуказанными принимающими группами 2-бромпропен-2-ильную группу.

Перегруппировка солей I—V может протекать по двум направлениям (а) и (б). Согласно направлению (а), 2-бромпропен-2-ильная группа участвует в перегруппировке без предварительного дегидробромирования. Согласно направлению (б), дегидробромирование предшествует перегруппировке: образуются соли с пропаргильной группой, перегруппировка которых, как было показано нами ранее, приводит к соединениям алленового строения [5] или продуктам их изомеризации—соединениям, имеющим 1,3-диеновое строение [1].

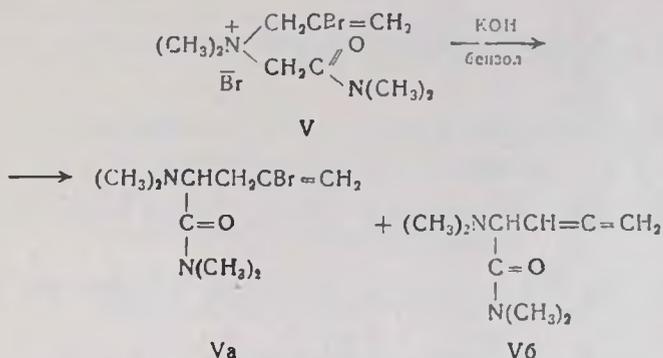


I. R=OCH₃; II. R=CN; III. R=CH₂; IV. R=C₆H₅; V. R=N(CH₃)₂.

Исследования показали, что соли I—IV под действием эфирной суспензии метилата натрия или порошка едкого кали перегруппировываются без предварительного дегидробромирования (путь а) с образова-

нием α -диалкиламиноэфиров, кетонов и нитрилов, содержащих атом брома у двойной связи (табл. 1). В аналогичных условиях перегруппировка соли с N,N-диметиламидометильной группой V идет с низкими выходами (15—17%) с образованием бромсодержащего аминоконида Va. Исходная соль в основном возвращается обратно. Низкий выход продукта перегруппировки в случае соли У, по-видимому, обусловлен сравнительно малой подвижностью α -атома водорода N,N-диметиламидометильной группы, затрудняющей илидообразование.

С целью осуществления перегруппировки соли У с более высокими выходами реакция проведена при 50—60° в бензоле. Как и следовало ожидать, при этом выход продукта перегруппировки соли V увеличивается и достигает 70%. Однако наряду с бромсодержащим аминоконидом Va образуется и аминоконид алленового строения Vб, процентное содержание которого в смеси составляет 15%.



Для выяснения направления (а или б) образования аминоконида Vб поставлен специальный опыт. Показано, что после 10-минутной выдержки смеси полученных соединений Va и Vб в условиях реакции процентное содержание Vб увеличивается до 30%. Эти данные свидетельствуют о том, что соединение алленового строения Vб, если не полностью, то в значительной степени образуется по пути (а).

Строение синтезированных соединений установлено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2), а индивидуальность проверена методом ГЖХ. Для соединения Vб строение установлено также идентификацией методом ГЖХ с заведомым образцом, полученным перегруппировкой соли с пропаргильной группой [5].

Таким образом, на основе перегруппировки Стивенса аммониевых солей, сочетающих 2-бромпропен-2-ильную и различные функционально-замещенные группы, разработан доступный метод получения непредельных бромсодержащих органических соединений различных классов.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах «UR—10» и «UR—20», спектры ПМР—на «Perkin—Elmer R—12B» (60 МГц), в качестве растворителя

использовали CCl_4 , внутренний стандарт ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ—ЭМД», колонка—силиконовый эластомер Е—301 5% на хроматоне «N—AW—HMDC» (0,20—0,25 мм), скорость газоносителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общее описание перегруппировки солей I—V. К 0,01—0,05 моля соли в 20—60 мл абс. эфира добавляли 0,02—0,1 моля метилата натрия или порошка гидроксидка калия. При необходимости для начала реакции добавляли несколько капель метанола. Реакционную массу время от времени встряхивали и после окончания экзотермической реакции кипятили на водяной бане 15—20 мин, затем добавляли воду. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегонкой выделяли продукты реакции Ia—Va (табл. 1).

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений Ia, IVa, Va и Vb

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (в CCl_4)
Ia	895, 1630, 3023, 3055 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1739 (COOAc)	2,73 с (6H, NCH_3), 2,5—3,0 м (2H, CH_2), 3,47 т (1H, NCH , $J=8,9$ Гц), 3,61 с (3H, OCH_3), 5,41 т и 5,61 т (2H, $\text{CH}_2=$, $J=1$ Гц)
IVa	890, 1631, 3055 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1699 (CO), 700, 751, 1585, 1601, 341, 3065, 3099 (C_6H_5)	2,35 с (6H, NCH_3), 2,3—3,1 м (2H, CH_2), 4,42 д д (1H, NCH , $J_1=4,6$, $J_2=9,2$ Гц), 5,36 т и 5,61 т (2H, $\text{CH}_2=$, $J=1$ Гц), 7,3—7,6 и 7,8—8,1 м (5H, C_6H_5)
Va	895, 1630, 3020, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1650 (NCO)	2,73 с (6H, NCH_3), 2,81 с и 3,10 с (6H, CH_2NCO), 2,4—3,1 м (2H, CH_2), 3,74 д д (1H, NCH , $J_1=4,6$, $J_2=9,45$ Гц)
Vb	875, 1650, 1970, 3070 ($\text{CH}_2=$ — CH —), 1650 (NCO)	2,15 с (6H, NCH_3), 2,80 и 3,12 с (6H, CH_2NCO), 3,82 д (1H, NCH , $J=9,5$ Гц), 4,70 д (2H, $\text{CH}_2=$, $J=6,8$ Гц), 5,5 д т (1H, CH —)

Перегруппировка диметил (2-бромпропен-2-ил)N,N-диметиламидометиламмонийбромида (V) под действием бензольной суспензии порошка едкого кали при 50—60°. К 9,9 г (0,03 моля) соли V в 30 мл абс. бензола добавляли 3,4 г (0,06 моля) порошка едкого кали. Реакционную смесь нагревали в течение 20 мин при 50—60°. Дальнейшую обработку проводили аналогично общему описанию. Перегонкой выделяли 5 г (70%) смеси N,N-диметиламидов 2-диметиламино-4-бромпентен-4-овой (Va) и 2-диметиламино-3,4-пентадиеновой (Vb) кислот в соотношении 85-15. 2 г полученной смеси амидов Va и Vb выдерживали в условиях перегруппировки в течение 10 мин. Перегонкой выделили 1,6 г (87%) смеси амидов Va и Vb в соотношении 70:30 (по ГЖХ).

Таблица 1

Результаты стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I—V под действием этирной суспензии металла натри или кали

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Br	C	H	N	Br
I	Ia	65	88—90/7	1,4820	40,36	5,67	5,63	34,17	40,68	5,93	5,93	33,90
II	IIa	60	92—93/12	1,4870	41,03	5,23	13,45	49,97	41,38	5,42	13,80	39,41
III	IIIa*	70	75—77/5	—	43,85	5,63	5,57	36,82	43,66	5,36	5,36	36,36
IV	IVa	77	137—140/4	1,5571	45,61	5,27	6,02	38,81	45,32	4,56	5,67	28,37
V	Va	18	123—124/4	1,573	43,72	9,98	7,0	42,61	43,37	11,2	6,83	42,13
	Va + Vb	70	103—112/2	—	45,21	5,43	12,23	37,61	46,59	7,2	12,65	27,31

* Вещество сразу после перегонки кристаллизуется.

** Опыт проведен под действием бензольной суспензии едкого кали при 50—60°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXXII. ՏԱՐԲԵՐ ԶՈՒՆԿՅՈՒՆԱՎ ԽԵՐՆՐՈՎ ԲՐՈՄ ՉԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉԶԱԳԵՑԱՄ ԵՐՐՈՒԿԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Տ. ԳՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-բրոմպրոպեն-2-իլ խմբի հետ մեկտեղ մեթօքսիկարբոնիլմեթիլ, սիանոմեթիլ, ացետոնիլ, ֆենաչիլ կամ N, N-դիմեթիլամիդոմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշի կալիումի հիդրօքսիդի կամ նատրիումի մեթիլատի եթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման լավ ելքերով՝ առաջացնելով բրոմ պարունակող երրորդային ամիններ տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով: N, N-Պիմեթիլամիդոմեթիլ խումբ պարունակող աղը բենզոլում 50—60° փոշի կալիումի հիդրօքսիդի հետ փոխազդելիս հիմնական արգասիքի հետ միասին առաջացնում է նաև ալենային կառուցվածքով ամինոամիդ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXXII. SYNTHESIS OF UNSATURATED BROMCONTAINING TERTIARY AMINES WITH VARIOUS FUNCTIONAL GROUPS

S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANIAN, V. E. KARAPETIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing methoxycarbonylmethyl-, cyanomethyl-, acetyl-, phenacyl- or N,N-dimethylamido-methyl groups together with a 2-brompropen-2-yl group undergo to Stevens rearrangement in ethereal solutions of powdered potassium hyd-

roxide or sodium methoxide with formation of unsaturated bromcontaining tertiary amines with various functional groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 42.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 421.
3. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, № 9, с. 1861.
4. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 576.
5. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, № 9, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 30—35 (1994 г.)

УДК 543.42+546.562+547.288.4

ОКСИМЫ 3-ДИАЛКИЛАМИНОГЕКСЕН-5-ОНОВ-2 В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, М. Г. ГРИГОРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН,
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 IV 1994

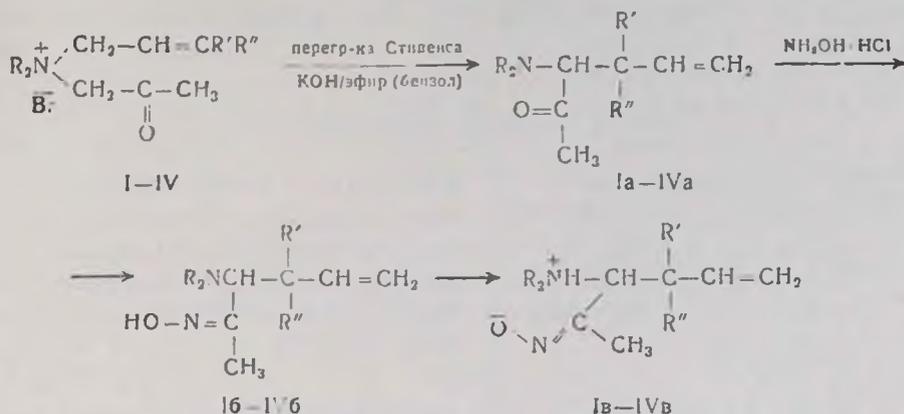
Исследовано взаимодействие меди (II) с оксимами 3-диметиламиногексен-5-онов-2. Выявлены оптимальные условия взаимодействия: концентрация реагентов и pH среды, пределы концентрации меди (II), молярные соотношения реагирующих компонентов, влияние некоторых сопутствующих ионов на избирательность реагентов. Разработана методика фотометрического определения меди (II).

Табл. 4. библиограф. ссылок 2.

Для фотометрического определения меди (II) широко применяются органические соединения, в состав которых входит оксимная группа [1]. В предыдущем сообщении [2] было показано, что синтезированные нами оксимы 3-диметиламино-4-арилбутан-2-она могут применяться как фотометрические реагенты на медь (II). Настоящая работа является продолжением исследований взаимодействия меди (II) с оксимами 3-диметиламиногексен-5-онов-2 с целью выявления более подходящих и аналитически ценных реагентов для фотометрического определения меди в сплавах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

α -Диалкиламиноксими синтезированы взаимодействием ранее полученных продуктов перегруппировки аммониевых солей I—IV с солянокислым гидроксиламином в присутствии пиридина (табл. 1).



I, Ia, Ib. R=CH₃; R'=R''=H; II, IIa, IIb. R=R'=R''=CH₃
 III, IIIa, IIIb. R₂=(CH₂)₃; R'=R''=H IV, IVa, IVb. R₂=(CH₂CH₂)₂O; R'=R''=H

Полученные аминоксими сразу переходят во внутренние соли Iв—IVв [2]. Физико-химические характеристики соединений Iв—IVв приведены в табл. 1, а ИК и ПМР спектры—в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений Iв—IVв

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
Iв	72	145—146	61,31	10,07	18,28	61,54	10,25	17,95
IIв	85	136—137	65,34	10,81	15,35	65,22	10,87	15,22
IIIв	97	186—198	67,87	10,43	14,17	67,35	10,20	14,28
IVв	93	182—183 с разлж.	60,08	10,10	14,32	60,61	9,09	14,14

Раствор меди (II) готовили из точной навески перекристаллизованного медного купороса (CuSO₄·5H₂O). Растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде получены растворы, устойчивые около одного месяца. При смешивании раствора меди (II) и реагентов в присутствии NH₄OH или NaOH появляется желто-зеленое окрашивание. Оптическая плотность раствора меди (10⁻⁴M) в исследуемых диапазонах волн практически равна нулю. Продукты реакции с реагентами I и II имеют максимальное светопоглощение при λ=370, а с III и IV—λ=380 нм и во всех случаях появляется второй незначительный максимум при λ=620—650 нм. Светопоглощение реагентов, начиная с λ=

=320—340 нм, практически равняется нулю. Из полученных спектров следует, что при взаимодействии меди (II) и реагентов образуется новое химическое соединение, а совпадение λ_{max} свидетельствует, что при этом участвует один и тот же реакционноспособный центр. В дальнейшем измерения ОП продуктов реакции проведены при $\lambda=370$ для I и II и при $\lambda=380$ нм для III и IV относительно дистиллированной воды.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений Iв—IVв

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (в D_2O , DMSO)
Iв*	920, 965, 1640, 3060 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2600—2750 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	1,71 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,78 с (6H, NCH_3), 2,44—3,0 м (2H, CH_2), 3,78 д д (1H, NCH , $J_1=10,66$, $J_2=5,33$ Гц), 4,78—5,79 м (3', $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
IIв*	920, 968, 1640, 3035 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2600—2750 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	1,06 с и 1,11 с (6H, CH_3C), 1,92 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,69 с (3H, NCH_3), 3,36 с (1H, NCH), 4,98—5,67 м (2H, $\text{CH}_2=\text{}$), 6, 5 д д (1H, $\text{CH}=\text{}$, $J_1=10,67$, $J_2=16,67$)
IIIв	920, 965, 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2600—2750 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	1,72 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,30—2,78 м (2H, CH_2), 3,04—3,44 м (4H, NCH_2), 3,69— 4,0 м (5H, NCH , $\text{CH}_2=\text{}$), ~1,79—5,77 м (3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
IVв	920, 965, 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2560—2700 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	~1,3—1,8 м (6H, CH_3-CH_2-), 1,70 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,44—3,04 м (2H, $-\text{CH}_2-$), 2,84—3,29 м (4H, $\alpha\text{-CH}_2-$), 3,73 т (1H, NCH , $J=9,3$ Гц), 4,75—3,76 м (3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

* ПМР спектры сняты в DMSO.

Для выяснения оптимальных условий взаимодействия изучено влияние концентрации реагентов и pH среды на светопоглощение, определены подчиняемость основному закону фотометрии, пределы концентрации меди (II), мольные соотношения реагирующих компонентов, возможность экстракции образовавшихся соединений, влияние сопутствующих элементов на фотометрическое определение меди (II) с исследуемыми реагентами.

Выяснено, что максимальное и постоянное значение ОП наблюдается, начиная с двукратного избытка реагентов, после чего остается постоянным.

Взаимодействие происходит в присутствии NH_4OH или NaOH при $\text{pH}=8,3-10$ для I, $6,0-10$ для II, $9,0-11,9$ для III, $9,7-11$ для IV.

Таблица 3

Избирательность фотометрического определения меди II с реагентами I-IV

$$[Cu(II)] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мл}$$

Реагенты	Ион	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cd(II)	Pb(II)	Ag(I)
I	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	1200	150	50	150	20	10	25
II	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	н. м.	170	60	н. м.*	30	15	30
III	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	750	250	50	70	25	100	40
IV	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	650	н. м.	300	250**	н. м.	200	50

* В присутствии NH_4Cl ; ** в присутствии NaF .

Таблица 4

Результаты определения меди в стандартных образцах

Реагент	№ стандартного образца	Содержание меди, %	Получено меди, %	Абсолютная ошибка, %	Относит. ошибка, %
I	C-4—4—4 M 253	87,75	88,00	+0,25	+0,28
	бронц 8—4	81,10	81,00	-0,1	-0,12
II	C-4—4—4 M 253	87,75	87,70	-0,05	-0,057
	бронц 8—4	81,10	81,15	+0,05	+0,06
I	831	65,55	65,40	-0,15	-0,23
	1021	82,20	82,55	+0,35	+0,43
IV	831	65,55	65,45	-0,1	-0,15
	1021	82,20	82,60	+0,4	+0,49

3-ԳԻՄԵԹՐԻԿԱՄԻՆՈՂԵՔՍԵՆ-5-ՈՆ-2-Ի ՕՔՍԻՄՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ ՊԵՂՁԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Մ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղինձ (II)-ի փոխազդեցությունը մեր կողմից սինթեզված 3-դիմեթիլամինոհեքսան-5-ոն-2-ի օքսիմների (I-IV) հետ: Փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է դեղնա-կանաչ գույնի միացություն, $m_{ax} = 370-380$ նմ: Օպտիկական խտության բարձրագույն և հաստատուն արժեքներ տտացվում են ռեագենտների պղինձ (II)-ի հանդեպ կրկնակի ավելցուկի առկայությամբ: Փոխազդեցությունը ընթանում է հիմ-

նային միջավայրում (NH_4OH կամ NaOH), I ռեագենտի դեպքում $\text{pH} = 8,8-10$, II-ի դեպքում $\text{pH} = 6-10$, III-ի դեպքում $\text{pH} = 9,9-11,9$ և IV դեպքում $\text{pH} = 9,7-11$ ։ Հիմքը պետք է ավելացնել ռեագենտը տալուց հետո։ Սնթարկումը ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին նկատվում է I ռեագենտի դեպքում 4—50 II-ի դեպքում՝ 4—60, III-ի դեպքում 5—60 և IV դեպքում՝ 5—63 մկգ/մլ Cu(II) -ի դեպքում։ Առաջացած միացությունները լուծահանվում են քլորոֆորմ։ 1,1, 2,2-տետրաքլորէթան-3 : 1 հարաբերությամբ խառնուրդով միանվագ լուծահանմամբ կես ռոպի թափահարումով։ Պղինձ (II)-ը փոխազդում է ռեագենտների հետ 1 : 2 մոլային հարաբերությամբ։ Մշակված է համաձուլվածքներում պղնձի ֆոտոմետրական որոշման մեթոդիկա։

3-DIMETHYLAMINOHEXEN-5-ON-2 OXIMES AS ANALYTIC REAGENTS FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER

S. V. VARTANIAN, T. L. RAZINA, M. G. GRIGORIAN, V. E. KARAPETIAN,
S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The interaction of Cu(II) with four derivatives of 3-dimethylamino-hexen-5-on-2 oximes (I—IV) has been investigated. It has been established that these compounds interact with Cu(II) . The product is a yellow-green complex compound ($\lambda_{\text{max}} = 370-330 \text{ nm}$). Interaction takes place in the presence of NH_4OH or NaOH , which must be added after introduction of the reagents (pH range is 8,3—10 for I, 6—10 for II, 9,0—10,0 for III and 9,7—11 for IV). The studied systems obey the fundamental light absorption law within concentration ranges from 4 to 50 mcg/ml for I, from 4 to 60 mcg/ml for II, from 5 to 60 mcg/ml for III and from 5 to 63 mcg/ml Cu(II) for IV. Cu(II) interacts with all four reagents in a molar ratio 1 : 2. A photometric method for copper determination in alloys has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кульберг Л. М.— Органические реактивы в аналитической химии, М., Госхимиздат, 1950, с. 70.
2. Вартанян С. В., Разина Т. Л., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Кочарян С. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 4, с. 202.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХХIII. ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ (АЛКЕН-2-ИЛ) (ПЕНТАДИЕН-1,4-ИЛ) ПИПЕРИДИНИЯ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН, Л. А. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН
и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

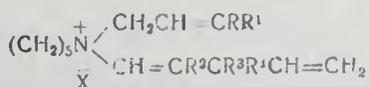
Поступило 30 IV 1994

Изучено поведение галоидных солей (алкен-2-ил) (пентадиен-1,4-ил) пиперидиния в водной и водно-щелочной средах. Показано, что названные соли подвергаются перегруппировке-расщеплению только под действием едкого кали. Полученные данные свидетельствуют в пользу ранее предложенного механизма реакции перегруппировки-расщепления, включающего в себя α -атаку нуклеофила.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа потенциальную α, β -непредельную группу, подвергаются перегруппировке—расщеплению [1, 2]. Согласно работам [3, 4], реакция «перегруппировка—расщепление» представляет собой α -нуклеофильное замещение, включающее внутримолекулярное С-алкилирование по шестичленному циклическому механизму.

Сообщалось [5], что бромаллилат циклооктенилпиперидина перегруппировывается под действием водной щелочи, но стабилен в условиях продолжительного нагревания его водного раствора.

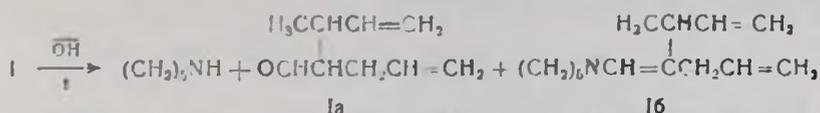
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки—расщепления аммониевых солей I—V, содержащих пентадиен-1,4-ильную группу наряду с группой аллильного типа.



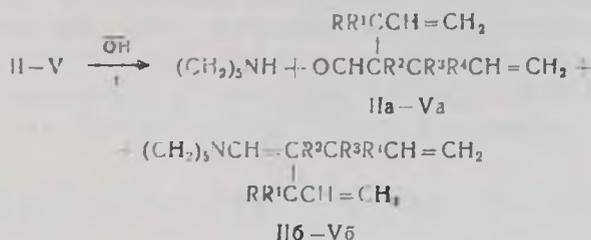
I. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}=\text{CH}_3$; II. $\text{R}=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$; III. $\text{R}=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$; IV. $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$; V. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; I—III. X = Br; IV, V. X = Cl.

Исследования показали, что соли I—V, как и бромаллилат циклооктенилпиперидина, не подвергаются перегруппировке-расщеплению при длительном нагревании в водном растворе, и исходные соли возвращаются в неизменном виде. Можно было ожидать, что здесь также в присутствии гидроксильных ионов, как менее объемистых и более нуклеофильных частиц, чем ионы брома или молекулы воды, возможность нуклеофильной атаки увеличится. И, действительно, бромид-

стый (бутен-2-ил) (пентадиен-1,4-ил)пиперидиний (I) подвергается перегруппировке-расщеплению под действием едкого кали с образованием вторичного амина, альдегида Ia и соответствующего енамина Ib.



Следует отметить, что в отличие от ранее изученных диалкиламмониевых солей [6] в случае соли I продукт кротоновой конденсации карбонильного соединения не обнаружен. Аналогичная картина наблюдается и для солей II—V (табл. 1).



Согласно экспериментальным данным, во всех случаях основным продуктом реакции является енамин. Однако при кислотной обработке соотношение енамина и альдегида меняется приблизительно в обратном порядке (табл. 1).

Таблица 1
Результаты взаимодействия четвертных аммониевых солей I—V с водным раствором едкого кали при 91—92°

Исходная соль	Выходы продуктов расщепления, %	
	енамин	альдегид
I	20,3	64,0
II	16,24 (75,1)*	70,06 (10,8)*
III	12,33	78,7
IV	—	70,2
V	21,5 (75,5)*	62,9 (10,5)*

* Данные без обработки кислотой.

Строение полученных соединений доказано с помощью ИК и ПМР спектроскопии, а чистота проверена методами ГЖХ и ТСХ. ИК и ПМР спектры полученных соединений приведены в табл. 3.

Таким образом, при изучении перегруппировки-расщепления аммониевых солей с участием пентадиен-1,4-ильной группы нами получены новые экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу ра-

нее предложенного механизма, включающего α -нуклеофильную атаку гидроксильной группы по α,β -непредельной связи аммониевого катиона, приводящую к внутримолекулярному С-алкилированию по шестицентровому циклическому механизму [2].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR—20» и «Specord 751R» в вазелиновом масле и в виде таблеток с КВг, спектры ПМР—на «Perkin—Elmer R 12B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС, в качестве растворителей использовали ДМСО—Дб и CCl_4 . ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV—254» в системе растворителей 1-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:4:6. Проявитель-пары иода. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ—8МД», колонка—5% силиконовый эластомер Е—301 на хроматоне «N—AW—HMDS» (0,20—0,25 мм) скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—220°, колонка 2000×3 мм.

Таблица 2

Физико-химические характеристики полученных альдегидов и енаминов

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл., 2,4-ДНФГ, °С
			С	Н	N	С	Н	N	
Ia	40—41/8	1,4672	78,08	10,23	—	78,21	10,20	—	94—96
Ib	60—61/5	1,4740	81,64	11,46	6,58	81,89	11,28	6,82	94—96
IIa	78—80/10	1,4750	79,21	10,81	—	79,46	10,91	—	105—106
IIb	56—58/4	1,4705	82,70	11,84	6,33	82,34	11,65	6,00	105—106
IIIa	115—116/7	1,5270	83,96	8,05	—	84,06	8,45	—	144—145
IIIb	120—121/6	1,5190	85,29	9,46	4,80	85,35	9,66	4,97	144—145
IVa	60—62/7	1,4637	79,38	10,69	—	79,52	10,84	—	164—165
Va	128—129/10	1,5203	84,65	8,26	—	84,30	9,09	—	185—186
Vb	150—152/7	1,5162	84,14	9,67	4,58	85,42	9,83	4,75	185—186

Исходные аммониевые соли синтезированы взаимодействием (пентадиен-1,4-ил)пиперидина с соответствующими алкен-2-илгалоидами [7].

Общее описание взаимодействия галоидных солей (алкен-2-ил)-1,4-(пентадиен-1,4-ил)пиперидиния с водным раствором едкого кали. Смесь 0,01 моля испытуемой соли и 0,02 моля 25% водного раствора едкого кали нагревают при 90—92° в течение 1,5—2 ч в колбе с обратным холодильником. Реакционную смесь тщательно экстрагируют эфиром. В эфирном растворе методом ГЖХ определяют соотношение образующихся енамина и альдегида. Эфирные вытяжки подкисляют соляной кислотой, отделяют эфирный слой, сушат. После отгонки эфира получают безазотистый продукт—альдегиды. Подщелочением солянокислого слоя выделяют аминные продукты. Данные приведены в табл. 2, 3.

Спектральные данные соединений Ia-IIa и Ib-IIIb

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м. д. (в CCl_4)
Ia	915, 980, 1650, 1670, 1715, 3010, 3085	1,00 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, $J=7$ Гц), 2,4 м (2H, CH_2), 3,0 д (2H, $=\text{CH}$, $J=7$ Гц), 4,8-5,25 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,3-6,2 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 9,3 с $\left(\text{1H, } \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right)$
Ib	840, 940, 990, 1630, 1660, 3090, 3110	
IIa	920, 985, 1640, 1670, 1710, 3010, 3080	1,0 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,2 с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4,68-5,32 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,34-6,38 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 9,5 д $\left(\text{1H, } \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right)$
IIb	810, 940, 990, 1635, 3090, 3110	1,00 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,61 с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,4-2,8 м (10H, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 4,6-5,3 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,3-6,2 м (1H, $\text{CH}=\text{}$)
IIIa	720, 760, 920, 960, 1580, 1640, 1670, 1715, 3080	0,8-1,0 м (3H, CH_2-CH), 1,9-2,8 м (2H, CH), 3,62 д. д. (1H, CHPh , $J=8,2$ и 10 Гц), 4,7-5,2 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,35-6,10 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 7,05 м (5H, C_6H_5), 9,5 д $\left(\text{1H, } \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right)$
IIIb	710, 770, 830, 930, 990, 1630, 1580	1,00 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,4-2,6 м (10H, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 3,60 д. д. (1H, CHPh), 4,7-5,2 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,2-6,1 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 7,1 м (5H, C_6H_5)

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ՉՇXXIII. (ԱԿԵՆ-2-ԻԿ) (ՊԵՏԱԳԻՆՆ-1,4-ԻԿ) ՊԵՊԵՐՈՒԴԵՐՈՒՄԻ ՀԱՆԳԵՆԻԳՆԵՐԻ ՎԵՐԱԵՄԲԱՎՈՐՈՒՄ-ՃԵՂՔՈՒՄ

Ձ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է (ալկեն-2-իլ) (պենտադիեն-1,4-իլ) պիպերիդինիումի հալոգենիդների վարքը ջրում և ջրահիմնային միջավայրում: Ցույց է տրված, որ նշված աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման միայն հիմքի ներկայությամբ: Ստացված սվլյալները վկայում են, որ ռեակցիան ընթանում է նուկլեոֆիլ ազենտի մասնակցությամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXXIII. REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF (ALKEN-2-YL)- (PENTADIEN-1,4-YB)PIPERIDINIUM HALIDS

J. V. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORKIAN, L. A. BABAYAN,
S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The behaviour of (alken-2-yl)pentadien-1,4-yl)pipridinium halids in aqueous and in aqueous alkaline mediums has been studied. It has been shown that these salts undergo to rearrangement-cleavage in the presence of alkalis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — ДАН АрмССР, 1962, т. 34, № 2, с. 75.
2. Бабалян А. Т., Инджикян М. Н. — Tetrah., 1964, v. 20, p. 1376.
3. Бабалян А. Т. — ЖОРХ, 1982, т. 18, № 11, с. 2442.
4. Клецкий М. Е., Минкин В. И., Бабалян А. Т. — ЖОРХ, 1987, т. 23, вып. № 10, с. 2054.
5. Бабалян А. Т., Григорян Дж. В., Минасян Р. Б. — ДАН АрмССР, т. 58, № 3, с. 169.
6. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б., Давтян Н. М. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 416.
7. Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 310.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 40—46 (1994 г.)

УДК 547.831.322.298.293.735

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(3',3'-ДИХЛОРАЛЛИЛ)-2-ГИДРОКСИ-(МЕРКАПТО)ХИНОЛИНОВ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XI 1993

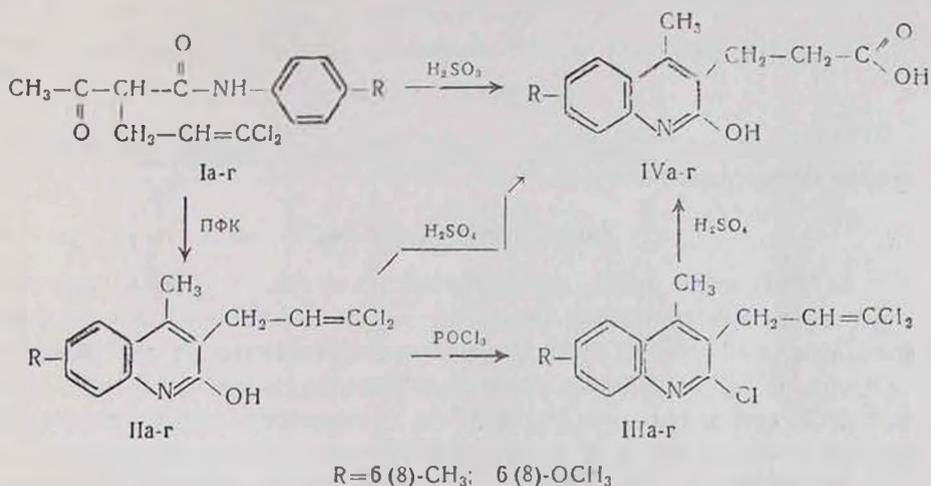
Гетероциклизацией о(п)-толуидидов и о(п)-анизидидов 3-(3',3'-дихлораллил)ацетоксусной кислоты с серной кислотой получены β-(2-гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовые кислоты, а нагреванием их с ПФК синтезированы 2-гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины. Последние под действием серной кислоты превращены в те же пропионовые кислоты, а взаимодействием с хлорсоединением фосфора — в 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины, сернокислотный гидролиз которых также приводят к вышеуказанным пропионовым кислотам. 2-Хлорхинолины взаимодействием с тиомочевниной превращены в соответствующие соли S-[3-(3',3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолил]тиурия, щелочной гидролиз которых приводит к 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротieno/2,3-в/хинолинам.

Табл. 6, библиограф. ссылки 10.

В продолжение исследований по синтезу новых производных хинолинов в данной работе синтезированы *o*-(*p*)-толуидиды I а,б и *o*-(*n*)-анизидиды I в,г [1—3] α -(3',3'-дихлораллил)ацетоуксусной кислоты дихлораллированием соответствующих анилидов ацетоуксусной кислоты 1,1,3-трихлорпропен-1 [4].

Изучена их реакция гетероциклизации. Показано, что в серной кислоте происходят циклизация и одновременно сернокислотный гидролиз дихлораллильной группы с образованием β -(2-гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовых кислот (IV а-г) с почти количественными выходами (81—95%). Гетероциклизация под действием ПФК приводит к 2-гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолинам (II а-г) также с количественными выходами (90—96%). Последние сернокислотным гидролизом превращены в соответствующие пропионовые кислоты IVа-г.

Изучено взаимодействие соединения IIа-г с хлорокисью фосфора. Показано, что нагревание указанных компонентов в течение 3—4 ч приводит к образованию 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолинов (IIIа-г) с 85—89% выходами. Установлено, что они также легко подвергаются сернокислотному гидролизу с образованием β -(2-гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовых кислот (IV а-г) с 81—84% выходами.

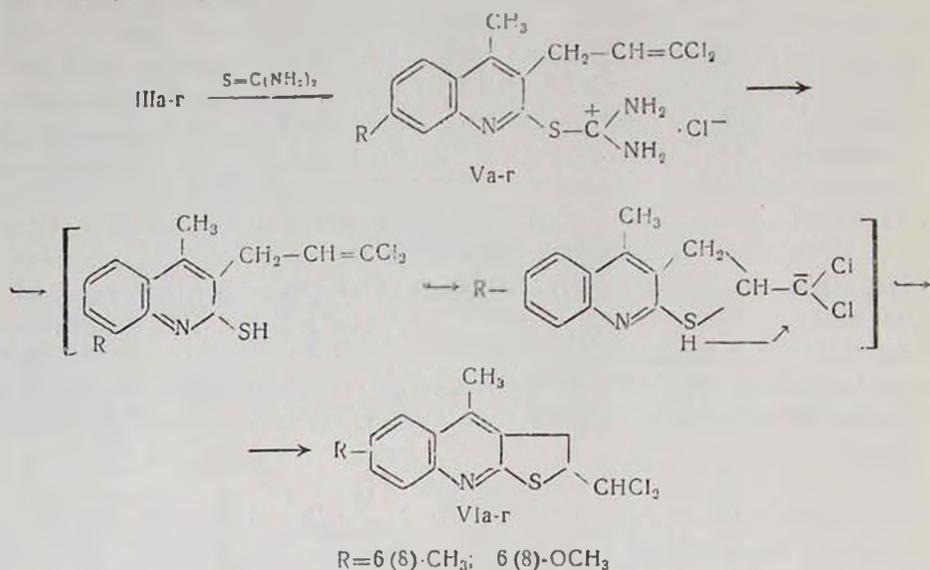


Синтезированные 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (III а-г) являются хорошими исходными для получения новых гетероциклических систем, в частности тиенохинолинов. В литературе имеются некоторые сообщения о синтезе линейных тиенохинолинов путем гетероциклизации [5—9]. Описана также клайзенсовская перегруппировка 4-аллилтиоксихинолинов, приводящая к синтезу угловых тиенохинолинов [10].

Нами изучено взаимодействие 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолинов (III а-г) с тиомочевниной. Показано, что при нагревании указанных исходных соединений в безводном ацетоне получают соли хинолилтиурония—щелочной гидролиз которых сопровождается гетеро-

циклизацией с образованием целевых 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидро-2,3-в/хинолинов (IV а-г) с выходами 82—87%.

По-видимому, образовавшаяся в результате гидролиза свободная меркапто группа, будучи сильным нуклеофилом, легко атакует β -углеродный атом в дихлораллильной группе с замыканием дигидротиофенового цикла по схеме:



Строение синтезированных соединений установлено на основании физико-химических данных.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian», рабочая частота 60 МГц, в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II ст. активности, проявитель—пары йода).

Толидиды и анидиды α -(3,3-дихлораллил)ацетоуксусной кислоты (Ia-г). К алколюляту, полученному из 100 мл абс. этилового спирта и 2,3 г (0,1 моля) металлического натрия, прибавляют 0,1 моля о(п)-толидидов или о(п)-анидидов [3] ацетоуксусной кислоты. Через 30 мин при перемешивании добавляют 20,7 г (0,1 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1 [4] и кипятят на водяной бане 5—6 ч до слабоосновной реакции. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 200 мл воды, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта или циклогексана (табл. 1).

2-Гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (IIa-г). Смесь 0,1 моля Iа-г и 50 г ПФК нагревают на водяной бане при 80—90° 10 ч, выливают на лед, нейтрализуют и оставляют на ночь. Осадок отфиль-

гровывают и перекристаллизовывают из спирта (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (>C=O амидн.): 1660 (>C=C<).

2-Хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (III а-г). Смесь 0,05 моля II а-г и 50 мл хлорокси фосфора нагревают на кипящей водяной бане около 4 ч. Под уменьшенным давлением отгоняют избыток хлорокси фосфора, к остатку прибавляют 100 г толченого льда, оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 3).

Таблица 1

Толуиллы и анизиды α -(3',3'-дихлораллил)ацетоуксусной кислоты (Iа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
Ia	<i>o</i> -CH ₃	83	91—92	0,60*	4,81	23,49	4,67	23,67
Iб	<i>n</i> -CH ₃	79	85—86	0,53*	4,59	28,91	4,67	23,67
Iв	<i>o</i> -OCH ₃	77	88—89	0,68**	4,58	22,19	4,43	22,47
Iг	<i>n</i> -OCH ₃	79	92—93	0,58**	4,34	22,69	4,43	22,47

ТСХ в системах: * этилацетат—хлороформ, 2:1; ** хлороформ—гексан, 6:1.

Таблица 2

2-Гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (IIа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
IIa	6-CH ₃	96	237	0,63*	59,71	4,43	5,03	24,85	59,57	4,61	4,96	25,18
IIб	8-CH ₃	91	202	0,72*	59,39	4,79	4,80	25,31	59,57	4,61	4,96	25,18
IIв	6-OCH ₃	94	212—213	0,55*	56,51	4,22	4,60	23,61	56,38	4,36	4,70	23,83
IIг	8-OCH ₃	90	192—193	0,65**	56,21	4,52	4,57	24,03	56,38	4,36	4,70	23,83

ТСХ в системах: * этилацетат—хлороформ, 2:1; ** этилацетат—хлороформ, 1:1

β -(2-Гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовые кислоты (IV а-г).

а) Смесь 0,01 моля соединения I а-г и 25 мл 96% серной кислоты нагревают на водяной бане 2 ч, выливают на 50 г толченого льда, отфильтровывают, осадок растворяют в разбавленной щелочи, щелочной раствор отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

б) К 0,01 моля соединения II а-г прибавляют 20 мл конц. серной кислоты и нагревают при 60° 1 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему опыту.

2-Хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (II а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
II а	6-Н ₃	89	92-93	0,41*	4,19	35,68	4,66	35,44
II б	8-СН ₃	88	107-108	0,7**	4,78	35,21	4,66	35,44
III в	6-ОСН ₃	85	144-145	0,53***	4,3	33,79	4,42	33,65
III г	8-ОСН ₃	89	115-116	0,52***	4,60	33,41	4,42	33,65

ТСХ в системах: * 6 из л-гекан, 1:1; ** бензол-гексан, 1:2; *** хлороформ-гексан 2:1; **** хлороформ-гексан, 1:1.

в) Раствор 0,01 моля соединения III а-г в 20 мл конц. серной кислоты нагревают при 60° 1,5 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему опыту (табл. 4). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640

(>C=O амид.); 1730 (>C=O кислот.); 2700-3000 (ОН кислот.).

Таблица 4

3-(2-Гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропеновые кислоты (IV а-г)

Соединение	R	Выход, %			Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
		а	б	в		С	Н	N	С	Н	N
IV а	6-СН ₃	90	95	84	225	63,39	6,25	5,87	68,57	6,12	5,71
IV б	8-СН ₃	91	94	82	224	63,74	5,97	5,63	68,57	6,12	5,71
IV в	6-ОСН ₃	89	92	81	219-220	64,21	5,89	5,19	61,37	5,75	5,36
IV г	8-ОСН ₃	82	91	83	204-205	64,50	5,62	5,41	64,37	5,75	5,36

Хлористый S-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолилтиуроний (V а-г). Смесь 0,1 моля III а-г и 9,98 г (0,13 моля) тиомочевины в 100 мл сухого ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. После охлаждения полученные желтые кристаллы отфильтровывают и промывают безводным ацетоном (табл. 5).

2-Дихлорметил-4-метил-2,3-дигидропиено[2,3-в]хинолины (IV а-г). Водный раствор 0,1 моля V а-г подщелачивают до pH=10. Смесь нагревают 1 ч, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта или четыреххлористого углерода (табл. 6). Спектр ПМР, (CCl₄), τ , м. д. (R=8-СН₃); 2,45 с (3H, СН₃); 2,80 с (3H, СН₃); 3,85 д (2H, СН₂); 4,80 кв (H, СH); 6,30 д (H, СHСl₂); 7,8-8,2 м (3H, аром.); (R=6-ОСН₃): 2,75 с (3H, СН₃); 3,75 д (2H, СН₂); 4,00 с (3H, ОСН₃); 4,67 кв (H, СH); 6,10 д (H, СHСl₂); 7,7-8,1 м (3H, аром.).

Таблица 5

Хлористый S-[3-(3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолин]тауроний (Vа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
				C	H	N	Cl	S	C	H	N	Cl	S
Va	6-CH ₃	95	150-151	47,68	4,0	11,28	28,64	8,61	47,81	4,25	11,15	28,29	8,50
Vб	8-CH ₃	96	151-152	47,95	4,12	11,07	28,64	8,42	47,11	4,25	11,5	28,29	8,50
Vв	6-OCCH ₃	97	160	16,01	1,9	10,64	26,41	8,41	15,87	1,0	14,70	7,13	3,15
Vг	8-OCCH ₃	94	210	15,72	3,91	10,54	27,37	8,67	15,26	1,16	10,70	7,13	3,15

Таблица 6

2-Дихлорэтил-4-метил-2,3-дигидроин (2,3-дихлорэтил) (Vа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
Vа	6-CH ₃	87	140-141	0,51*	4,88	24,65	10,83	4,70	23,83	10,74
Vб	8-CH ₃	84	95-96	0,68**	4,61	23,63	10,88	4,70	23,83	10,74
Vв	6-OCCH ₃	86	133-134	0,45***	4,31	22,88	10,31	4,46	22,61	10,19
Vг	8-OCCH ₃	83	15-154	0,42****	4,58	22,46	10,03	4,46	22,61	10,19

ТСХ в системах: * хлороформ-гексан, 4:1; ** хлороформ-гексан, 1:2;

*** хлороформ-гексан, 2:1; **** хлороформ-гексан, 5:1.

3-(3',3'-ди-фтораллил)-2-ди-фторети (ФБР)У.У.С.Н) ԽԵՆՈՒԽՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒՐՈՒՊԱՂՅԱՆ, Ի. Լ. ԱՆՔՍՏՅԱՆ և Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մինեզված են α-(3',3'-դիբրոարալիլ) ացետորացախաթթվի օ(ո)-տոլուիդիդներ և օ(ո)-անիլիդիդներ, որոնց ծծմբական թթվում ջրկլացմամբ ստացվել են β-(2-հիդրոբսի-4-մեթիլ-3-խինոլիլ) պրոպիլանաթթուներ: Վերջիններս ստացվել են նաև 2-բրո-իամ 2-հիդրոբսի-(3',3'-դիբրոարալիլ)-4-մեթիլխինոլինները ծծմբական թթվում առաջացելով, որոնք իրենց հերթին ստացվել են ակադակալված տոլուիդիդները և անիլիդիդները ՊՁԲ՝ ջրկլացմամբ: Յուրյ է ստրված, որ S-[3-(3',3'-դիբրոարալիլ)-4-մեթիլ-2-խինոլիլ] թիուրոնիումային ազիբի հիմնային հիդրոլիզից 2-մեթիլպատո-3-(3',3'-դիբրոարալիլ)-4-մեթիլխինոլինների փոխարեն ստացվել են նրանց ջրկլացման համապատասխան արդյունքները՝ 2-դիբրոմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոթիբենո (2,3-Յ) խինոլիններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS 3-(3',3'-DICHLOROALLYL)- -2-HYDROXY (MERCAPTO)QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGKIAN, I. L. ALEKSANIAN and A. A. AVETISSIAN

o(*n*)-Toluidides and *o*(*n*)-anizidides of α -[3',3'-dichloroallyl]acetoacetic acid have been synthesized and by cyclization of the formers in sulfuric acid the β -(2-hydroxi-4-methyl-3-quinolyl)propionic acid have been obtained. The later were also obtained by heating 2-chloro or 2-hydroxi-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-methylquinolines (which were obtained by PPA cyclization of substituted toluidides and anizidides) in sulfuric acid. It is shown that by alkaline hydrolysis of S-[3',3'-dichloroallyl]-4-methyl-2-quinolyl]thiuronium salts instead of 2-mercapto-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-methylquinolines, the results of their cyclization, respectively 2-dichloromethyl-4-methyl-2,3-dihydro-2,3-b/quinolines have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алексанян И. Л., Гюльбудагян Л. В.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 258.
2. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 7, с. 470.
3. Fierz-David, Ziegler — Helv. Chim. Acta, 1928, 11, с. 779, 781.
- 4: Шахназарян Г. М., Саакян Л. А., Дангян М. Т.—ЖОрХ, 1968, т. 4, № 9, с. 1588.
5. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г., Квочко Т. В.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 4, с. 365.
6. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 254.
7. Shanmugam P., Kanakarajan K., Soundarajan N. — Synthesis, 1976, № 9, p. 595.
8. Gnarasekaram A., Soundarajan N., Shanmugam P. — Synthesis, 1977, № 9, с. 612.
9. Grundon M. F., James H. J. — Tetrah. Letters, 1971, № 49, p. 4727.
10. Maksumi Y. — Tetrah. Letters, 1966, № 51, p. 6399.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 46—54 (1994 г.)

УДК 547.831.781.785

ГЕТЕРОТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ АРИЛАМИДОВ α -(3'-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ)АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XI 1993

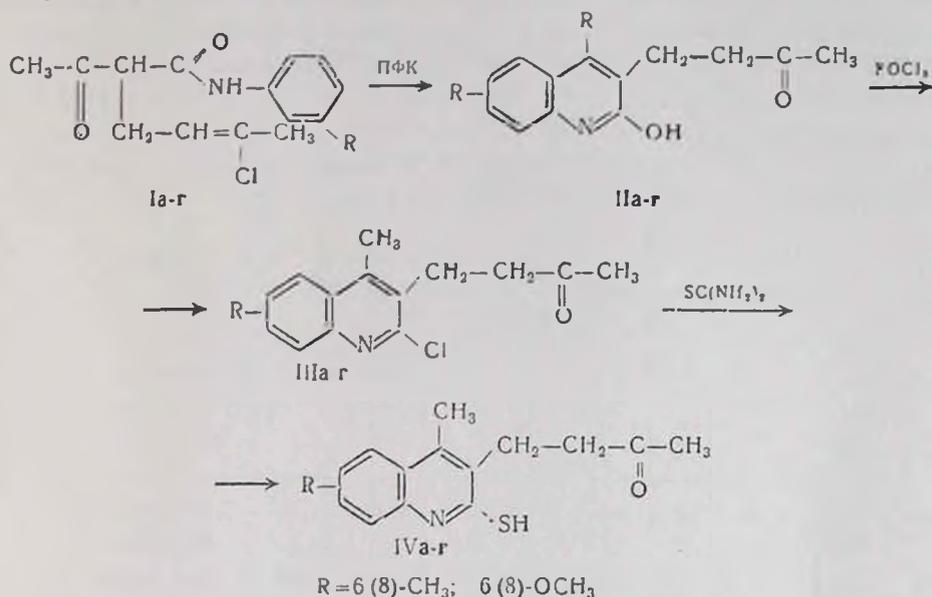
Разработан метод синтеза замещенных 2,3-дигидро-4Н-пирано(тиопирано)/2,3-в/хинолинов гетероциклизацией ариламидов α -(3'-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусной кислоты.

Табл. 6, библиограф. ссылок 4.

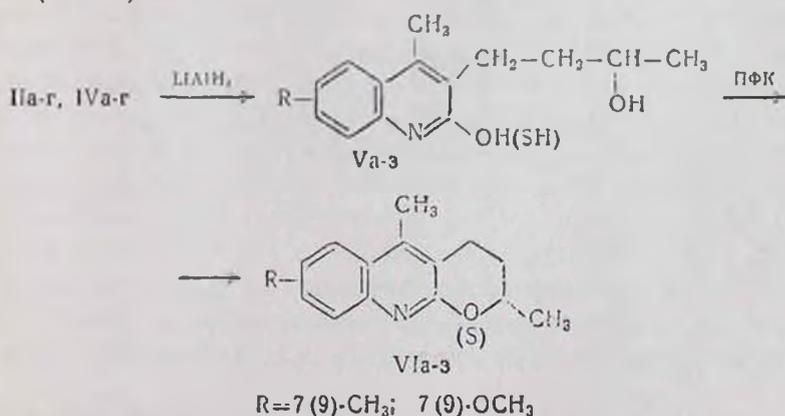
В продолжение исследований по синтезу гетероциклических соединений хинолинового ряда [1—3] в данной работе из *o*(*n*)-толуидидов и

о п)-анизидов [4] алкилированием получены соответствующие арил-амиды α -(3'-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусной кислоты (I а-г), которые далее при нагревании при 80—85° в присутствии ПФК подвергнуты гетероциклизации с образованием соответствующих замещенных 2-гидрокси-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолинов (II а-г). При этом одновременно с гетероциклизацией происходит кислотный гидролиз хлоркротильной группы в карбонильную.

Осуществлен синтез 2-хлорхинолилбутанонов (III а-г) взаимодействием II (а-г) с хлорокисью фосфора, которые далее под действием тиомочевины превращены в соответствующие 2-меркапто-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолины (IV а-г) по схеме:



Синтезированы 2-гидрокси(меркапто)-3-(3'-гидроксибутил)хинолины (Va-з) взаимодействием 2-гидрокси(меркапто)-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолинов (II а-г, IV а-г) с алюмогидридом лития, которые далее гетероциклизацией под действием ПФК превращены в соответствующие целевые 2,5-диметил-2,3-дигидро-4Н-пирано(тиопирано) /2,3-в/хинолины (VI а-з) по схеме:



Строение полученных соединений доказано физико-химическими методами.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре „Hitachi—Perkin—Elmer R 20“, в качестве внутреннего стандарта использован ГМДС. Спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ на окиси алюминия II ст. активности, проявитель—пары йода.

Толуидиды и анизидиды α -(3'-хлор-2'-бутенил)ацетоуксусной кислоты (Iа-г). К алколюляту, полученному из 100 мл абс. этилового спирта и 2,3 г (0,1 моля) металлического натрия, прибавляют 0,1 моля толуидидов или анизидидов [4] ацетоуксусной кислоты, через 30 мин, перемешивая, добавляют 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-бутена и кипятят на водяной бане 5—6 ч до слабоосновной реакции. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 200 мл воды, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта или декана (табл. 1).

Таблица 1
Толуидиды и анизидиды α -(3'-хлор-2'-бутенил)ацетоуксусной кислоты (Iа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
Ia	<i>n</i> -CH ₃	89	98—99	0,43*	4,87	12,52	5,00	12,70
Iб	<i>o</i> -CH ₃	87	88—89	0,46*	5,11	12,90	5,00	12,70
Iв	<i>n</i> -OCH ₃	79	104—105	0,53**	4,68	12,38	4,74	12,01
Iг	<i>o</i> -OCH ₃	81	72—73	0,57**	4,01	12,27	4,74	12,01

ТСХ в системах: * хлороформ—гексан, 1:1. ** этилацетат—хлороформ, 2:1.

2-Гидрокси-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолины (IIа-г). Смесь 0,05 моля I а-г и 40 г ПФК нагревают на водяной бане при 80—85° до прекращения выделения хлористого водорода (20—25 ч). Реакционную смесь выливают на лед и оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды или тетрагидрофурана. Наличие ацетильной группы в боковой цепи доказано галоформной реакцией. Получены 2,4-динитрофенилгидразоны (табл. 2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1715 (C=O кетон.), 1640 (C=O амидн.).

2-Хлор-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолины (IIIа-г). Смесь 0,1 моля II а-г и 70 мл хлорокси фосфора нагревают на кипящей водяной бане около 3 ч. Под уменьшенным давлением отгоняют хлорокись фосфора, к остатку прибавляют 200 г толченого льда и оставляют на ночь.

Таблица 2

2-Гидроксизобутиронол (3-оксобутиронол) (IIa-g)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %			2,4-Динитрофенилгидразон			
				C	H	N	C	H	N	т. пл., °C	найдено, %	вычислено, %	
											N	N	
IIa	6-CH ₃	78	167-168	0,57*	74,21	6,57	5,99	74,07	6,70	5,76	263	16,47	16,55
IIб	8-CH ₃	76	163-164	0,75**	73,98	6,83	5,64	74,07	6,70	5,76	255	16,62	16,55
IIв	6-OCH ₃	87	160-161	0,51***	69,71	6,80	5,31	69,50	6,56	5,41	181	16,08	15,95
IIг	8-OCH ₃	65	115-116	0,60***	61,31	6,23	5,58	60,51	6,06	5,40	174	16,10	15,95

ТСХ в сист.мах: * спирт-гексан, 1:4; ** ацетон-гексан, 1:1; *** хлороформ-гексан, 1:1.

После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 3).

Таблица 3
2-Хлор-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолины (IIIa-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f ^o	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
IIIa	6-CH ₃	96	95-96	0,47	5,26	18,81	5,35	13,58
IIIб	8-CH ₃	97	86-87	0,43	5,44	13,39	5,35	13,58
IIIв	6-OCH ₃	95	81-82	0,48	5,10	12,98	5,04	12,79
IIIг	8-OCH ₃	93	70-71	0,44	5,15	12,60	5,04	12,79

^o ТСХ в бензоле.

2-Меркапто-3-(3'-оксобутил)-4-метилхинолины (IVa-г). 0,1 моля IIIa-г, 10 г (0,13 моля) тиомочевины в 100 мл безводного ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. Ацетон отгоняют, осадок растворяют в воде, подщелачивают из растворов 10% NaOH. Смесь нагревают 1 ч, после чего осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:1). Получены соответствующие гидразоны (табл. 4). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1715 (C=O); 1290 (C=S тиоамидн.).

2-Гидрокси(меркапто)-3-(3'-гидроксibuтил)-4-метилхинолины (V a-з). К 0,2 г (0,0057 моля) алюмогидрида лития приливают 100 мл абс. тетрагидрофурана и при постоянном перемешивании и температуре кипения ТГФ прибавляют по каплям раствор 0,02 моля соединения II a-г или IV a-г в 100 мл тетрагидрофурана. Кипячение продолжают в течение 2 ч. По окончании реакции смесь охлаждают ледяной водой и при перемешивании очень осторожно (по каплям) прибавляют 0,20 мл воды, затем 0,20 мл 15% раствора NaOH и еще 0,60 мл воды. Смесь фильтруют, ТГФ удаляют, остаток перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:1) (табл. 5). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=O амидн.); 1290 (C=S тиоамидн.); 3500 (OH).

2,5-Диметил-4H-2,3-дигидропирано(тиопирано)/2,3-в/хинолины (VIa-з). Смесь 0,05 моля Va-з и 30 г ПФК нагревают при 110° в течение 3 ч. После охлаждения смесь выливают на лед, подщелачивают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:1) или четыреххлористого углерода (табл. 6). Спектр ПМР, δ , м. д.: (CCl₄) VIa, 1,40 д (3H, 2-CH₃), 1,8 кв (2H, 3-CH₂); 2,43 с (3H, 5-CH₃); 2,64 с (3H, 7-CH₃); 2,77 т (2H, 4-CH₂); 4,25 м (1H, CH); 7,00-7,68 м (3H, аром.), VIe (CF₃COOH); 1,04 д (3H, 2-CH₃); 1,82 кв (2H, 3-CH₂); 2,16 с (3H, 5-CH₃); 2,40 с (3H, 9-CH₃); 2,62 т (2H, 4-CH₂); 4,02 м (H, CH); 6,62-7,02 м (3H, аром.); VIв (CCl₄): 1,41 д (3H, 2-CH₃); 2,0 кв (2H, 3-CH₂); 2,44 с (3H, 5-CH₃); 2,77 т (2H, 4-CH₂); 3,75 с (3H, 7-OCH₃); 4,25 м (H, CH); 7,00-7,60 м (3H, аром.).

Таблица 4

2-Метил-10-метил-7-октобутил-1-метилхлориды (2-)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _T	Найдено, %		Вычислено, %		2,4-Динитрофенилгидразон		
					N	S	N	S	т. пл., °C	найдено, %	вычислено, %
										N	N
IVa	6-CH ₃	80	121-122	0,63*	5,61	12,10	5,41	12,36	202-203	16,09	15,94
IVб	8-CH ₃	81	110-111	0,58**	5,27	12,30	5,40	12,36	175-176	15,82	15,94
IVв	6-O-CH ₃	79	120-121	0,60***	5,04	11,53	5,09	11,63	170-171	15,31	15,38
IVг	8-O-CH ₃	74	101-102	0,62***	5,17	11,50	5,09	11,63	159-160	15,46	15,38

ТСХ в системах: * спирт-гексан, 1:4; ** хлороформ-четырёххлористый углерод, 1:1; *** хлороформ-гексан, 1:2.

Таблица 5

2-Гидрокси(меркапто)-3-(3'-гидроксипропил)-4-метилхинолины (Va-з)

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	f	Найдено, %				Вычислено, %				
					C	H	N	S	C	H	N	S	
Va	6-CH ₃	O	72	183	0,54*	73,34	7,89	5,58	—	73,47	7,76	5,71	—
Vб	8-CH ₃	O	71	190	0,63**	73,61	7,60	5,38	—	73,47	7,76	5,71	—
Vв	6-OCH ₃	O	80	181	0,41***	69,05	7,16	5,41	—	68,96	7,28	5,36	—
Vг	8-OCH ₂	O	81	134	0,53***	68,78	7,41	5,23	—	68,96	7,28	5,36	—
Vд	6-CH ₃	S	72	145	0,58*	69,09	7,12	5,22	12,50	68,96	7,27	5,36	12,26
Ve	8-CH ₂	S	70	132	0,64**	68,82	7,41	5,49	12,07	68,96	7,27	5,36	12,26
Vж	6-CH ₂ O	S	75	140	0,46***	64,88	6,97	5,16	11,35	64,98	6,86	5,05	11,55
Vз	8-OCH ₃	S	74	124	0,57***	65,08	6,74	4,97	11,68	64,98	6,86	5,05	11,55

ТСХ в системах: * спирт—гексан, 1:4; ** ацетон—гексан, 2:1; *** ацетон—хлороформ, 2:1.

2,5-Димер и-2,3 диги-про-Н-пи-ано(пиопиран-2)/2,3 в х-нолины (VIa з)

Таблица 6

Соедине- ние	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %					Вычислено, %				
						C	H	N	S	C	H	N	S		
VIa	7-CH ₃	O	87	148-149	0,56*	79,38	7,34	6,26	—	79,29	7,49	6,17	—		
VIб	9-CH ₃	O	79	135-136	0,54**	79,17	7,64	6,05	—	79,29	7,49	6,17	—		
VIв	7-OCH ₃	O	79	144-145	0,40**	71,18	6,87	5,84	—	74,07	6,99	5,76	—		
VIг	9-OCH ₃	O	78	110-111	0,50**	73,98	7,11	5,69	—	74,07	6,99	5,76	—		
VIд	7-CH ₃	S	90	117-118	0,59*	74,16	6,85	5,67	13,31	74,07	6,99	5,76	13,17		
VIе	9-CH ₃	S	85	120-121	0,53**	73,94	7,12	5,88	12,98	74,07	6,99	5,76	13,17		
VIж	7-OCH ₃	S	81	116-117	0,54*	69,63	6,41	5,62	12,19	69,50	6,56	5,41	12,35		
VIз	9-OCH ₃	S	80	107-108	0,52*	69,42	6,68	5,28	12,43	69,50	6,56	5,41	12,35		

ТСХ в истемах: * х-о, оформ-гексан, 1:1; ** х-ороформ-ацетон, 2:1.

ՀԵՏԵՐՈՆԵԹՅԻԿԻԿ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ α -(3'-ՔԼՈՐ-2'-ԲՈՒՏԵՆԻԼ)-
ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԱՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻՑ

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

Մշակված է հետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզի հղանակ α -(3'-քլոր-2'-բուտենիլ) ացետոքացախաթթվի արիլամիդների հիմքի վրա: Ստացվել են 2,5-դիմեթիլ-2,3-դիհիդրո-4H-պիրանո (թիոպիրանո) (2,3-*b*) խինոլիններ:

HETEROCYCLIC COMPOUNDS FROM ARYLAMIDES OF
 α -(3'-CHLORO-2'-BUTENYL)-ACETO ACETICACID

L. V. GYULBUDAGIAN, I. L. ALEKSANIAN and A. A. AVETISSIAN

A method of synthesis of heterocyclic compounds on the basis arylamides of α -(3'-chloro-2'-butenyl)-aceto acetic acid has been worked out 2,5-dimethyl-2,3-dihydro-4H-pirano(tiopirano)/2,3-b/quinolines have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудагян Л. В., Дургарян В. Г.—ХГС, 1972, № 4, с. 534.
2. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Асрян Р. С.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 493:
3. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 540:
4. Fierz-David, Ziegler — Helv. Chim. Acta, 1928. № 11, с. 779, 780.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 54—60 (1994 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.391.1.37

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА
ФУРФУРИЛОВОГО ЭФИРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.

Г. О. ТОРОСЯН, А. А. АКОПЯН, и А. М. ГЛАОЯН

Ереванский университет «Грачя Ачарян»

Поступило 29 IV 1994

Недавно было установлено, что продолжительное нагревание фурфурилакрилата (100 ч, при 90—92°, в присутствии неозона Д) приводит к образованию продукта циклизации-3-6-эпокси-3 α ,6,7,7 α -тетрагидро-3H-бензо[с]фуран-1-она с выходом 10%. Циклизация проходит с высоким выходом (50%) на диатомите. В присутствии AlCl₃ имеет место полимеризация [1].

Согласно данным Зауера и Зустмана, реакция Дильса-Альдера проходит по согласованному механизму, однако две новые связи обра-

зуются несинхронно [2]. Известен пример изменения соотношения эндо/экзо-изомеров продукта диенового синтеза метилакрилата с циклопентадиеном в различных растворителях [3].

Нами исследовано влияние растворителей на циклизацию фурфурилакрилата. Оказалось, что изменение диэлектрической проницаемости растворителя влияет на выход продукта циклизации (табл.).

Таблица

Циклизация фурфурилакрилата
(100 ч при 90—92°)

Растворитель	ϵ [4]	Выход, %
Толуол	2,4	10
Дибензиловый эфир	—	10
Метилцеллозольн	15,9	12
Пропанол	20,1	12
ДМФА	36,7	15
Этиленгликоль	37,7	15
ДМСО	48,9	20
Формамид	109,5	22
N-метилформамид	182,4	26

Увеличение полярности растворителя приводит к увеличению выхода продукта циклизации. По всей вероятности, реакция проходит через полярное состояние, которое стабилизируется полярным растворителем. Об этом свидетельствует также увеличение выхода продукта циклизации при проведении реакции на диатомите.

Таким образом, нами обнаружен эффект растворителя при внутримолекулярной термической циклизации фурфурилакрилата.

Экспериментальная часть

3 α ,6-Эпокси-3 α ,6,7,7 α -тетрагидро-3H-бензо[с]фуран-1-он. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 1 г (6,6 ммоль) фурфурилакрилата в 10 мл растворителя. Смесь выдерживали при 90—92° 100 ч, после чего экстрагировали в аппарате Сокслета 200 мл хлороформа в течение 6 ч. После удаления хлороформа в роторном испарителе из экстракта получили маслянистую вязкую массу. При медленном (по каплям) осаждении ее 150 мл абс. эфира образовались светло-желтые кристаллы, т. пл. 119—121°, R_f 0,69 (хлороформ-гексан, 1:1).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O), 1630 (CH=CH). -Спектр ПМР: δ , м. д.: 1,1—1,45 м (3H, CH=CH₂); 3,32 м (2H, CH₂O); 5,12 м (1H, OCH); 6,50 м (2H, CH=CH). Найдено, %: C 63,46; H 5,55. C₈H₈O₃. Вычислено, %: C 63,26; H 5,26:

ЛИТЕРАТУРА

1. Торосян Г. О., Акопян А. А., Торосян А. Т., Бабаян А. Т. — ХГС, 1990, № 4, с. 457.
2. Sauer J., Sastmann R. — Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, v. 19, p. 779.
3. Berson J. A., Hamlet Z., Mueller W. A. — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 84, p. 297.
- 4: Райхардт Х. — Растворители в органической химии. Л., Химия, 1973.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 56—60 (1994 г.)

УДК 542.947+542.951.8+547.333

О МЕХАНИЗМЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ 1,5-БИС
(ТРИАЛКИЛАММОНИИ)ПЕНТИН-2-ГАЛОГЕНИДОВ

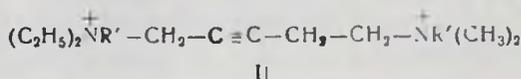
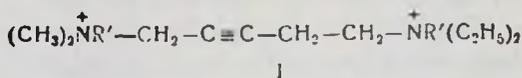
А. Т. БАБАЯН и Л. А. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VII 1992

Изучение водно-щелочного расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний) пентин-2-галогенидов было продиктовано желанием выяснить, какая из реакций отщепления окажется предпочтительной при одинаковой степени протонной подвижности водородных атомов, ответственных за расщепление [1, 2].

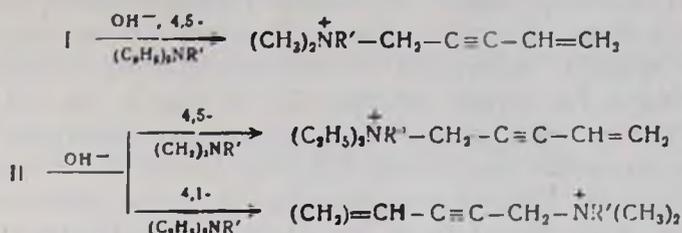
Синтезированы соли общей формулы I и II [3].



Выбор солей I и II обеспечивал следующие три необходимых условия: 1. как при β-, так и при δ-отщеплениях уходит протонподвижный атом водорода в положении 4; 2. расщепление происходит ступенчато: отщепление первой молекулы третичного амина происходит при комнатной температуре, отщепление второй молекулы требует нагревания; 3. по природе отщепившегося амина можно судить о направлении реакции.

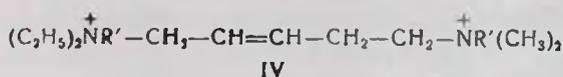
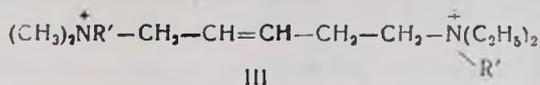
Результаты водно-щелочного расщепления изучаемых солей указывают на определенное влияние на ход реакции состава и положения аммонийных групп. В солях I, содержащих в положении I две метильные группы, независимо от природы R' (метил, аллил, бензил), происходит 100% отщепление (C₂H₅)₂NR', т. е. имеет место β-отщепление (4,5-отщепление). В случае солей II с обратным расположением триалкиламмонийных групп имеет место также δ-отщепление (4,1-отщепление). Наличие

в положении 1 аллильной или бензильной групп значительно подавляет 4,1-отщепление.



Образование моноаммониевой соли с пентен-2-ин-4-ильной группой в случае 4,1-отщепления свидетельствует о наличии процесса изомеризации, происходящего либо до, либо после 4,1-отщепления.

Соли I и II не полностью обеспечивают тождественность условий для 4,5- и 4,1-отщеплений. В одном случае (при 4,1-отщеплении) образование двойной связи сопровождается перемещением тройной связи, а в другом (при 4,5-отщеплении)—без затрагивания этой связи. Поэтому, чтобы исключить хотя бы частично это различие, были синтезированы соли III, IV с пентен-2-ильной общей группой [3].



Расщепление этих солей в обоих направлениях приводит к моноаммониевой соли с одной и той же непредельной группой [4]. В солях III происходит исключительно 4,5-отщепление, в солях IV с обратным расположением аммонийных групп также имеет место 4,1-отщепление: в случае, когда $\text{R}' = \text{CH}_3$ это направление достигает 17%, а при $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5-$ всего 3%.

Изучалась кинетика расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний)пентин-2-галогенидов с одинаковым составом аммонийных групп в 1 и 5 положениях, а именно, 1,5-бис(триметиламмоний)-(V), 1,5-бис(диметилэтиламмоний)-(VI), 1,5-бис(диэтилметиламмоний)пентинов-2-(VII). Значения констант скоростей расщепления диаммониевых солей V—VII показывают, как замена одной, а затем и двух метильных групп на этильные (соответственно соли VI и VII) приводит к заметному понижению скорости реакции (0,0248; 0,0196; 0,0111).

Изучалась также кинетика расщепления солей с различным составом алкильных групп в положениях 1 и 5 [6]. Данные приведены в таблице.

Результаты расщепления этих солей указывают на влияние состава аммонийных групп на скорость реакции. Наличие в положении 1 триметил-, диметилаллил- или диметилбензиламмониевой групп приводит

к 100% 4,5-отщеплению. Замена двух метильных групп на этильные в некоторой степени способствует 4,1-отщеплению. Это хорошо заметно в случае солей, содержащих аллильную и бензильную группы. Следовательно, в изучаемых солях увеличение электроотрицательного индукционного эффекта аммониевой группы в положении 1 препятствует 4,1-отщеплению. Из данных таблицы следует также, что чем больше нуклеофугность, тем больше константа скорости отщепления. Но в любом случае основным направлением реакции остается 4,5-отщепление аммониевой группы. Наблюдаемые результаты можно объяснить, если принять, что в изучаемых солях возможность 4,1-отщепления находится в зависимости от протонной подвижности водородных атомов т. е. чем стабильнее образующийся ирид, тем меньше шансов для 4,1-отщепления [6].

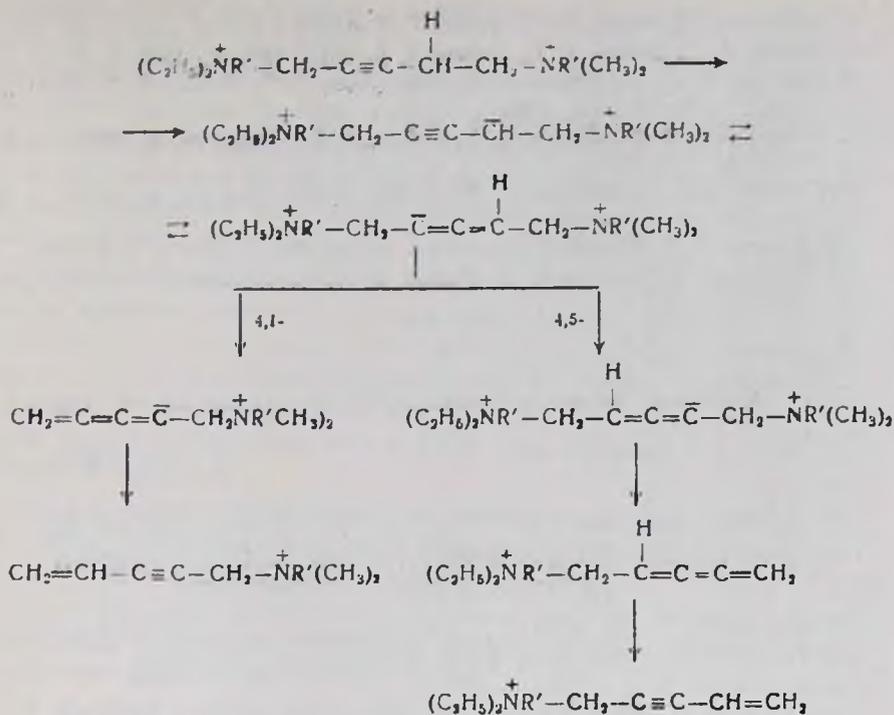
Таблица

Константы скоростей расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний)пентинов 2 (I—V) при 20°

Соединение	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}_2 \end{array} \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C} \equiv \text{CCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}_3 \end{array}$		Константа скорости, л/моль·с
	$\text{R}_2^+ \text{NR}'$	$\text{R}_3^+ \text{NR}'$	
I	$(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+$	$\text{CH}_3 \text{N}^+ (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,0102
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+$	0,0215
III	$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C} \equiv \text{CH}_2$	0,0222
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$	0,0262
V	$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$	0,0200

Одним из возможных объяснений наблюдаемого факта можно считать то, что 4,1-отщеплению предшествует прототропная изомеризация ацетиленовой группы в алленовую с образованием 1,5-бис(триалкиламмоний)пентадиенов-2,3, в которых направление расщепления связано с протонной подвижностью атомов водорода положений 4 и 2. Отщепление амина с диэтилалкильной группировкой связано, по всей вероятности, с тем, что протонная подвижность атома водорода положения 4 в промежуточно образованной алленовой соли выше, чем в положении 2.

Однако, если бы в действительности происходило промежуточное образование этой алленовой соли, ее депротонирование привело бы к предпочтительному образованию карбаниона у углерода, близкого к наиболее нуклеофугной группировке. Иначе, говоря, при этом во всех случаях происходило бы отщепление метилсодержащего нуклеофуга [7—9]. Более логично допустить, что отщепление амина происходит от промежуточного мезомерного иона по схеме:



О вероятности такого рода нейтрализации образующегося заряда говорят результаты замещения аммониевой группы в 1-триалкиламмонийпентен-4-инах-2 под влиянием вторичных аминов [10]. Этот карбанион может тут же нейтрализоваться с образованием продукта 4,5-присоединения в виде вторичного амина. На самом деле [11] это направление реализуется лишь в незначительной степени. В основном карбанион передвигается в положение 1 и нейтрализуется в положении 2 с присоединением водорода. Образующийся при этом 1-триалкиламмоний-5-диалкиламинопентадиен-2,3 устойчив при комнатной температуре и расщепляется под действием водной щелочи с образованием диалкиламинопентенина.

Все вышележащее придает нам уверенность в справедливости нашего предположения о том, что 4,1-отщеплению предшествует превращение в карбанион 1,5-бис(триалкиламмоний)пентадиена-2,3, который в щелочных условиях реакции легко подвергается δ -отщеплению с образованием продукта 4,1-отщепления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С.—ДАН АрмССР, 1964, т. 38, с. 157.
2. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С.—Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, с. 253.
3. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С., Бабалян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1965, т. 19, № 5, с. 367.
4. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С.—Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, с. 263.

5. Бабаян А. Т., Ананян Э. С., Бабаян Г. Т.—ДАН АрмССР, 1973, т. 56, № 1, с. 27.
6. Ананян Э. С., Бабаян А. Т., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 394.
7. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Мартиросян Г. Т., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 12, с. 1026.
8. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 712.
9. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
10. Кочарян С. Т., Ахинян О. А., Бабаян А. Т.—ЖОРХ, 1973, т. 9, с. 678.
11. Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Ахинян О. А.—ДАН АрмССР, 1973, т. 56, № 4, с. 244.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 60—63 (1994 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XX. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ-(4- ФЕНИЛОКСИ-2-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ)АММОНИЯ

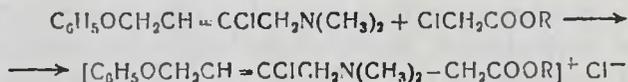
А. В. БАБАХАНИЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Ж. Р. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 30 IV 1994

Изучение бактерицидных свойств четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) позволило выявить зависимость активности от их химического строения и определило целесообразность поиска новых эффективных антимикробных и дезинфицирующих средств среди ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС. Определенный интерес, несомненно, представляют поверхностно-активные ЧАС, содержащие ароматическое ядро. Как показали исследования [1, 2], поверхностная активность ЧАС с арилбутенильной группой увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, связанного с атомом азота сложноэфирной группировкой.

Для синтеза поверхностно-активных ЧАС, содержащих хлор в предельной группе, нами использован 1-диметиламино-4-фенилокси-2-хлорбутен-2-[3]. Взаимодействием последнего с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимолекулярных количествах синтезированы при комнатной температуре соответствующие ЧАС I—VII (табл. 1).



I. R=C₅H₁₁. II. R=C₆H₁₃. III. R=C₇H₁₅. IV. R=C₈H₁₇. V. R=C₉H₁₉.

VI. R=C₁₀H₂₁. VII. R=C₁₅H₂₅.

Полученные ЧАС представляют собой хорошо растворимые в воде белые кристаллические вещества.

Поверхностное натяжение (σ) 1-процентных водных растворов ЧАС измеряли согласно [4] при температуре $30 \pm 0,1^\circ$. Из зависимости $\sigma = f(\ln C)$ определяли критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и рассчитывали поверхностную активность (G). Изучение поверхностной активности, мицеллообразующей способности показало, что синтезированные ЧАС являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (МПАВ). Исходя из того, что коллоидно-химические процессы, протекающие при растворении МПАВ в воде количественно, изучаются методами термодинамики, определены термодинамические величины мицеллообразования, на основе которых рассчитано число $-CH_2$ -групп молекул ЧАС, вытянутых в воду (n_s). В изученном ряду с удлинением R σ и ККМ уменьшаются, а G и n_s увеличиваются (табл. 1).

Пенсообразующую способность определяли из пеноустойчивости (h) 1% водных растворов ЧАС [5]. Результаты свидетельствуют о низкой пеннообразующей способности ЧАС.

За последние годы наблюдается определенная тенденция к повышению частоты гнойно-воспалительных процессов, осложняющих течение послеоперационного периода у больных, и одним из основных возбудителей является стафилококк. Отмечена также возрастающая роль грамотрицательной микрофлоры в этиологии внутрибольничной инфекции. Для профилактики внутрибольничных инфекций в качестве обеззараживающих средств с успехом могут быть использованы хлорсодержащие ненасыщенные поверхностно-активные ЧАС [6—9].

Изучение антимикробной активности водных растворов ЧАС I—VII проведено по общепринятой методике с использованием батистовых тестов, обсемененных эталонными штаммами кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906). Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что все изученные ЧАС обладают бактерицидной активностью в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка. Активность исследованных соединений также находится в зависимости от длины алкильного радикала. Наибольшей эффективностью обладает ЧАС VI с децилоксикарбонилметильным радикалом, обеспечивающее гибель кишечной палочки и золотистого стафилококка в 0,025% концентрации и экспозиции 15 и 10 мин, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR—20». Температуры плавления определены из термограмм, снятых на дериватографе «Q—1000» системы Паулик-Эрдей.

Пентилоксикарбонилметилдиметил (4-фенилокси-2-хлор-2-бутенил) аммонийхлорид. Смесь 2,3 г. (0,01 моля) 1-диметиламино-2-хлор-4-фенилоксибутена-2 и 1,7 г (0,01 моля) пентилового эфира монохлоруксус-

Таблица 1

Константы и некоторые коллоидно химические характеристики соединений
 $[C_6H_5OCH_2(N=CClCH_2N(CH_3)_2CH_2COOR)]^+ Cl^-$

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			$\sigma \cdot 10^3$, н/м	ККМ $\cdot 10^3$, кмоль/м ³	G, н · м ² /кмоль	$\eta_{в}$	η
				N	Cl ⁻	Cl	N	C ⁻	Cl					
I	C ₆ H ₁₁	95	106	3,74	9,11	18,10	3,59	9,08	18,16	45,3	67,40	2	0	0
II	C ₈ H ₁₃	84	103	3,65	8,78	17,49	3,46	8,77	17,53	40,0	51,71	5	0,68	0
III	C ₇ H ₁₅	65	100	3,71	8,45	16,96	3,35	8,47	16,95	37,0	20,45	13	1,36	0,1
IV	C ₈ H ₁₇	62	97	3,21	8,20	16,86	3,24	8,20	16,40	32,1	10,32	30	2,04	0,3
V	C ₉ H ₁₉	60	95	3,65	7,97	15,92	3,14	7,94	15,88	31,4	6,26	75	3,40	0,6
VI	C ₁₀ H ₂₁	72	93	3,07	7,83	15,27	3,04	7,70	15,40	30,5	3,12	195	4,08	0,7
VII	C ₁₂ H ₂₅	57	91	3,18	7,10	15,07	2,87	7,26	14,51	29,2	1,55	250	4,90	0,8

ной кислоты выдерживали при комнатной температуре в течение 3—4 суток. Образовавшуюся кристаллическую соль фильтровали, промывали эфиром и сушили в эксикаторе. Получено 3,7 г (95%) вещества с т. пл. 106°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 ($-\text{C}=\text{C}-\text{CH}-$); 1600, 1580, 1460 (C_6H_5); 1730 ($-\text{COO}-$). Аналогично получены остальные соли (табл. 1).

Таблица 2
Бактерицидная активность ЧАС I—VII
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOR}]^+ \text{Cl}^-$

Со динение	R	Концентрация водных растворов, ‰	Экспозиция, мин	
			кишечная палочка	золотистый стафилококк
I	C_3H_{11}	0,1	20	10
		0,05	>30	30
II	C_6H_{12}	0,05	30	20
		0,025	>30	>30
III	C_7H_{13}	0,05	20	10
		0,025	>30	>30
IV	C_8H_{17}	0,05	15	5
		0,025	>30	>30
V	C_9H_{19}	0,05	5	5
		0,025	>30	25
VI	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	0,05	5	5
		0,025	15	10
VII	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	0,05	25	20
		0,025	>30	>30

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Руди В. П., Буряк В. С., Подольская В. И., Ганущак Н. И. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 10, с. 2178.
2. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 12, с. 766.
3. Бабаханян А. В., Худавердян Г. А., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1932, т. 35, № 7, с. 465.
4. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймана, М., Высшая школа, 1972, с. 126, 136.
5. Поверхностно-активные вещества. Справочник/под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого, Л., Химия, 1979, с. 294, 342.
6. Мхитаров С. Г., Бабаханян А. В., Зильфян А. В., Бержанов Г. С. — Сб. научн. трудов ЕрМИ «Эпидемиология и профилактика госпитальных инфекций», 1987, с. 56.
7. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Экспер. и клин. мед., 1988, т. 28, № 1, с. 96.
8. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 271.
9. Бабаян Ж. Р., Бабаханян А. В., Цетлин В. М., Соколова Н. Ф., Акопян Г. С. — Экспер. и клин. мед., 1990, т. 30, № 1, с. 96.

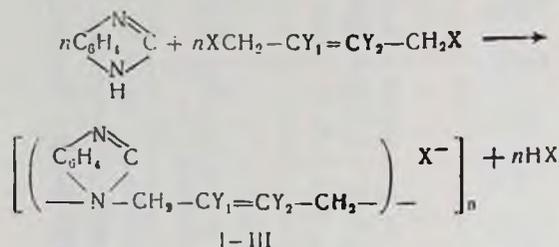
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА

Н. Л. АСАТРЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

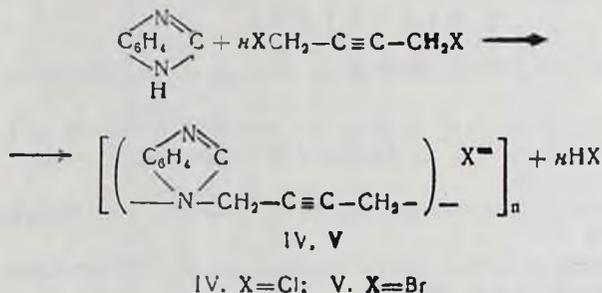
Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 9 V 1994

Из литературы известно, что бензимидазол и его производные применяются в качестве ингибиторов коррозии в нейтральных средах [1]. Поведение этих соединений в кислой среде сравнительно мало изучено. С этой целью нами синтезированы полиаммониевые соединения на основе бензимидазола и 1,4-дигалогеналкен(ин)ов-2.



I. X=Cl, Y₁=Y₂=H; II X=Br, Y₁=H, Y₂=Cl; III. X=Br, Y₁=Y₂=Cl.



Выходы продуктов реакции практически количественные. Данные относительно продуктов реакции представлены в табл. 1.

Гравиметрическим методом исследованы ингибирующие свойства полученных полиаммониевых солей. Испытания проводились в 14% технической соляной кислоте при 100° на Ст. 3 и концентрации ингибитора 1%. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что все полученные полиаммониевые соли являются ингибиторами кислотной коррозии [2]. Наиболее эффективными являются соединения IV и V, полученные взаимодействием бензимидазола и 1,4-дигалогенбутинов, причем при переходе от

хлористой к бромистой полиаммониевой соли наблюдается повышение ингибирующей активности.

Высокие защитные свойства полученных полиаммониевых солей связаны с наличием нескольких адсорбционных центров: $C \equiv C$, $C = C$, C_6H_6 , >N- и т. д. [3].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20».

Полиаммониевые соли I—V (табл. 1). Смесь 0,1 моля бензимидазола и соответствующего 1,4-дигалогенбутена-2 (или 1,4-дигалогенбутиена-2) нагревалась в диэтиловом эфире на водяной бане 6 ч.

После отгонки эфира полученная полиаммониевая соль несколько раз промывалась эфиром и высушивалась. В ИК спектре имеются полосы поглощения, характерные для $C = C$ и $C - C$ -связей ($1650, 2230 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 1

Соединения I—V

Соединение	X	Y ₁	Y ₂	Выход, %	Т, град. С	η _{сп} ²⁰	N, %	
							найдено	вычислено
I	Cl	II	II	88	90—92	0,14	13,51	13,57
II	Br	II	Cl	82	110—113	0,16	9,72	9,84
III	Br	Cl	Cl	84	119—122	0,18	8,72	8,77
IV	Cl	—	—	86	70—72	0,11	13,62	13,69
V	Br	—	—	83	82—84	0,13	11,21	11,24

Таблица 2

Результаты гравиметрических испытаний соединений I—V

Соединение	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Ингибиторный эффект, γ = ρ ₀ /ρ	Степень защиты, Z, %
I	1	32	65	98,46
II	1	25	83	98,80
III	1	21	99	98,99
IV	1	16	130	99,23
V	1	11	189	99,47
Без ингибитора		2034		

ЛИТЕРАТУРА

1. Королева В. Р.—Защита металлов, 1984, т. 20, № 6, с. 978.
2. Минюк А. К.—Физико-химическая механика материалов, 1985, т. 21, № 1, с. 84.
3. Путилова И. Н., Балежин С. А., Баранник В. П.—Ингибиторы коррозии металлов, М., Госхимиздат, 1954, с. 185.

Получение амидов протекает через стадию получения карбоксилатов аммония I. С этой точки зрения, несмотря на большую активность амидов в качестве ингибиторов кислотной коррозии, экономически выгоднее применять смесь карбоксилатов аммония.

Учитывая дешевизну и эффективность полученных ингибиторов кислотной коррозии, они предлагаются для применения в процессе солянокислотных обработок глубоководных пластов нефтедобывающей промышленности, а также при очистке от накипи оборудования химической и энергетической промышленности.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре «UR-20», спектры ПМР—на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внешний стандарт—ТМС).

Получение смеси карбоксилатов аммония. К 38,8 г (0,2 моля) ди-3-хлорбутен-2-иламина прибавляют 12 мл воды и 16,2 г (0,2 моля) смеси алифатических карбоновых кислот и нагревают до 60° 3 ч до получения гомогенного раствора. Воду отгоняют, осадок промывают диэтиловым эфиром и высушивают. Получают 53,7 г (98%) смеси карбоксилатов аммония в виде кристаллов светло-коричневого цвета.

Таблица

Результаты гравиметрических исследований

№	Наименование ингибитора	Концентрация %	Скорость коррозии г./м ² ч	Ингибиторный эффект, $\gamma = P_0/P$	Степень защиты, Z, %
I	Без ингибитора	—	1828		
I	Смесь карбоксилатов аммония	1	6,8	269	99,63
II	Смесь амидов	1	5,5	332	99,70

Получение смеси амидов алифатических кислот. К 38,8 г (0,2 моля) ди-3-хлорбутен-2-иламина прибавляют 50 мл толуола и 32,4 г (0,4 моля) смеси алифатических карбоновых кислот (муравьиной—2, уксусной—13, пропионовой—19, масляной—66%) и нагревают до 200° 3 ч, отгоняя при этом азеотропную смесь воды с толуолом и избыток кислот. Остаток перегоняют под вакуумом, получают 51 г продукта.

Получение ди-(3-хлорбутен-2-ил)-амида уксусной кислоты. К смеси 19,4 г (0,1 моля) ди-(3-хлорбутен-2-ил)-амина и 25 мл толуола прибавляют 12 г (0,2 моля) уксусной кислоты и нагревают до 110—120°. При этом отгоняется азеотропная смесь воды с толуолом. Остаток перегоняют под вакуумом. Выход ди-(3-хлорбутен-2-ил)-амида уксусной кислоты 19,2 г (91,5%), т. кип. 170—171°/4 мм, т. пл. 124—125°. Найдено, %: N 5,89. C₁₀H₁₅NOCl₂. Вычислено, %: N 5,93. В ИК спектре имеются полосы поглощения, характерные для C=C и C=O связей (1670 см⁻¹).

ПМР спектр, δ , м. д.: 5,05—5,5 м (2H, —CН=), 3,75 τ $\left(4\text{H, N} \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)$,
 2,13 с (6H, —ССl—СН₂), 1,92 с $\left(3\text{H, CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right)$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 995483 (1930), СССР /Тагмазян К. Ц., Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Тагмазян Н. К., Торосян Г. О., Антонян С. Б., Бабаян А. Т.—Бюлл. изобр., 1983, № 35.
2. Авт. свид. 1136437 (1993), СССР /Тагмазян К. Ц., Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Тагмазян Н. К., Торосян Г. О., Азатян Л. Г., Овсепян М. Е., Ахичьян О. А., Гончаров М. П., Марьяна М. П., Бабаян А. Т., Бахтамян А. А.—Бюлл. изобр., 1984, № 34.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 68—70 (1994 г.)

УДК 541(64+126)

УСИЛЕНИЕ АНТИПИРИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МОНОГИДРАТА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ МОДИФИКАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ЕГО ЧАСТИЦ

Г. Б. АЙВАЗЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 1. VI 1994

Согласно существующим представлениям [1], антипирирующее действие гидратов оксида алюминия обусловлено их дегидратацией при термическом воздействии на полимерный композит, что обеспечивает интенсивный теплоотвод от источника тепла (процесс дегидратации сильно эндотермичен) и разбавление горючих продуктов разложения полимерной матрицы парами воды. Однако необходимо отметить, что механизм антипирирующего действия гидратов оксида алюминия изучен недостаточно, а имеющиеся в литературе сведения носят в большинстве своем эмпирический характер.

Поверхностная модификация минеральных наполнителей улучшает их совместимость с полимерной матрицей, что положительно отражается на физико-механических свойствах композитов. В случае гидратов оксида алюминия это позволяет повысить их содержание в композите, одновременно снижая стоимость и пожароопасность материала. При исследовании материалов, наполненных модифицированным моногидратом оксида алюминия, нами обнаружено существенное повышение эффективности антипирирования.

В качестве модификатора поверхности дисперсного наполнителя использовали пальмитиновую кислоту, полимерной матрицы—поливи-

нилбутираль (ПВБ) и поливинилхлорид (ПВХ). Модификатор наносили на поверхность минеральных частиц из раствора в диэтиловом эфире.

Исследовалась зависимость кислородного индекса (КИ) от степени модификации наполнителя (табл. 1). Как видно из представленных данных, при степени модификации выше 0,5 масс. % наблюдается резкий скачок КИ, дальнейшее увеличение количества пальмитиновой кислоты выше 1,5 масс. % на значении КИ практически не сказывается.

Таблица 1

Зависимость КИ композиций поливинилбутирля от степени модификации моногидрата оксида алюминия (степень наполнения — 50 масс. %)

Степень модификации, масс. %	0	0,5	1,0	1,5	3,0	5,0
КИ, объемн. %, O ₂	27,5	27,8	34,5	36,5	36,7	36,2

При модификации поверхности гидрата окиси алюминия происходит блокирование поверхностных гидроксильных групп. Не исключено, что неизменность КИ при степени модификации выше 1,5 масс. % связана с насыщением поверхности частиц модификатором. Но в таком случае ответственной за антипирирующее действие моногидрата оксида алюминия становится не дегидратация, а специфическое взаимодействие на границе раздела фаз деградирующий полимер-наполнитель.

Исследована также зависимость кислородного индекса полученных композиций от степени наполнения (табл. 2). Как видно из представленных данных, эффективность модифицированного наполнителя проявляется уже при его содержании ~20 масс. %. Для достижения такого же эффекта при использовании немодифицированного моногидрата оксида алюминия содержание последнего должно быть >80 масс. %. Обращает на себя внимание, что при увеличении степени наполнения разница КИ в случае модифицированного и немодифицированного наполнителей постепенно уменьшается. При этом КИ композиций ПВБ, наполненных модифицированным наполнителем, при степенях наполнения выше 20 масс. % почти не изменяется, в то время как в случае немодифицированного наполнителя растет. Такой характер зависимости заставляет предположить, что при относительно малых степенях наполнения определяющим является специфическое взаимодействие на границе раздела фаз, при высоких — дегидратация моногидрата оксида алюминия.

Увеличение эффективности антипирирования моногидрата оксида алюминия посредством модификации поверхности его частиц пальмитиновой кислотой наглядно проявляется и в композициях на основе ПВХ. Как видно из представленных в табл. 3 данных, модифицированный наполнитель существенно эффективнее немодифицированного во всем исследованном интервале степеней наполнения. При этом, как и

в случае ПВВ, для модифицированного наполнителя наблюдается тенденция к «запределиванию» зависимости КИ от степени наполнения. Однако эта тенденция значительно менее выражена. Такое различие характера зависимостей при изменении химической природы полимерной матрицы невозможно объяснить, если исключить роль взаимодействия разлагающегося под воздействием пламени полимера с наполнителем.

Таблица 2

Зависимость КИ композиций поливинилбутираля от степени наполнения гидратом оксида алюминия

Наполнитель	КИ, объемн. % O ₂					
	Степень наполнения, масс. %					
	0	20	30	40	50	80
Немодифицированный	18,5	20,0	21,5	24,5	27,5	33,0
Модифицированный 1,5 масс. % пальмитиновой кислоты	18,5	35,0	35,0	37,5	37,5	37,5

Таблица 3

Зависимость КИ композиций поливинилхлорида от степени наполнения моногидратом оксида алюминия

Наполнитель	КИ, объемн. % O ₂			
	Степень наполнения, масс. %			
	0	20	30	40
Немодифицированный	49,0	51,0	60,0	72,0
Модифицированный 1,5 масс. % пальмитиновой кислоты	49,0	63,0	76,0	82,0

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о несовершенстве существующих представлений о механизме антипирюющего действия гидратов оксида алюминия. Несомненно, что невозможно пренебрегать поверхностными явлениями на границе раздела фаз. Однако имеющихся сведений в настоящее время недостаточно для предположений о природе этих взаимодействий, о механизме снижения горючести полимерных материалов при введении в них гидратов оксида алюминия.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. — Горение полимерных материалов, М., Наука, 1981, 280 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕДИ, СОПОЛИМЕРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Г. Б. АЙВАЗЯН, М. Н. САРКИСЯН, Н. Н. НЕРСИСЯН, и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван.

Поступило 1 VI 1994

Сополимеры акрилового ряда широко применяются в качестве регуляторов устойчивости различных природных и промышленных дисперсий. Известно, что эффективность применения полимерных флокулянтов значительным образом зависит как от природы используемого флокулянта, так и от характеристик дисперсных систем [1]. Поэтому с целью интенсификации очистки промышленных стоков в настоящей работе исследовано влияние различных характеристик флокулянтов на процесс седиментации дисперсной фазы.

В качестве полиакриловых флокулянтов использовали сополимеры акриловой кислоты с акрилонитрилом. При этом содержание акриловой кислоты варьировалось в пределах 0,25—0,625 масс.%. Исследования проводили на модельных сточных водах, содержащих 250, 500 и 1000 мг/л ионов Cu^{2+} . Осаждение осуществляли 10% водным раствором едкого натра, доводя pH сточной воды до 9,0. Скорость седиментации частиц дисперсной фазы ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) оценивали по скорости перемещения границы раздела между осветленной и неосветленной частями сточной воды в мерном цилиндре объемом 100 мл. Результаты экспериментов сведены в табл. 1—4.

Таблица 1

Зависимость скорости седиментации частиц гидроксида меди
от концентрации ионов меди в сточной воде (pH=9,0)

Концентрация ионов меди, мг/л	100	250	500	1000
Скорость седиментации, мм/мин	10,0	4,8	2,2	1,9

Приведенные результаты (табл. 2, 4) показывают, что при увеличении содержания карбоксильных групп в макромолекулах флокулянта (при концентрациях ионов меди в сточной воде 250 и 1000 мг/л) наблюдается резкое увеличение скорости седиментации дисперсной фазы. Очевидно, такую зависимость можно связать с тем, что при увеличении концентрации анионных групп ($-\text{COO}^-$) увеличивается вероятность необратимой хемосорбции полимерной молекулы на поверхности частиц гидроксида меди, т. е. увеличиваются доли активных столкновений макромолекулярный клубок—дисперсная частица и дисперсная частица с сорбированной молекулой флокулянта—другая частица.

Однако при концентрации ионов меди 500 мг/л наблюдается совершенно обратная картина—увеличение содержания ионогенных групп снижает эффективность действия флокулянтов (табл. 3).

Таблица 2

Зависимость скорости седиментации частиц гидроксида меди от концентрации флокулянта и содержания карбоксильных групп в сополимере
(рН = 9,0; концентрация ионов меди — 250 мг/л)

Содержание карбоксильных групп в сополимере, масс. %	Концентрация флокулянта мг/л		
	0,5	1,0	1,5
Скорость седиментации, мм/мин			
0,25	10,0	16,0	18,0
0,50	20,0	22,0	21,0
0,625	72,0	48,0	36,0

Таблица 3

Зависимость скорости седиментации частиц гидроксида меди от концентрации флокулянта и содержания карбоксильных групп в сополимере (рН = 9,0; концентрация ионов меди в сточной воде 500 мг/л)

Содержание карбоксильных групп в сополимере, масс. %	Концентрация флокулянта мг/л		
	0,5	1,0	1,5
Скорость седиментации, мм/мин			
0,25	34,0	28,0	21,5
0,50	5,5	6,0	12,0
0,625	3,5	6,2	0,8

Данные табл. 1 показывают, что при изменении концентрации ионов меди от 250 до 500 мг/л значительно (в 2,5 раза) снижается скорость седиментации частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это свидетельствует о резком увеличении числа частиц дисперсной фазы как за счет увеличения концентрации меди, так и за счет измельчения частиц гидроксида меди. Следовательно, если не учитывать взаимодействия частиц, увеличение концентрации ионов металла вдвое приводит к увеличению концентрации частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ примерно в 5 раз, а поверхность раздела фаз возрастает в 25 раз. Это приводит к интенсификации взаимодействия гидроксильные группы поверхности частиц—карбоксильные группы флокулянта. С увеличением концентрации последних более вероятно плотная упаковка макромолекул на поверхности частиц, что затрудняет взаимодействие частиц дисперсной фазы между собой, происходит относительная стабилизация системы.

При концентрации ионов меди 1000 мг/л картина внешне напоминает наблюдавшуюся при концентрации Cu^{2+} 250 мг/л. (табл. 4). По

всей вероятности, это связано с тем, что при этом из-за дальнейшего увеличения числа частиц в системе происходит взаимодействие модифицированных (с макромолекулами флокулянта на поверхности) и немодифицированных частиц дисперсной фазы. Следует отметить, что в данном случае увеличение концентрации меди не приводит к измельчению дисперсной фазы в сравнении с предыдущей концентрацией (500 мг/л), т. е. число частиц увеличивается линейно.

Таблица 4

Зависимость скорости седиментации частиц гидроксида меди от концентрации флокулянта и содержания карбоксильных групп в сополимере (рН=9,0; концентрация ионов меди в сточной воде 1000 мг/л)

Содержание карбоксильных групп в сополимере, масс %	Концентрация флокулянта, мг/л		
	0,5	1,0	1,5
	Скорость седиментации, мм/мин		
0,25	1,3	1,0	1,5
0,50	3,2	3,4	1,7
0,625	8,0	7,5	16,0

Обращает на себя внимание также зависимость эффективности флокулирования от концентрации флокулянта. Так, при концентрациях ионов меди 250 и 500 мг/л меньшие концентрации флокулянтов более эффективны, приводят к наибольшему увеличению скорости седиментации (табл. 2, 3), что говорит о преобладании взаимодействий типа частица—флокулянт и модифицированная частица—другая частица. Увеличение концентрации флокулянта снижает эффективность флокулирующего действия, что объясняется стабилизирующим действием модификации поверхности частиц дисперсной фазы макромолекулами флокулянта.

Обратная картина—более высокие концентрации флокулянта эффективнее—наблюдается при высоком (1000 мг/л) содержании меди в сточной воде (табл. 4), т. е. в этом случае соотношение флокулянт-дисперсная фаза таково, что преобладающим взаимодействием являются частица—макромолекула и модифицированная частица—другая частица. Подобная картина естественна, если учесть, что зависимость скорости седиментации дисперсной фазы от концентрации флокулянта описывается кривой с максимумом [2], т. е. вначале при увеличении концентрации флокулянта (при постоянстве содержания дисперсной фазы) происходит возрастание скорости седиментации, затем, при определенных значениях концентрации флокулянта, скорость падает и зачастую становится ниже, чем в отсутствие флокулянта. Такой ход кривой означает недостаточность количества флокулянта для эффективного осуществления взаимодействия частица—макромолекула и частица—другая частица при низких значениях концентрации полимера и

его избыток, приводящий к стабилизационным эффектам при высоких концентрациях полимерной компоненты, что и наблюдается в наших экспериментах.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показано, что:

— сополимеры акриловой кислоты с акрилонитрилом могут служить эффективными флокулянтами при извлечении ионов меди из сточных вод посредством осаждения в виде гидроокиси меди;

— флокулирующая эффективность находится в зависимости от природы полимера, его концентрации и содержания дисперсной фазы в сточной воде;

— при выборе флокулянта и его оптимальной концентрации необходимо учитывать возможности взаимодействия между частицами дисперсной фазы и макромолекулами флокулирующего агента, между модифицированными частицами и между модифицированными и немодифицированными частицами. При этом, поскольку система гетерофазна, решающее значение имеет отношение количества флокулянта к поверхности раздела фаз.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Запольский А. К., Баран А. А. — Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л., Химия, 1937. 268 с.
2. Баран А. А. — Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев, Наукова думка, 1986. 248 с.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 74—78 (1994 г.)

УДК 547.236+678.664/678.026.3

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ 1-КАРБЭТОКСИ-3,5-ДИ(β-ОКСИЭТИЛ)ГЕКСАГИДРО-СИММ- ТРИАЗИНА

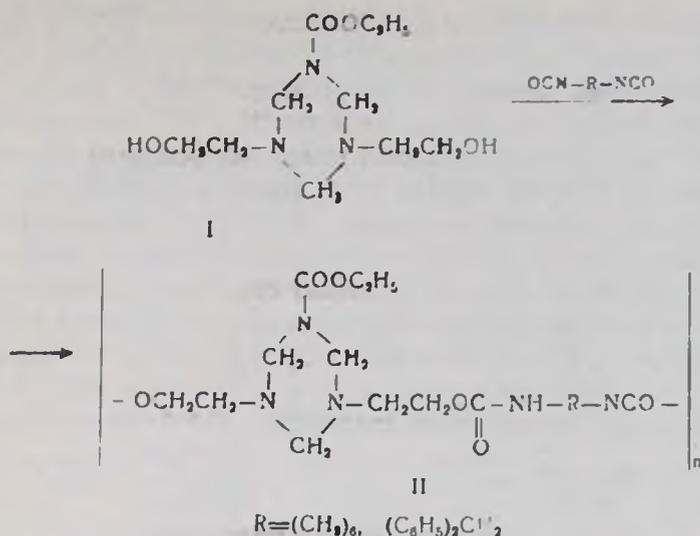
Д. И. ОГАНЕСЯН, А. А. АБРААМЯН, Ф. С. КИНОЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 VII 1988

Ранее нами был осуществлен синтез полиуретанов (ПУ) на основе 1,3,5-трис(β-оксиэтил)гексагидро-симм-триазина, на основе которых получены покрытия и изучены некоторые свойства последних [1].

В продолжение исследований по синтезу ПУ, содержащих в главной полимерной цепи триазиновые циклы, и с целью получения полимерных пленок на их основе нами синтезирован и охарактеризован новый триазиносодержащий диол—1-карбэтоксигексагидро-симм-триазин, который с диизоцианатами образует ПУ (II) по схеме:



Синтез соединения I осуществляли по модифицированной методике [2] взаимодействием формалина, моноэтаноламина и этилуретана в мольных соотношениях 3:2:1, соответственно.

Соединение II получали взаимодействием эквимольных количеств I в присутствии 0,05% (от общей массы исходных компонентов) дибутилдилаурината олова (ДЛО) при 40° в течение 3 ч в диоксане.

Полученные полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в обычных органических растворителях. При стоянии на воздухе при комнатной температуре в течение 20 дней полученные ПУ теряют растворимость в указанных растворителях и лишь набухают в них. Выходы и некоторые их свойства даны в экспериментальной части.

Полиуретанообразование на разных стадиях превращения исходных веществ исследовали на примере взаимодействия I с гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) методом ИК спектроскопии при 25 и 4С°.

В ИК спектре I обнаружены полосы поглощения 3500—3200, 1050, 1710 и 1240 см^{-1} , характерные валентным колебаниям первичной OH-

группы, $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$ и C—O—C эфирной группы, соответственно, а для

ГМДИ—2270 см^{-1} , характерная асимметричным валентным колебаниям NCO-группы.

Следует отметить, что в процессе полиуретанообразования при 25° в течение 340 мин не наблюдается изменения интегральной интенсивности ($\int J J_0$) полос поглощения NCO-групп и лишь после указанного времени соотношение интенсивностей NCO-групп снижается, в то время как при 40° этот процесс заканчивается в течение 180 мин (табл. 1).

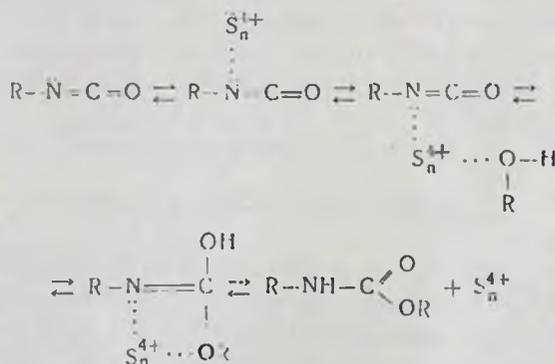
При синтезе ПУ многими исследователями [3—5] использованы различные каталитические системы, однако в этих работах отсутствуют однозначные представления об их действии и механизме.

С целью выяснения каталитического эффекта ДЛО изучено поведение последнего при получении II на основе I и ГМДИ в диоксане ИК спектральным методом. Сняты спектры ДЛО с исходными компонентами в отдельности и в их смеси при 25 и 40°. Установлено, что при 25° в течение 1 ч не наблюдается изменения основных полос поглощений имеющихся групп. Однако с повышением температуры до 40° за этот же период в смеси изоцианат — ДЛО (1:1) наблюдается появление новой полосы — 2340 см⁻¹, что, очевидно, является результатом взаимодействия неподеленной электронной пары азота диизоцианата с атомом металла катализатора. Это согласуется с данными работы [3]. В спектре смеси ДЛО, диизоцианата и I (1:1:1), кроме основных областей поглощения, обнаружены узкие полосы поглощения при 3350, 3470 и 1530—1570 см⁻¹, характерные валентным колебаниям NH- и COO- групп.

Таблица 1
Изменение интенсивности полос поглощения групп в процессе образования ПУ

Интегральная интенсивность / I ₀	Время, мин
1,1	150
1,4	120
1,65	90
2,0	60
2,2	30

На основании этих данных, хотя однозначно нельзя конкретизировать механизм катализа, но все же можно предположить вероятность образования комплекса по схеме:



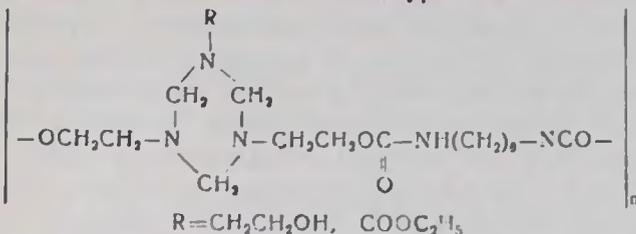
На основе I или 1,3,5-трис(β-оксиэтил)гексагидро-симм-триазина и ГМДИ получены полиуретановые эластичные, прозрачные пленки непосредственно на поверхности целлофановой подложки методом полива 15% раствором с последующим высушиванием. Следует отметить, что

на основе ароматического диизоцианата-4,4'-дифенилметандиизоцианата получаются хрупкие, мутные пленки.

Некоторые свойства полученных пленок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физ-ко-механические свойства полиуретановых пленок



R	Растворитель	Прочность на разрыв, кгс/см ²	Относительное удлинение, %	Многократный изгиб	Водостойкость, %	Водопоглощение, %
CH ₂ CH ₂ OH	диоксан	36,3	83,3	911	22,6	6,49
	хлороформ	13,8	78,7	804	1,7	5,40
	ацетон	50,5	55,0	—	6,2	12,48
	ДМФА	40,1	71,6	—	15,2	4,65
COOC ₂ H ₅	диоксан	129,2	93,3	980	5,9	15,7

Из таблицы видно, что свойства пленок отличаются в зависимости от природы растворителя, остаточное количество которого имеет пластифицирующий эффект.

Следует отметить, что полученные таким образом ПУ не устойчивы к атмосферной влаге. Диэлектрические потери в ходе хранения возрастают. Причиной такого поведения могут быть остаточные изоцианатные группы ПУ.

Экспериментальная часть

Гексаметилен- и 4,4'-дифенилметандиизоцианаты были очищены согласно [6]. ДЛО применяли без дополнительной очистки. Используемые амины очищали перегонкой [7]. Этилуретан марки «х. ч.». Используемые растворители очищали общепринятыми методами [8].

1-Карбэтоксиг-3,5-ди(β-оксиэтил)гексагидро-симм-триазин (I). К 15 г 30% раствора формалина (0,015 моля) при перемешивании прикапывали раствор 4,45 г (0,05 моля) этилуретана в 6,1 г (0,1 моля) моноэтанолamina в течение 5—10 мин. Температура реакционной смеси поднималась до 45°, которую поддерживали в течение 1 ч. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 2,5 ч при 60—65°. После удаления воды и остатка формалина в вакууме водоструйного насоса продукт перегоняли при 140°/5 мм. Выход I 7 г (56%); n_D^{20} 1,4810; Найдено, %: N 17,58. C₁₀H₂₁N₃O₄. Вычислено, %: N 17,00.

Синтез ПУ. В четырехгорлую колбу с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенную хлоркальциевой трубкой для ввода аргона, помещали 0,01 моля 1, 0,05% ДЛО (от суммарной массы реагентов) и 5 мл свежеперегнанного диоксана. К полученной смеси при 40° в течение 10 мин прикапывали раствор 0,01 моля соответствующего диизоцианата в 10 мл диоксана. Смесь нагревали 3 ч при этой температуре. После охлаждения содержимое колбы разбавляли диоксаном и осаждали из дистиллированной воды. Образовавшийся полимер фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 54° /13 мм до постоянной массы. В случае ПУ II, где R = (CH₂)₆—выход 82% (от теоретич.): Т. размягч. 225—235°; [η] = 0,29; Найдено, %: N 17,0. C₁₈H₃₂ N₅O₆. Вычислено, %: N 16,6. ПУ III, где R = (C₆H₅)₂CH₂—выход 71% (от теоретич.); Т. размягч. 241—248°; [η] = 0,26. Найдено, %: N 14,6. C₂₅H₃₀N₅O₆. Вычислено, %: N 14,1.

Т. размягч. ПУ определяли на микронагревательном столике «Вое-тиус» с наблюдательным устройством «РНК-05». ИК спектры снимали на спектрометре «Спектог-75-IR». Образцы отбирали через каждые 30 мин для спектрометрического исследования. Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 20° в ДМФА.

Пленки, полученные при мольном соотношении диизоцианат-триол (диол)-диэтанолламин-1,3:1:0,5, соответственно, высушивали в течение 24 ч при 20° и 45 ч при 50°/14 мм. Механические свойства (прочность на разрыв, относительное удлинение и многократный изгиб) пленок, толщина которых равна 0,16—0,18 мм, определяли на разрывной машине «ZE-10» (по ГОСТ 11262—30) и на приборе «ДП-5/3». Водопоглощение и водостойкость пленок определяли согласно [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Оганесян Д. Н., Абрамян А. А., Аванесян Э. С., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 667.
2. Рашип А. М.— Вег, 1949, в. 82, р. 316.
3. Пронина И. А., Спирип Ю. Л., Благодравова А. А., Арефьева С. М., Гентмахер А. Р., Медведев С. С.— ДАН СССР, 1965, т. 101, с. 362.
4. Энтелис С. Г., Нестеров О. В.— Усп. хим., т. 35, № 12, с. 2194.
5. Smith H. A.— J. Appl. Polymer Sci., 1963, № 7, p. 65.
6. Мономеры для поликонденсации/под ред. В. В. Коршака, М., Мир, 1976, с. 328, 330.
7. Гаттерман Л., Виланд Г.— Практические работы по органической химии, М.-Л., Госхимиздат, 1948, 335 с.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Раддик Дж., Туле Э.— Органические растворители, М.-Л., 1958, 319 с.
9. Карякина М. И.— Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий, М., Химия, 1977, 238 с.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА ПРИ
ПОЛИУРЕТАНООБРАЗОВАНИИ И ОТВЕРЖДЕНИИ
ЭПОКСИОЛИГОМЕРОВ.

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. А. АБРААМЯН, М. В. ШАКАРЯНЦ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 1989

Ранее [1—2] нами на основе триазинов I и II и алифатических и ароматических диэтиоламинатов получены полиуретановые пленки и покрытия с хорошими физико-механическими свойствами.

В настоящей работе с целью определения реакционных активностей I и II при получении полиуретанов (ПУ), а также при использовании их в качестве отвердителей эпоксидных смол на примере гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и указанных триазинов изучены кинетика полиуретанобразования методом [3] конверсии NCO-групп и процесс отверждения ЭД-20 с помощью тех же триазинов по изменению предела прочности при сдвиге клеевых соединений от продолжительности отверждения при различных соотношениях исходных веществ.

Таблица 1

Зависимость снижения концентрации NCO-групп от продолжительности реакции в системах I-ГМДИ и II-ГМДИ при различных мольных соотношениях (концентрация ДЭА 0,12 моля)

Система	Снижение [NCO], %					
	I-ГМДИ			II-ГМДИ		
	1:1,1	1:1,2	1:1,3	1:1,1	1:1,2	1:1,3
Время снижения [NCO] мин						
1	68	73,5	81	67	73	76
3	72	80	89	70,5	77,5	84,5
5	79	90	95	73	83	90
10	88	94	97	72,5	90	96,5
15	93	96,5	98	72	93	98,5
20	96,5	97,5	99	71,5	92,5	99,5

Из табл. 1 видно, что при выбранных мольных соотношениях исходных веществ и постоянной концентрации диэтиламина (ДЭА) в качестве катализатора триазин I обладает более высокой реакционной способностью при полиуретанобразовании по сравнению с II.

В табл. 2 даны сравнительные прочностные характеристики полученных клеевых соединений.

Изучение зависимости предела прочности эпоксидных клеев от продолжительности отверждения при 80 и 100° при различных соотношениях веществ показало (табл. 3), что постепенное понижение содержания отвердителей (до 0,015 моля) I обеспечивает высокие значения по сравнению с ТЭА.

Таблица 2

Сравнительные прочностные характеристики клеевых соединений (ЭД-20—100 масс. ч., отвердитель—15 масс. ч.)

Клеевая композиция на основе ЭД-20 и ТЭА, I, II	$\sigma_{сд.}$ МПа при режиме отверждения		
	80° (3 ч)	80° (7 ч)	100° (3 ч)
ТЭА*	0	196	178
I	70	194	175
II	53,3	160	

* Известный отвердитель—триэтаноламин

При дальнейшем уменьшении количества отвердителей (до 0,05 моля) известный отвердитель не способен отверждать ЭД-20, в то время как I после 14-часового нагрева обеспечивает прочность при сдвиге 130 МПа.

Таблица 3

Зависимость предела прочности при сдвиге ($\sigma_{сд.}$) на образцах из стали-3 от продолжительности отверждения клеев на основе ЭД-20 (100 масс. ч) и отвердителей

Отвердитель, моль	$\sigma_{сд.}$ МПа при режиме отверждения									
	при 80°, ч					при 100°, ч				
	2	4	6	8	10	2	5	7	10	11
ТЭА										
0,015	—	—	—	—	—	0,5	0,7	0,9	1,0	1,8
0,1	0,4	0,8	8,0	19,0	19,5	—	—	—	—	—
I										
0,015	—	—	—	—	—	2,3	3,8	6,1	7,7	8,5
0,005	—	—	—	—	—	1,8	3,7	6,1	9,5	13
0,1	4,0	11,8	17	19,8	20	—	—	—	—	—
II										
0,1	3,0	8,2	14	16	16	—	—	—	—	—

При изучении зависимости предела прочности при сдвиге (табл. 3) при 80° установлено преимущество I в качестве отвердителя по сравнению с II и ТЭА.

Известно, что эпоксидные клеи обладают жесткостью, что при эксплуатации приводит к усадке клеевого шва. Во избежание этого эпок-

сильный клей ЭД-20 модифицировали различными низкомолекулярными смолами. Наибольший эффект через 3 ч при 80° достигается введением смолы ОДИ-8Ц, способствующей повышению прочности клея до 17 МПа, а введение остальных добавок не дает ощутимого эффекта, хотя качество клеевого шва улучшается. При повышении температуры отверждения до 100° уже через 6 ч обеспечивается прочность при сдвиге на образцах до 15,0 МПа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Д. Н., Абраамян А. А., Авагесян Э. С., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 667.
2. Оганесян Д. Н., Абраамян А. А., Киноян Ф. С., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—2, с. 74.
3. Григорьев А. П., Фростова О. Я.—Лабораторный практикум по технологии пластических масс, М., Высшая школа, т. 1, 1977, с. 239.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—2, стр. 61—84 (1994 г.)

УДК 647.872.3/574.675

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНОК.

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. А. АБРААМЯН, М. А. ХАЧАТРЯН, Ф. С. КИНОЯН
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 1989

Известно, что при старении полимерных пленок и покрытий происходят химические превращения и вследствие этого изменяются их физико-механические свойства [1]. Следует отметить также, что высокая химическая, термическая и радиационная стойкость обеспечивают применение полиуретановых пленок (ПП) и покрытий в условиях эксплуатации [2].

В настоящем сообщении нами изучено влияние различных факторов при старении полученных ранее ПП на основе 1-карбэтоксигексагидро-симм-триазина и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) [3].

Процесс старения ПП изучали методом ИК спектроскопии (спектрометр «UR—20»), динамического термогравиметрического анализа (ДТА) на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей, а также электрическими методами.

ИК спектры исходных ПП (толщина 70 мкм) содержат полосы поглощения 1540, 1640, 1690—1700, 1710, 3340, 3070 см⁻¹, характерные для уретановых связей, и 1070, 1120, 1250 см⁻¹, характерные для С—О—С и С—О—Н связей. Поглощение карбонильных групп определяется

широкой полосой с двумя максимумами—1710, 1700—1690 см^{-1} , которые относятся к связанным водородными связями и свободным $\text{C}=\text{O}$ группам в ПП, соответственно. Область поглощения связанных водородных связей $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ групп характеризуется широкой полосой с максимумом 3340 см^{-1} . Кроме того, в спектре наблюдается плечо при 3340—3520 см^{-1} , характерное колебаниям свободных NH и OH групп.

Термостарение ПП осуществляли при 100° 20 ч, при 150° 30 ч, при 200° 52 ч, при 250° 24 ч, на воздухе, и через определенный промежуток времени (после чего не наблюдается изменение в ИК спектрах) снимали их ИК спектры.

ИК спектры термообработанных пленок (100°—20 ч) показывают отсутствие изменений интенсивностей полос поглощений функциональных групп. При нагревании образца (150—12 ч) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ при 1710 см^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ —1250, 1120, 1070 см^{-1} и NH при 3340 см^{-1} , соответственно. Дальнейшее нагревание пленок (200°—52 ч) приводит к повышению интенсивности полос поглощения при 1710 и плечо 3420, 3520 см^{-1} с одновременным монотонным снижением интенсивностей полос поглощений за счет диссоциации водородных связей. При нагревании пленок (250°—24 ч) ПП сохраняют 50% исходного количества связанных водородными связями NH и OH групп.

Исходя из вышеуказанного можно предположить, что в ПП наряду с межуретановыми связями $\begin{matrix} -\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \dots \text{NH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ наблюдается и ассоциация NH и OH групп с эфирными атомами кислорода.

Определение устойчивости ПП в воздухе при УФ облучении, проведенное с помощью ультрафиолетовой лампы «ПРК—4» в течение 24 ч, показало, что изменение декоративного вида оценивается в 5 баллов по ГОСТ 6992—68, т. е. облученная пленка сохраняет свой первоначальный вид.

Для изучения процесса старения ПП при УФ облучении через каждые 60 мин снимали ИК спектры. Показано, что при облучении пленок в течение 6 ч в полосах поглощения $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$ и NH групп наблюдается незначительное изменение интенсивностей полос поглощений указанных групп, не изменяющихся при дальнейшем облучении в течение 24 ч.

Данные ДТА (табл. 1) необлученной и облученной пленок свидетельствуют о том, что термическая деструкция необлученной ПП начинается при 170°, а для облученной—при 140°. В интервале температур 200—250° имеет место резкое увеличение потери массы (~10%). Это, очевидно, является результатом деструкции низкомолекулярных составляющих. В случае облученной ПП потеря массы (10%) происходит в интервале температур 140—500°. Это можно объяснить облегчением диффузии кислорода в эластичную необлученную полимерную пленку и удалением продуктов разложения, а в случае облученной

увеличивается плотность швов, что благоприятствует термостабильности.

При изучении диэлектрических свойств по ГОСТ 64334—71 термообработанных ПП (табл. 2), судя по ходу зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от продолжительности термообработки ($100^{\circ}-20$ ч, $150^{\circ}-20$ ч, $150^{\circ}-12$ ч), уже в первые 10 ч происходит резкое уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь и повышение диэлектрической проницаемости (ϵ), что, очевидно, связано с выделением остаточной влаги из системы. Дальнейшее слабое монотонное убывание $\operatorname{tg} \delta$ свидетельствует о стабилизации процессов старения.

Таблица 1

Полиуретановая пленка	Термомеханические свойства ПП						
	Температура $^{\circ}\text{C}$ Потеря массы, %						
Необлученная	170	260	251	300	300	400	500
	1	2,4	9,6	14,4	19,2	24,0	33,6
Облученная	140	101	250	300	300	400	500
	1	2,4	4,8	6,0	7,2	9,6	10,1

Таблица 2

Изменение диэлектрических показателей от продолжительности термообработки от 100 до 250°

Время, ч	2	4	5	7,5	10	20	30	40	50
$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$	20	18	19	14	4,5	4,0	3,85	3,9	3,85
ϵ	0,8	0,7	0,9	3,3	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

Таблица 3

ПП	Время разрушения при 20° ч					
	д. г. вода	2% раствор HNO_3	20% раствор HCl	20% раствор H_2SO_4	2% раствор NaCl	20% раствор KOH
Не облученная	400	720	720	120	550	244
Облученная	320	680	660	5,0	490	123

В табл. 3 представлены результаты влияния воды и различных агрессивных сред на стойкость ПП по [4]. Как видно из этих данных, химическая устойчивость у необлученных лучше в сравнении с облученными ПП, что, по всей вероятности, является результатом неоднородности и нестабильности формирующихся структурных образований облученных пленок.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зуев Ю. С. — Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, М., Химия, 1972, с. 87.
2. Карякина М. И. — Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий, М., Химия, 1980, с. 115, 127.
3. Оганесян Д. Н., Абраамян А. А., Шакарянц М. В., Кикоян Ф. С., Погосян Г. М. — Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—2, с.
4. Карякина М. И. — Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий, М., Химия, 1977, с. 142.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 84—87 (1994 г.)

УДК 647.872.3/874/875.

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ ИЗОЦИАНУРОВОГО РЯДА

V. ОДНОУПАКОВОЧНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ НА ОСНОВЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 1,3,5-ТРИС-(КАРБОКСИМЕТИЛ)-ИЗОЦИАНУРАТА

Д. Н. ОГАНЕСЯН, Р. Дж. ДАНИЕЛЯН, А. Дж. ГЕВОРКЯН, А. Т. МКРТИЧЯН
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 1993

Известно, что высокая активность аминных отвердителей эпокси-олигомеров не позволяет готовить одноупаковочные клеи, а при использовании ангидридных или дицианамидных отвердителей полученные клеи, хотя и отличаются высокой коррозионной стойкостью, однако отверждение с их помощью протекает при сравнительно повышенных температурах [1—2].

С целью получения одноупаковочных клеевых композиций нами синтезированы аммониевые соли на основе трикарбоновой кислоты изоцианурового ряда взаимодействием 1,3,5-трис-(карбоксиметил)-изоцианурата (I) с различными аминами в мольном соотношении 1:3, соответственно, согласно методике [3]. В качестве аминов были использованы: пиридин (а), пиперидин (б), анилин (в), бензиламин (г), м-аминофенол (д). Полученные соли II а—д представляют собой белые порошки, растворимые в воде и полярных растворителях.

Их состав и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК спектров, а индивидуальность — методом ТСХ (табл. 1).

Синтезированные соли II использовали в качестве отвердителей для эпоксициануровой смолы ЭД—20.

Оптимизацию состава клеевых композиций и режима склеивания проводили по параметру оптимизации предела прочности при сдвиге (σ) пластин стали—3.

Изучена кинетика отверждения ЭД—20 с помощью II а (табл. 2). Из таблиц видно, что высокая прочность при сдвиге обеспечивается

при использовании отвердителя 10 масс. % к ЭД—20 при температуре отверждения 180° в течение 10 ч. Отверждение ЭД—20 остальными солями проведено в найденном для соли II оптимальном режиме. Некоторые свойства полученных клеевых соединений приведены в табл. 3.

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства солей II

Соли II	Выход, %	Т. пл. °С	R_f^*	Содержание N, %	
				найдено	вычислено
а	88,0	247—249	0,76	15,17	15,55
б	83,6	195—197	0,78	15,35	15,04
в	80,5	209—202	0,77	15,07	14,42
г	82,0	195—197	0,81	13,00	13,46
д	71,1	281—282	0,90	13,54	13,32

* Элюент—спирт—а. ст. н (1:1).

Таблица 2

Изменение прочности при сдвиге клеевого соединения (отвердитель IIa) от продолжительности отверждения при различных температурах

Темп., °С	Масс., %	$\sigma_{сдв.}$ МПа при вр. отв. ч							
		2	3	5	6	7	10	14	15
150	10	—	—	11,5	13	15	18	17	16
180	10	—	—	13	14	18	27	23	22
200	10	16	15,6	16,5	16	15,5	13	—	—
180	15	8	10	13	13,2	12,5	10	—	—
200	15	13	16	15,5	15,3	15	8	—	—

Таблица 3

Некоторые свойства клеевых соединений: отвердитель 10 масс. %, температура отверждения 180°, продолжительность отверждения 10 ч

Отвердитель II	Глубина отверждения, %	Прочность при сдвиге, МПа	Жизнеспособ. композиции до отлива, сут	Жизнеспособ. композиции, сут
а	89,0	26,7	90	360
б	90,1	20,65	90	360
в	87,5	14,9	90	360
г	91,7	15,4	90	360

На примере ЭД—20 и IIa при указанном выше режиме отверждения методом ИК спектроскопии в тонком слое показано, что через 5 ч нагрева в спектре композиции наблюдается заметное уменьшение ин-

тенсивностей полос поглощений, характерных для оксиранового цикла и R_3NH^+ при 920 и 2700—2250 $см^{-1}$, соответственно, которые достигают максимума при нагреве 10 ч. При этом глубина отверждения клеевой композиции составляет 99%, а прочность клеевого соединения—26,75 МПа. С уменьшением интенсивностей полос поглощения отмеченных групп в спектре появляются новые полосы при 1710—1720 (-C-O-C-) и 1110 $см^{-1}$ (-C-O-C). Появление последней, по-видимому, является результатом полимеризации эпоксидных групп, катализируемой наличием в системе третичных атомов азота [4].

В связи с тем, что использованные отвердители II содержат устойчивое изоциануровое кольцо, представляло интерес изучить влияние термостарения на их диэлектрические свойства. Оказалось, что клеевые соединения на основе ЭД—20 и II_а значительно устойчивы к термостарению, воздействию воды и органических растворителей в сравнении с контрольным образцом (табл. 4, 5). Исследование зависимости диэлектрических потерь ($tg\delta$) от температуры клеевого соединения (отвердитель II) позволило уточнить режим отверждения ЭД—20 дополнительной обработкой в течение 6 ч при 220°. Температура стеклования (T_c) при этом возросла с 84 до 164°.

Таблица 4

Влияние продолжительности термостарения на прочность клеевых соединений (А) и на отношении прочности после термостарения к исходной (Б); I—отвердитель II_а—10 масс. % к ЭД-20; 2-МГФА*—65 ма с. % к ЭД-20

Время, ч	Композиция 1 (А)		Композиция 2 (Б)	
	$\sigma_{сд.}$	$\sigma/\sigma_{исх.}$	$\sigma_{сд.}$	$\sigma/\sigma_{исх.}$
30	27	0,8	10,5	0,72
60	20	0,73	6,5	0,62
90	19	0,72	6	0,48
120	23	0,73	5,5	—

* МГФА—изометилтетрагидрофтагевый ангидрид.

Последующая термообработка при 220° практически не влияет на T_c , однако к 90-му часу масса уменьшается на 1,6% и, если согласно экстракционному анализу исходный образец отвердился на 97,47%, то в первом приближении 0,93% низкомолекулярной фракции пошло на структурирование полимера.

Экспериментальная часть

1,3,5-Трис-(карбоксиметил)-изоцианурат (1) синтезировали по методике [5].

Общий метод получения аммониевых солей трикарбоновой кислоты изоцианурового ряда. К раствору 0,002 моля 1,3,5-трис-(карбоксиме-

тил)-изоцианурата в 2 мл сухого этилового спирта при встряхивании и температуре 50° быстро прибавляли раствор 0,003 моля очищенного амина в 1 мл сухого этилового спирта. Смесь перемешивали 30 мин при этой температуре, затем охлаждали до 20° и отфильтровывали, промывали сухим эфиром и сушили при 50° (5 мин) до постоянной массы.

Таблица 5

Линии продолжительности воздействия воды, ацетона и бензола при 20° на прочность клеевых соединений (А) и на отношение прочности после воздействия к исходной композиции (Б). Отвердитель П₃—10 масс. % к ЭД-20; МТГФА-65 масс. % к ЭД-20

Ср ла	$\tau_{ср}$, МПа, время отв., ч				$\tau_{к}/\tau_{исх.}$, время отв., ч			
	2,5	5	15	30	2,5	5	15	30
к о м п о з и ц и я (А)								
вода	26	24	20	15	1	0,9	0,75	0,62
ацетон	25,5	20	15,5	14	1	0,88	0,61	0,5
бензол	25,1	25,1	25,1	25	1	0,91	0,97	0,97
к о м п о з и ц и я (Б)								
ацетон	15,1	15	14	—	1	0,95	0,85	0,5
бензол	16	15	14	—	1	0,98	0,97	0,97

Температуру плавления смесей П определяли на микронагревательном столике «Voetius» с наблюдательным устройством «РНМК—05». ИК спектры снимали на спектрометре «Spectrum-75-IR». Образцы отбирали через каждые 30 мин для спектрометрического исследования. ТСХ определяли на пластинах «Silufol», проявитель—пары йода. Прочность на разрыв определяли на разрывной машине «Е—10» (по ГОСТ 11262—30).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Петрова А. П. — Термостойкие клеи. М., Химия, 1977, 198 с.
2. Кардашов Д. А. — Конструкционные клеи. М., Химия, 1980, 288 с.
3. Серенсон У., Кембел Т. — Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 81.
4. Сорокин М. Ф., Шодс Л. Г., Оносови Л. А. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 2, с. 10.
5. Раquin А. М. — Вст., 1949, т. 82, р. 112.

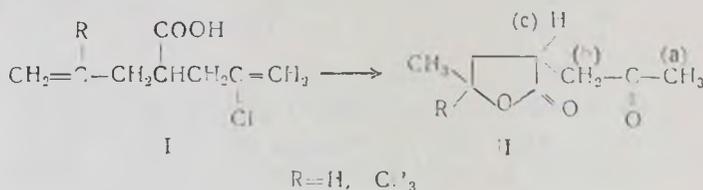
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И
КЕТОКИСЛОТXXII. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-АЦЕТОНИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-
ПЕНТАНОЛИДОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, Н. С. ЕПИАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VI 1994

В предыдущих сообщениях были описаны лактоны различного строения, содержащие ацетонильную или 3-оксобутильные заместители в различных положениях лактонового кольца [1—3]. Лактоны подобного строения обладают большим синтетическим потенциалом и являются хорошей сырьевой базой для синтеза индолиллактонов, применяющихся для лечения различных сердечных заболеваний [4, 5]. С целью синтеза ацетониллактонов нового строения изучен сернокислотный гидролиз аллил (метиллил)-β-хлораллилуксусных кислот I. Разработаны оптимальные условия реакции и установлено, что сернокислотный гидролиз указанных кислот I сопровождается одновременной циклизацией с образованием 2-ацетонил-4-замещенных-4-пентанолидов (II).



Реакция протекает гладко и обеспечивает достаточно хорошие выходы (70—74%) ацетониллактонов II.

Полученные лактоны легко образуют семикарбазоны и дают положительную реакцию на нодоформ, характерную для метилкетонов. Соединения II охарактеризованы также данными ИК и ПМР спектров. Исходные неперелетные кислоты I получены гидролизом и декарбоксилацией соответствующих малоновых эфиров.

Экспериментальная часть

Чистота и индивидуальность всех соединений проверены методами ГЖХ и ТСХ.

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в тонком слое, ПМР спектры—на «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде, внутренний стандарт ТМС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах спирт: бензол: гексан—3:3:

10 (А), 8:3:5 (Б), проявление—ларами йода. ГЖХ анализ проведен на приборе «ЛХМ», размеры колонок 3×2000 мм с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона Е-301 на хроматоне NA-W. Газ-носитель-гелий, скорость 50 мл/мин, температура колонок 120—150°. Аллил- и металлилмалоновые эфиры получены по прописи [6].

Аллил-β-хлораллилмалоновый эфир. К смеси 102,9 г (0,5 моля) аллилмалонового эфира и 200 мл абс. этанола при перемешивании мелкими кусочками добавляют 11,5 г (0,5 моля) металлического натрия. После растворения уже горячую смесь перемешивают 10 мин и медленно прикапывают 55,5 г (0,5 моля) смежеперегонанного 2,3-дихлорпропена, поддерживая равномерное кипение смеси. После 4-часовой выдержки отгоняют спирт, остаток охлаждают и обрабатывают слегка подкисленной водой до растворения осадка. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток дважды перегоняют в вакууме. Выход 110 г (80%), т. кип. 96—98°/1 мм, n_D^{20} 1,4612, d_4^{20} 1,0886, R_f 0,61 (А). Найдено, %: С 56,66; Н 7,00; Cl 12,75; $C_{12}H_{19}O_4Cl$. Вычислено, %: С 56,83; Н 6,92; Cl 12,93.

Металлил-β-хлораллилмалоновый эфир получен аналогично из 42,8 г (0,2 моля) металлилмалонового эфира, 4,6 г (0,2 моля) металлического натрия в 80 мл абс. этанола и 22,2 г (0,2 моля) 2,3-дихлорпропена. Выход 43,5 г (75,4%), т. кип. 96°/1 мм, n_D^{20} 1,4648, d_4^{20} 1,0833, R_f 0,56 (А). Найдено, %: С 58,05; Н 7,24; Cl 12,11. $C_{14}H_{21}O_4Cl$. Вычислено, %: С 58,23; Н 7,28; Cl 12,30.

Аллил-β-хлораллилуксусная кислота. К раствору 34,8 г (0,87 моля) едкого натра в 35 мл воды при перемешивании добавляют 57,4 г (0,99 моля) аллил-β-хлораллилмалонового эфира. После завершения теплового эффекта образовавшуюся твердую массу нагревают на водяной бане 4 ч и добавляют воду до растворения осадка. Полученный раствор после охлаждения подкисляют соляной кислотой до pH 1—2 и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток декарбоксилируют, нагревая в вакууме водоструйного насоса 20—30 мин и перегоняют. Выход 43,5 г (86%), т. кип. 91—92°/1 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 1,1021, R_f 0,45 (А). Найдено, %: С 55,12; Н 6,32; Cl 20,21. $C_8H_{11}O_2Cl$. Вычислено, %: С 55,01; Н 6,30; Cl 20,34.

Металлил-β-хлораллилуксусная кислота получена аналогично предыдущему из 57,7 г (0,2 моля) металлил-β-хлораллилмалонового эфира и 24 г (0,6 моля) едкого натра в 25 мл воды. Выход 31,3 г (83%), т. кип. 107—108°/2 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 1,0816, R_f 0,48 (А). Найдено, %: С 57,40; Н 7,00; Cl 18,44. $C_9H_{13}O_2Cl$. Вычислено, %: С 57,29; Н 6,90; Cl 18,83.

2-Ацетонил-4-пентанолид. К 21,3 г (0,13 моля) аллил-β-хлораллилуксусной кислоты при перемешивании и охлаждении медленно прикапывают 29 мл конц. серной кислоты, поддерживая температуру в интервале 15—20°. После добавления 2 мл кислоты прекращают добавле-

ние, перемешивают 40 мин, затем прикапывают остальное количество кислоты и продолжают перемешивание при комнатной температуре до прекращения выделения хлороводорода (6—7 ч). По окончании смесь выливают на ледяную воду, частично нейтрализуют поташем (4,6 г), экстрагируют хлороформом, экстракты промывают соленой водой и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме при 94—95°/1 мм. Выход 15 г (74%), n_D^{20} 1,4551; d_4^{20} 1,0992. R_f 0,35 (А). Найдено, %: С 61,49; Н 7,71. $C_9H_{12}O_3$. Вычислено, %: С 61,54; Н 7,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (С=О лактон); 1710 (С=О кетон); 1240 (С—О—С). ПМР спектр, δ , м, д: 2,05 с (3Н, CH_3 , а); 2,5—2,9 м (3Н, $CH-CH_2$; в+с). Семикарбазон, т. пл. 163—164° (спирт). Найдено, %: N 19,65. $C_9H_{15}O_3N_3$: Вычислено, %: N 19,72. R_f 0,44 (Б).

2-Ацетонил-4,4-диметилбутанолид, получен аналогично предыдущему из 24,5 г (0,13 моля) метилли- β -хлораллилуксусной кислоты и 29 мл конц. серной кислоты. Выход 15,5 г (70%), т. кип. 107—108°/1 мм, n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,0869; R_f 0,41 (А). Найдено, %: С 63,32; Н 8,00. $C_9H_{14}O_3$. Вычислено, %: С 63,53; Н 8,24. ИК и ПМР спектры аналогичны предыдущим. Семикарбазон, т. пл. 177—178° (спирт). Найдено, %: N 18,42, $C_{10}H_{17}O_3N_3$. Вычислено, %: N 18,50. R_f 0,50 (Б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Назарян Н. Р., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 8, с. 532.
2. Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Шатафян М. П., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 632.
3. Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Маркарян Т. Ю., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 522.
4. Пат. 2528223 (1970), США *Dickel D. F., De Stevens C.* — С. А., 1971, в. 74, № 5, 22694.
5. Пат. 3686211 (1971), США *Dickel D. F., De Stevens C.* — С. А., 1972, в. 77, № 23, 151925.
6. Общий практикум по органической химии/под. ред. А. Н. Коста, М., Мир, 1965, с. 469.

Научные исследования этой публикации являются частью гранта международного научного фонда № RYDOOO.

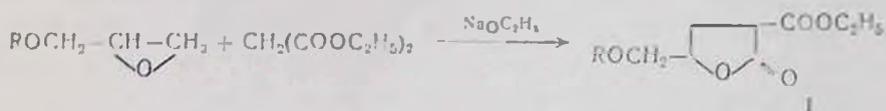
УЛУЧШЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-КАРБЭТОКСИ-4-АЛКОКСИМЕТИЛБУТАНОЛИДОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, Н. С. ЕГИАЗАРЯН
и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VI 1994

Ранее нами был описан удобный способ получения 2-ацетил-4-алкоксиметил-4-бутанолидов конденсацией ацетоуксусного эфира с глицидиловыми эфирами [1, 2]. Полученные лактоны применялись в синтезе различных новых многофункциональных производных 4-бутанолидов, представляющих определенный биологический интерес [3—5]. В продолжение этих исследований и с целью поиска удобных синтонов в настоящем сообщении приводятся результаты работ по синтезу 2-карбэтокси-4-алкокси-метилбутанолидов (I). Известен способ получения указанных лактонов I конденсацией эквимольных количеств глицидиловых эфиров с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия в среде абсолютного этанола [6—13].



В ранних работах [9—13] указанная конденсация носила больше всего поисковый характер. Максимальный выход указанных лактонов I составляет 52,1%. Несмотря на перспективность этих лактонов некоторые авторы, не выделяя, их превращали в 4-алкоксиметилбутанолиды [6].



Недостатками известных способов являются низкий выход, применение большого количества абсолютного этанола, потери эпоксидов и большое количество кубового остатка (50%).

С целью устранения указанных недостатков и повышения выхода лактонов I нами подробно изучена указанная конденсация. В результате разработаны оптимальные условия реакции и предложен усовершенствованный способ синтеза, заключающийся в том, что реакцию проводят с эквимольными количествами реагентов в среде абсолютного бензола в присутствии небольшого количества сухого диметилформамида. При этом выходы лактонов I повышаются до 70—80%. Показано, что при применении межфазных катализаторов гидролиз лактонов I

можно успешно осуществить также разбавленными растворами щелочей за короткий срок. Наилучшие результаты получаются при применении в качестве катализатора катамина АБ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. ГЖХ анализ проведен на приборе марки «ЛХМ-72», размеры колонок 3×2000 мм с использованием в качестве жидкой фазы 5%-го силикона Е-301 на хроматоне NA-W. Газ-носитель гелий, скорость 50 мл/мин, температура колонки 120—150°. ТСХ осуществляется на пластинке «Silufol UV-254» в системе этанол: бензол: гексан—3:3:10. Глицидиловые эфиры получены по [3].

2-Карбэтокси-4-алкоксиметилбутанолиды. В сухую четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещают 32 г (0,2 моля) малонового эфира, 100 мл абс. бензола, 10 мл сухого диметилформамида и небольшими кусочками добавляют 4,6 г (0,2 моля) металлического натрия. После растворения натрия смесь охлаждают до 25° и медленно приливают 0,2 моля соответствующего глицидилового эфира, поддерживая температуру в интервале 40—15°. После завершения теплового эффекта продолжают перемешивание в течение 3 ч при 70—75°. Смесь охлаждают и подкисляют 15% серной кислотой до pH 1—2. Бензольный слой отделяют, водный экстрагируют бензолом. Экстракты промывают водой до нейтральной реакции и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток подвергают циклизации, нагревая 30—40 мин в вакууме водоструйного насоса. Полученный лактон перегоняют (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1760 (C=O лактон), 1140, 1180, 1240 (C—O—C), 1730 (C=O сл. эф.).

Таблица

2-Карбэтокси-4-алкоксиметил- и 4-алкоксиметилбутанолиды

R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R _f	Литератур.	
					C	H	C	H			
C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	70	1,871	1,466	1,157	55,6	7,51	55,55	7,47	0,41	8
C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	68	113—115/1	1,456	1,156	57,49	7,93	57,38	7,90	0,45	
C ₄ H ₉	COOC ₄ H ₉	70	120/1	1,4470	1,0782	59,08	8,27	59,00	8,27	0,48	
C ₅ H ₁₁	COOC ₅ H ₁₁	69	140/2	1,4400	1,0661	60,56	8,62	60,45	8,60	0,53	
C ₂ H ₅	H	76	74/1	1,450	1,0703	58,45	8,40	58,33	8,33	—	6,8
C ₃ H ₇	H	80	79—80/2	1,440	1,0370	60,07	8,88	60,76	8,86	—	6
C ₄ H ₉	H	85	112—114/3	1,4465	1,0192	63,00	9,45	62,79	9,30	—	6
C ₅ H ₁₁	H	89	93—94/2	1,4500	1,0017	63,65	9,30	63,49	9,68	—	6

4-Алкоксиметилбутанолиды. К смеси 0,1 моля 2-карбэтокси-4-алкоксиметилбутанолида и 1 мл 50% катамина АБ при комнатной температуре добавляют 0,22 моля 10—15% раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают в течение 1 ч при 60—65°. Полученный гомогенный раствор охлаждают, подкисляют соляной кислотой до pH 1—2, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток декарбоксилируют, нагревая в вакууме водоструйного насоса. Полученный лактон перегоняют (табл.) ИК спектры, ν , см⁻¹: 1760 (C=O лактон), 1140, 1180, 1230, 1240 (C—O—C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 688.
2. Арутюнян В. С., О. Ми Нам, Кочикян Т. В., Шатафян М. П., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 632.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Габриелян С. М., Залинян М. Г.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 378.
4. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Косалев Г. В., Бугаева Л. И.—Арм. хим. ж., 1935, т. 38, № 8, с. 523.
5. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Косалев Г. В., Бугаева Л. И., Антадзе М. Г.—Арм. хим. ж., 1935, т. 38, № 11, с. 668.
6. Rohtein P., *Chem. J. Ind. Lond.*, 1952, v. 231, 12, p. 1293.
7. Van Zyl G., Van Lancken — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1357.
8. Van Zyl G., Zuilena G., Krokan P., Zalk J. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 502.
9. Traube W., Lehmann E. — Ber., 1899, v. 32, p. 720.
10. Traube W., Lehmann E. — Ber., 1911, v. 34, p. 197.
11. Челинцев Г. В., Созтрова Е. Д.—ЖОХ, 1937, т. 7, с. 2373.
12. Пакендорф К., ДАН СССР, 1939, т. 25, с. 388.
13. Mousseron M., Michard J., Gauger R., Wivernitz F., Bombs G., Canals E., Souche L., Cahales M., *Progr. P.* — *Ann. Soc. Chim. Fr.*, 1945, p. 629.

Научные исследования этой публикации являются частью гранта международного научного фонда № RYDOOO.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 93—96 (1994 г.)

УДК 547.57.78(3)

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН,
Г. А. КАЗИНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

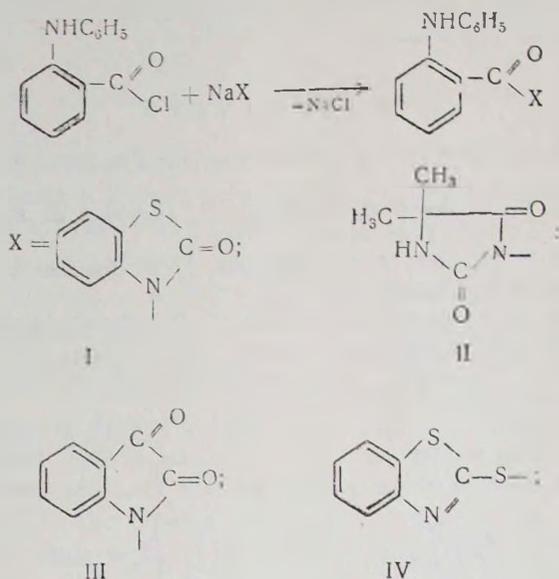
Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1994

Производные антраниловой кислоты нашли широкое применение во всех отраслях народного хозяйства, в медицине и технике. Из производных антраниловой кислоты широкое применение имеет N-фенилан-

траниловая кислота, на базе которой получают акридон, акрихин, желтый риванол [1] и т. д. Настоящая работа посвящена синтезу новых производных *N*-фенилантраниловой кислоты. Изучено взаимодействие хлорангида *N*-фенилантраниловой кислоты с натриевыми производными 2-оксо-2,3-дигидробензотиазола, 5,5-диметилгидантоина, изатина [2—4], 2-меркаптобензотиазола в эквимольных соотношениях.

Установлено, что выходы продуктов увеличиваются, когда реакцию проводят в среде апротонного растворителя диметилформаида.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах «ИКС-14» и «ИКС-22» в тонком слое вазелинового масла, спектры ПМР—на «Hitachi-Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

1-(N-Фениламинобензоил)-2-оксо-2,3-дигидробензотиазол (I). К 0,02 моля натриевого производного 2-оксо-2,3-дигидробензотиазола, растворенного в 25 мл абс. диметилформаида, добавляют 0,02 моля хлорангида *N*-фенилантраниловой кислоты в 25 мл абс. диметилформаида. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 8—10 ч. После удаления осадка, растворителя, остаток несколько раз промывают теплым абс. этиловым спиртом. Полученное вещество несколько раз промывают ацетоном и сушат (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} ; 1600 (Ag); 1700 ($\text{C}=\text{O}$); 3210 (>NH). Спектр ПМР (ацетон— d_6), δ , м. д.: 7,6—7,4 м (5H, Ag); 8,2—8,4 м (4H, 2Ag); 9,3 с (1H, >NH).

3-(N-Фениламинобензоил)-5,5-диметилгидантоин (II). К 0,03 моля натриевого производного 5,5-диметилгидантоина в 50 мл абс. диме-

Производные N-фенилэнтани овой кислоты I-IV

Сед. по- и с	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто формула	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
				C	H	N	S	C	H	N	S	
I	55	249-250	C ₂₀ H ₁₄ O ₇ N ₂ S	69,00	3,89	7,91	8,89	69,36	4,04	8,09	9,24	—
II	50	288	C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N ₂	66,52	5,11	12,80	—	65,87	5,26	13,00	—	0,59 (гексан-хлорформ - ÷1,4 диэтан 7:5:1)
III	54	283-285	C ₂₁ H ₁₁ O ₃ N ₇	72,96	4,00	8,20	—	73,68	4,09	8,18	—	0,48 (этанол-гексан ÷ м - тилсульфонид ÷ 1,4 ди- этан 3:5:1:1)
IV	60	276-280	C ₂₀ H ₁₄ ON ₂ S ₂	66,11	3,46	7,21	17,06	66,29	3,86	7,73	17,67	0,42 (этанол-гексан-диме- тилсульфонид ÷ 3:5:1:1)

тилформамида добавляют 0,03 моля хлорангидрида *N*-фенилантрапиловой кислоты в 25 мл абс. диметилформамида. Смесь нагревают 8 ч на кипящей водяной бане. После удаления осадка и растворителя к остатку добавляют абс. эфир, целевой продукт осаждают в виде желтых кристаллов (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (NC=O); 1730—1770 (C=O гидантоина); 3230 (>NH). Спектр ПМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 1,3 с (6H, CH₃); 6,7—8,1 сл. м (4H, 5H, 2Ag); 9,5 с (H, >NH).

1-(*N*-Фениламинобензоил)-изатин (III). К 0,03 моля натриевого производного изатина добавляют 0,03 моля хлорангидрида *N*-фенилантрапиловой кислоты в 50 мл абс. диметилформамида. Смесь нагревают 8—10 ч на кипящей водяной бане. После удаления осадка и растворителя остаток несколько раз промывают абс. эфиром и сушат полученные кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605 (Ag); 1700 (NC=O); 1720 (C=O); 3300 (>NH). Спектр ПМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 6,7—6,9 сл. м (4H, Ag); 7,2—7,8 (5H, Ag); 9,5 с (H, >NH).

1-(*N*-Фениламинобензоил)-тиобензотиазол (IV). Смесь 0,02 моля хлорангидрида *N*-фенилантрапиловой кислоты, 0,02 моля натриевого производного 2-меркаптобензотиазола и 50 мл диметилформамида нагревают 8 ч. После удаления осадка и растворителя остаток несколько раз промывают абс. эфиром и сушат (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (Ag); 1650 (C=N); 1700 (C=O). ПМР спектр δ , м. д.: 6,8—8,1 сл. м. (4H, 5H, 2Ag); 9,4 с (H, >NH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н., Несмеянова Н. А.—Начала органической химии, М., 1974, т. 2, с. 170.
2. Темгин А. Б., Лепп Ю. В.—ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1962.
3. Томгин А. Б., Дмитрух В. С.—ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 184.
4. Johnson R. G., Kidd D.—J. Suez. Soc., 1965, p. 4734.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 96—99 (1994 г.)

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА 1,3-ДИКЕТО-ПРОИЗВОДНЫХ 3-КУМАРИНА

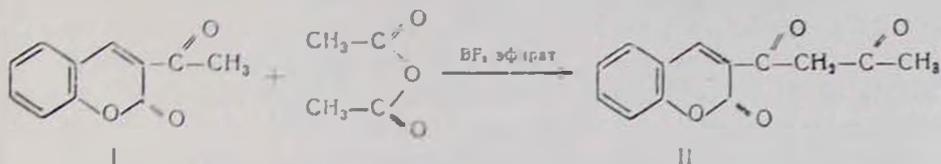
Дж. И. ГЕЗАЛЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, М. И. АГАДЖАНОВ и А. Л. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный медицинский институт
Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1994

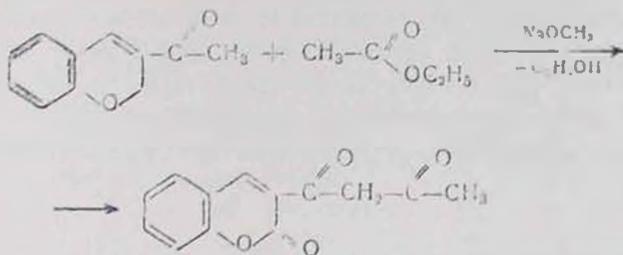
Дикетопроизводные гетероциклов, в том числе и лактонов, являются важными полупродуктами для синтеза биологически активных со-

единений. Среди большого числа известных 3-замещенных кумаринов в литературе нет работ либо по синтезу, либо по превращениям 1,3-дикетокумаринов. В качестве исходного соединения нами был выбран легкодоступный 3-ацетилкумарин (I). Первый путь его превращения в дикетокумарин заключался в ацилировании по углеродному атому метильной группы уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств эфира BF_3 [1] по схеме:

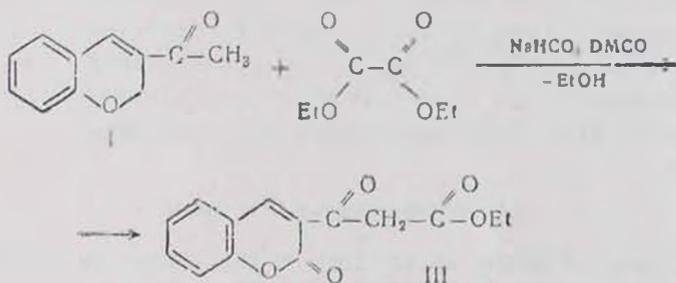


Этим способом 1-(3-кумаринил)бутандион-1,3 (II) был получен с 72% выходом. Увеличение количества BF_3 эфирате, а также повышение температуры реакции приводят к частичному образованию бис-продуктов, тем самым понижая выход целевого продукта.

Другой путь синтеза II заключался в сложноэфирной конденсации соединения I с этилацетатом в присутствии метилата натрия в растворе ДМСО по схеме:

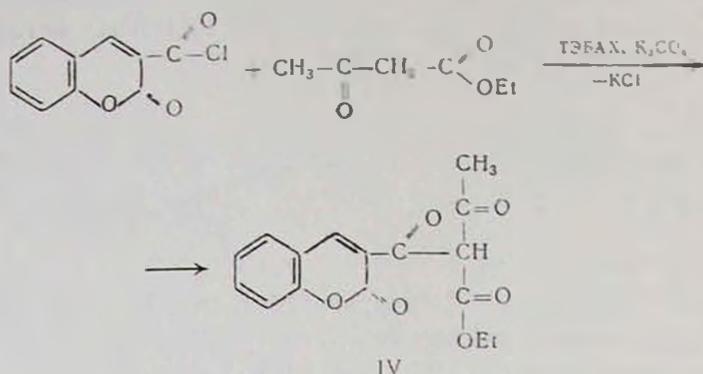


Средний выход II по этому способу составляет 65%. Сложноэфирная конденсация 3-ацетилкумарина с щавелевым эфиром в присутствии метилата натрия привела к образованию с удовлетворительным выходом (40%) этилового эфира β -оксо- β -(3-кумаринил)пропионовой кислоты (III) по схеме:



С целью синтеза этилового эфира α -ацетил- β -оксо- β -(3-кумаринил)пропионовой кислоты (IV) исследовано ацилирование ацетоуксусного

эфира хлорангидридом 3-карбоксикумарина [1]. Реакция ацилирования протекает успешно в условиях межфазного катализа в присутствии K_2CO_3 и катализатора межфазного переноса—триэтилбензиламмоний-хлорида (ТЭБАХ) по схеме:



Следует отметить, что лучший выход соединения IV (85%) получается при использовании безводных реагентов и $CHCl_3$ при эквимольном соотношении реагентов.

1,3-Дикетопроизводные 3-кумарина были проверены на антиоксидительную активность по их способности подавлять перекисное окисление липидов (ПОЛ) в эритроцитарных мембранах, индуцированное УФ облучением [2]. В качестве антиоксиданта сравнения использовали витамин Е в стандартных концентрациях. Выявлено, что все дикетопроизводные обладают определенными антиоксидантными свойствами (табл.).

Таблица

	Витамин Е	Дикето II	Дикето III	Дикето IV
Процент подавления образования продуктов ПОЛ	67,1 ± 1,4	28,3 ± 2,4	33,4 ± 1,9	36,2 ± 3,1

Было проведено также изучение α_2 -адреноблокирующего действия вышеназванных соединений. Исследования проводились по известному методу на модели рihedrat. В ходе исследования установлено, что только соединение III оказывает умеренное влияние на α_2 -адренорецепторы (на 30%). Остальные соединения неактивны.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «IR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60», внутренний стандарт ТМС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—бензол-ацетон, 3: 1.

1-(3-Кумаринил)бутандион-1,3(II):

а) К 0,94 г (0,005 моля) соединения I добавляют 10 мл уксусного ангидрида и слегка нагревают до растворения, затем добавляют 0,35 г (0,0025 моля) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Смесь оставляют на ночь, затем добавляют 100 мл воды и сильно встряхивают, выделившийся осадок желтого цвета фильтруют, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из изопропанола. Т. пл. 97—98°. Выход 0,83 г (72%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1680 (C=O кетон.), 1720 (C=O лактон). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,05—7,8 м (4H аром), 8,24 с (1H, 4—H), 3,25 с (2H, CH_2); 2,1 с (3H, CH_3), 12,8 с (1H, OH енол):

б) К раствору 0,94 г (0,005 моля) соединения I в 10 мл абс. ДМСО и 1,76 г (0,02 моля) сухого этилацетата при перемешивании добавляют 0,54 г (0,01 моля) сухого метилата натрия, смесь нагревают до 60—70° 12 ч. Реакционную массу выливают; промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из пропанола. Выход 0,46 г (40%).

Этиловый эфир β -оксо- β -(3-кумаринил)пропионовой кислоты (III). Аналогично предыдущему из 2,92 г (0,02 моля) сухого, свеженерегналного диэтилового эфира щавелевой кислоты получают 0,65 г (45%), кристаллы телесного цвета. Т. пл. 129—131°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1680 (C=O кетон), 1726 (C=O лактон).

Этиловый эфир α -ацетил- β -оксо- β -(3-кумаринил)пропионовой кислоты (IV). К раствору 1,01 г (0,005 моля) хлорангидрида карбоксикумарина, 1,55 г (0,015 моля) ацетоуксусного эфира в 30 мл хлороформа добавляют 1,38 г (0,01 моля) поташа и 0,1 г триэтиламмонийхлорида (ТЭБАХ). Смесь нагревают до кипения 3 ч. Раствор отфильтровывают, промывают водой, после удаления хлороформа остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 1,28 г (85%) белых игольчатых кристаллов. Т. пл. 120°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1690 (C=O кетон), 1720 (C=O лактон). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,2—8,0 м (4H аром), 8,25 с (1H, 4—CH), 7,15 с (1H, C—H), 4,58 кв (2H; OCH_2); 1,5 с (3H, COCH_3), 1,3 г (3H, CH_2 , CH_3).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sammour A., Maré J., Azarys E. L. — J. Chem. UAR, 1970, v. 13, № 3, p. 281. — РЖХим, 1972, № 2, с. 309.
2. Спектор Е. Б., Аманчио А. А., Политова Л. Н., — Лаб. дело, 1984, № 1, с. 26.

СИНТЕЗ АЗИДА 3-КУМАРИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

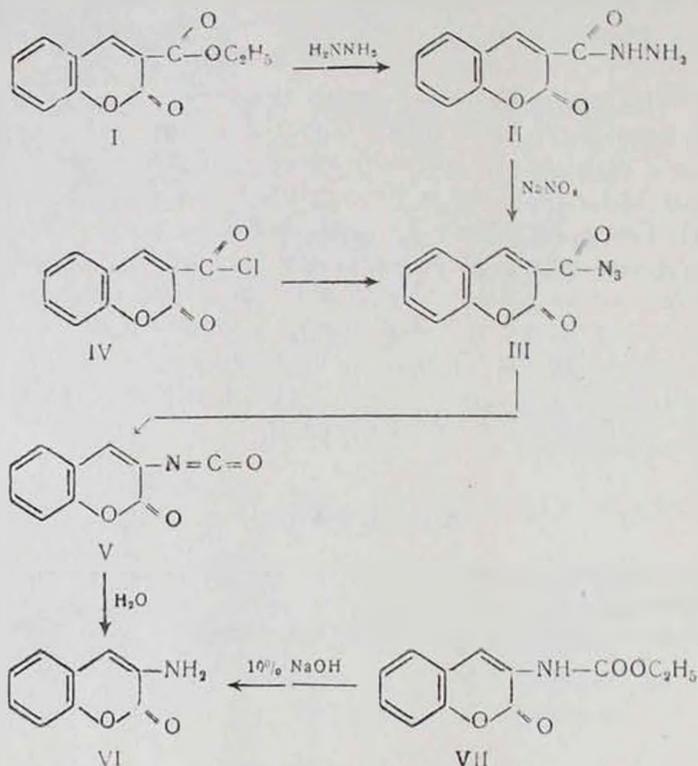
Д. Ж. И. ГЕЗАЛЯН, Ж. Р. САРИБЕКЯН, В. Д. ВАРДАНЯН
М. И. АГАДЖАНОВ и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный медицинский институт,
Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1994

С целью синтеза азида 3-кумаринкарбоновой кислоты изучено взаимодействие ее хлорангидрида с азидом натрия [1] и этилового эфира с гидратом гидразина [2] и затем с нитритом натрия.

Осуществлены перевод в изоцианат и некоторые превращения последнего.



Изоцианат был подвергнут взаимодействию с этиловым спиртом и водой. Было показано, что взаимодействие с водой приводит к 3-аминокумарину, который был получен также гидролизом и декарбокситированием 3-(N-этоксикарбонил)аминокумарина (VII). Все синтезированные вещества получены с хорошими выходами (60—80%).

Изучено α_2 -адреноблокирующее действие полученных соединений по известной методике [3]. Исследования показали, что соединения не обладают искомой α_2 -адреноблокирующей активностью. Из всех соединений только соединение I обладает слабой активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. ПМР спектры — на приборе «Varian T-60», внутренний стандарт ТМС. Индивидуальность синтезированных соединений проверена методом ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—пары йода. Температура плавления определена на микронагревателе «Voetius» с наблюдательным устройством «РНК-0,5».

Гидразид 3-кумаринкарбоновой кислоты (II). Смесь 2,18 г (0,01 моля) этилового эфира 3-кумаринкарбоновой кислоты I [1] и 15 мл конц. гидрата гидразина в 10 мл этилового спирта кипятят 8 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Выход 1,4 г (71,3%), т. пл. 167—170°. Найдено, %: С 58,52; Н 3,84; N 13,80. $C_{10}H_8N_2O_3$. Вычислено, %: С 58,52; Н 3,94; N 13,90. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C); 1680 и 1740 (C=O); 3130—3380 (NH—NH₂).

Азид-3-кумаринкарбоновой кислоты (III). Метод А. К раствору 2,04 г (0,01 моля) гидразида 3-карбоксихкумарина II в 40 мл уксусной кислоты при перемешивании прибавляют по каплям раствор 1,0 г (0,015 моля) нитрита натрия в 5 мл воды. Перемешивание продолжают 30 мин, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 1,55 г (72,1%), т. пл. 330° (с разложением).

Найдено %: С 55,52; Н 2,84; N 19,58. $C_{10}H_5N_3O_3$. Вычислено, %: С 55,82; Н 2,34; N 19,50. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680, 1750 (C=O); 2190 (N₃).

Метод Б. К раствору 0,8 г (0,013 моля) азидата натрия в 10 мл воды при перемешивании и охлаждении водой прибавляют по каплям раствор 2,08 г (0,01 моля) хлорангида 3-кумаринкарбоновой кислоты IV [2] в 30 мл ацетона. Перемешивание продолжают 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 1,6 г (77,1%), т. пл. 330° (с разл.).

Изоцианат-3-кумарина (V). а) Смесь 2,15 г (0,01 моля) азидата 3-кумаринкарбоновой кислоты III в 30 мл о-ксилола кипятят 8 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Выход 1,0 г (51,3%), т. пл. 134—136°. Найдено, %: С 64,84; Н 2,55; N 7,67. $C_{10}H_5NO_3$. Вычислено, %: С 64,17; Н 2,69; N 7,48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O); 2290 (N=C=O).

б) Реакцию проводят аналогично а) с кипячением в течение 16 ч. Выход 1,6 г (82,5%), т. пл. 134—136°.

в) Реакцию проводят аналогично а) с кипячением в течение 20 ч. Выход 1,5 г (77,3%), т. пл. 134—136°.

3-(*N*-этоксикарбонил)аминокумарин (VII). а) Смесь 1,87 г (0,01 моля) изоцианат-3-кумарина V и 30 мл абс. этанола перемешивают при комнатной температуре 8 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и высушивают. Выход 0,5 г (22,2%), т. пл. 104—106° (этанол). Найдено, %: С 61,55; Н 4,46; N 6,56. Вычислено, %: С 61,80; Н 4,71; N 6,01. С₁₀H₇NO₄. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (C=O), 1740 (C=O лакт.), 3380 (NH). ПМР спектр (в пиридине-d₅), б. м. д.: 9,93 с (1H, NH); 8,55 с (1H, 4-CH); 7,60—7,0 ч (4H, C₆H₄); 4,28 кв (2H, I=7,0 Гц, OCH₂CH₃); 1,27 г (3H I=7 Гц, OCH₂CH₃).

б) Процесс проводят при кипячении в течение 8 ч. Выход 1,5 г (66,7%), т. пл. 104—106° (этанол).

3-Аминокумарин VI. а) Смесь 1,87 г (0,01 моля), изоцианат 3-кумарина V и 30 мл воды кипятят 8 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Выход 1,1 г (68,7%), т. разл. 330° (этанол). Найдено, %: С 67,28; Н 4,24; N 6,54. С₁₀H₇NO₄. Вычислено, %: С 67,08; Н 4,28; N 6,61. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1620 (C=C); 1650 (C=O); 1750 (C=O лакт.); 3080 и 3340 (NH).

б) Смесь 2,33 г (0,01 моля) 3-(*N*-этоксикарбонил)аминокумарина II и 60 мл 10% едкого натра кипятят 7 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой. Выход 1,2 г (53,7%), т. разл., 330° (этанол).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sammour A., Marei A. El., Ashry S. — J. Chem. UAR, 1970, v. 13, № 3, p. 281 — РЖХим. 1972, № 2, Ж 309.
2. Аветисян А. А., Валян Э. В., Бояджян М. Г., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 10, с. 876.
3. Monille P., Dabire H., Joly G., Schmitt H. — *Arznei-Forsch.*, 1984, v. 34 (II), № 12, p. 1749.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 102—104 (1994 г.)

УДК 547.587.51

СИНТЕЗ 1,3-ДИОКСОЛАНИЛПРОИЗВОДНЫХ 3-КУМАРИНА

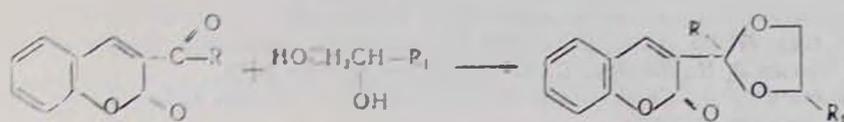
Дж. И. ГЕЗАЛЯН, Ш. П. ГАЛСТЯН, А. А. АВЕТИСЯН и Р. И. ГЕЗАЛЯН

Ереванский государственный медицинский институт
Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1994

Диоксоланилпроизводные различных карбонильных соединений обладают комплексом биологических свойств [1—3]. Относительно методов синтеза и биологических свойств диоксоланилпроизводных кумаринового ряда в литературе данные отсутствуют. Имеется сообщение о синтезе 3-(1',3'-диоксолан-2-ил)-бензопиран-4-ола [4].

Нами проведена конденсация 3-ацетил- и 3-формилкумаринов с этиленгликолем и 1,2-пропандиолом в среде инертного растворителя в присутствии катионита КУ-2. В результате реакций получены соответствующие диоксоланпроизводные III—V с выходами 75—85%.



III. $R=R_1=H$; IV. $R=CH_3$, $R_1=H$; V. $R=R_1=CH_3$.

Строение диоксоланов III—V подтверждено данными ИК и ПМР спектров, чистота проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. Спектры ПМР зарегистрированы на приборе «Perkin-Elmer R12B» (60 МГц) в дейтерированном хлороформе (внутренний стандарт ГМДС). Тонкослойная хроматография проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе бензол: хлороформ-3:1, проявитель—пары йода. Температуры плавления определены на нагревательном столике «Boetius».

3-(1',3'-Диоксолан-2'-ил)кумарин (III). Смесь 1,74 г (0,01 моля) 3-формилкумариина, 1,25 г (0,02 моля) этиленгликоля, 0,5 г катионита КУ-2 и 50 мл хлороформа кипятят в аппарате Сокслета (20 мл) с 2 г безводного сульфата меди, находящегося на фильтровальной бумаге в течение 6 ч. Охлаждают, фильтруют, фильтрат трижды промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают. Получают 1,64 г (75%) диоксолана III, т. пл. 63°. Найдено, %: С 66,35; Н 4,47. $C_{12}H_{10}O_4$. Вычислено, %: С 66,05; Н 4,62. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 1720 (C=O), 945 (C—O—C). Спектр ПМР, δ , м. д.: 10,23 с (1H, ОСН); 8,08 с (1H, СН); 7,21—7,62 м (4H, C_6H_4), 3,25 с (4H, OCH_2).

3-(2'-Метил-1',3'-диоксолан-2'-ил)кумарин (IV). Аналогично из 1,88 г (0,01 моля) 3-ацетилкумариина и 1,25 г (0,02 моля) этиленгликоля получают 2 г (85%) диоксолана IV, т. пл. 69°. Найдено, %: С 67,0; Н 5,37. $C_{13}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 67,23; Н 5,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 935 (C—O—C); 1620 (C=C), 1720 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,06 с (1H, СН); 7,20—7,60 м (4H, C_6H_4); 3,20 с (4H, OCH_2); 2,14 с (3H, CH_3).

3-(2',4'-Диметил-1',3'-диоксолан-2'-ил)кумарин (V). Аналогично из 1,88 г (0,01 моля) 3-ацетилкумариина и 1,52 г (0,02 моля) 1,2-пропандиола получают 1,95 г (79%) диоксолана V, т. пл. 92°. Найдено, %: С 68,20; Н 5,91. $C_{14}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 68,28; Н 5,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 940 (C—O—C); 1690 (C=C); 1720 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,07 с (1H, СН); 7,20—7,62 м (4H, C_6H_4); 3,50 м (3H, OCH_2CH); 2,14 с (3H, 2— CH_3); 1,1 с (3H, 4— CH_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2001616 (1971), ФРГ/Allen R. E., Thompson Ch. R., Hidalgo J. — С. А., 1971, в. 74, 13129в.
2. Авт. свид. 516670 (1976), СССР/Олещенко И. Н., Свищук А. А., Степанова В. Н., Махновский Н. К.—Бюлл. изобр., 1976, № 21.
3. Авт. свид. 777033 (1980), СССР/Рахманкулов Д. П., Злотский С. С., Иманов У. Б., Узикова В. Н., Злотский С. Н.—Бюлл. изобр., 1981, № 2.
4. Chandrakanta G., Chandrakanta B., Christophe M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983 (9), p. 1989.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 104—106 (1994 г.)

УДК 547.724.3

АЦИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ ХЛОРАНГИДРИДОМ
3-КУМАРИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

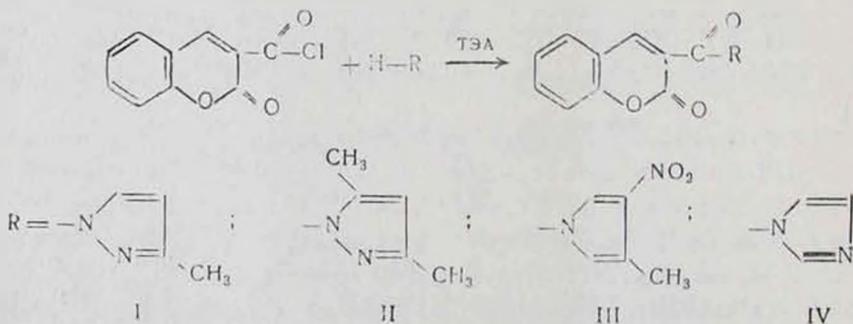
Дж. И. ГЕЗАЛЯН, В. В. ЦЕРУНЯН, Ш. П. ГАЛСТЯН, В. Д. ВАРДАНЯН,
и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 10 V 1994

Производные кумарина хорошо известны как физиологически активные соединения с широким спектром биологического действия. С целью синтеза новых производных кумарина, содержащих азольный фрагмент, изучена реакция ацилирования некоторых производных пиразола и имидазола хлорангидридом 3-кумаринкарбонОВОЙ кислоты (ХКК) [1]. В литературе известен синтез амидов первичных аминов ХКК [2]. Известно также, что N-N азолы (пиразол, имидазол) легко ацилируются хлорангидридами кислот в присутствии акцепторов HCl [3, 4].

Нами установлено, что реакция ацилирования азолов протекает успешно при использовании триэтиламина (ТЭА) в качестве акцептора хлористого водорода (HCl), при мольном соотношении ХКК: азол: ТЭА, 1:1:1, при комнатной температуре в растворе о-ксилола.



Выходы амидов I—IV 70—85%. Изменение соотношения реагирующих компонентов, а также характер растворителя практически не влияют на выходы продуктов.

Проверено блокирующее влияние синтезированных соединений на α_2 -адренорецепторы структуры периферических сосудов. Исследования проводились на модельных крысах (pithed-rat) массой 200—250 г по известной методике [5]. Соединения вводились в дозе 5 мг/100 г массы.

Результаты исследований приведены в таблице, из которой видно, что более высокая активность наблюдается у соединения III.

Таблица
Блокирующее влияние соединений
на периферические постсинаптические
 α_2 адренорецепторы

Соединение	Блокирующий эффект, %
I	не активен
II	30 ± 1,5
III	42 ± 1,3
IV	20 ± 2,6

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Индивидуальность синтезированных соединений проверена методом ТСХ на пластинке «Silufol UV-254», элюент—бензол:ацетон—3:1, проявитель—пары йода. Температуры плавления определены на микронагревательном столике «Boetius» с наблюдательным устройством «РНМК-0,5».

3'-Метилпиразолид 3-кумаринкарбоновой кислоты (I). К раствору 2,6 г (0,0125 моля) ХКК в 30 мл *o*-ксилола при комнатной температуре добавляют по каплям раствор 1,025 г (0,0125 моля) 3'-метилпиразола и 1,3 г (0,0126 моля) ТЭА в 5 мл *o*-ксилола и перемешивают 30 мин. После чего добавляют 50 мл гексана, образовавшийся осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой (для удаления гидрохлорида ТЭА), сушат при 50°/15 Торр, до постоянной массы, перекристаллизовывают. Получают 2,75 г (85%) соединения I, т. пл. 193—194° (из ацетона). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (C=O лактон), 1620 (C=C аром.), 1680 (C=O амид), 1540 (пиразол). ПМР спектр, δ , м. л. 2,2 с (3H, 3—CH₃), 6,25 д (1H, 4—H, J=1,6 Гц), 7,2—7,8 м (4H, бенз.), 8,08 с (1H, C=NH), 8,15 л (1H: 5—H, I=1,6 Гц).

3',5'-Диметилпиразолид 3-кумаринкарбоновой кислоты (II). Аналогично из 1,2 г (0,0125 моля) 3,5-диметилпиразола получают 2,75 г (82%) вещества. Т. пл. 172—173° (из ацетона). ИК спектр, ν , см^{-1} :

1720 (C=O лакт.), 1680 (C=O амид), 1620 (C=C), 1650 (пиразол).

3'-Метил-4'-нитропиразолид-3-кумаринкарбоновой кислоты (III).

Аналогично из 1,6 г (0,0125 моля) 3-метил-4-нитропиразола получают 3,0 г (80%) соединения III. Т. пл. 198—200° (из ацетона).

Имидазолид 3-кумаринкарбоновой кислоты (IV). Аналогично из 0,85 г (0,0125 моля) имидазола получают 2,1 г (70%) соединения IV. Т. пл. 223—225° (из хлороформа). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720 (C=O лакт.), 1690 (C=O амид), 1620 (C=C), 1535 (имидазол). ПМР спектры соединения II—IV аналогичны спектрам соединения I.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Вацян Э. В., Бояджян Ж. Г., Данкян М. Г.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 10, с. 876.
2. Гезелян Дж. И., Галегян Ш. П., Сарибекян Ж. Р., Аветисян А. А.—Химия и хим. технология, 1989, вып. 5, с. 127.
3. Маноян С. Г., Дарбинян Э. Г., Митарджян Ю. Б.—ХГС, 1969, № 4, с. 750.
4. Feruti P., Colla A.—J. Polym. Chem., 1974, v. 12, № 15, p. 2453.
5. Mouille P., Dabre H., Joly G., Schmitt P.—Atzne n-Forsch. 1974, v. 33 (n), № 12, p. 1749.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 106—109 (1994 г.)

УДК 541.64:539.2:535—31

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКСИДЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯ, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Дж. А. МИКЕЛЯН,
Н. М. БЕПТЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XI 1993

В работах [1, 2] показано, что сульфосоединения обладают антиокислительными свойствами и стабилизируют некоторые полимеры, в частности, синтетические каучуки [3, 4].

Показано, что при замене части воды на ДМСО радикальная полимеризация акриламида замедляется [5, 6]. Авторы объясняли это тем, что ДМСО способствует также нерадикальному распаду Р. Поэтому было интересно изучить влияние ДМСО и его производных на процесс термоокисления ПХ.

Нами также определен состав аминоацетатного комплекса в водном растворе в присутствии и в отсутствие Р или ДМСО.

Экспериментальная часть

Соединение ПХ получено методом эмульсионной полимеризации при температуре 313 К. Средняя молекулярная масса ПХ составляла

6,5·10⁴. Термоокисление ПХ в присутствии указанных выше добавок изучено методом ИК спектроскопии.

Исследуемые образцы ПХ представляли собой пленки толщиной 30—50 мк, стабилизирующие добавки вводились в готовый ПХ. Образцы ПХ выдерживались в шкафу при температуре 373 К. Для сравнения использовали нестабилизированный образец ПХ. За процессом термоокисления ПХ следили по изменению интенсивности полосы поглощения при 1720 см⁻¹, характерной для карбонильной группы.

По продолжительности периода индукции окисления ПХ судили об относительной эффективности стабилизатора.

Измерения проводили на спектрофотометре «UR-20» в области от 700 до 3600 см⁻¹. УФ спектроскопические исследования проводили на приборе «СФ-16» в кварцевой кювете толщиной в 1 см.

Результаты и их обсуждение

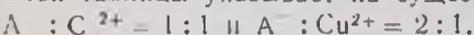
На основании данных ИК спектроскопии по известной методике [7] рассчитаны значения периодов индукции окисления ПХ в зависимости от концентрации вводимых добавок и сведены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость периода индукции окисления ПХ от концентрации стабилизирующих добавок

№	Стабилизирующие добавки, моль/кг	Период индукции, ч
1	ПХ без стабилизатора	2
2	ПХ + ДМСО (0,064)	4
3	ПХ + ДМСО (0,128)	5
4	ПХ + ДМСО (0,192)	7,5
5	ПХ + ДМСО (0,256)	11
6	ПХ + ДМСО + Р (0,266)	38
7	ПХ + ДМСО + Р + СиА ₂ (0,256)	50

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации ДМСО растет период индукции окисления ПХ (образцы 2—5), а в образцах 6, 7 он почти в 19, 25 раз превышает значение периода индукции нестабилизированного образца ПХ.

На основании данных УФ спектроскопии с использованием методов прямой линии Асмуса и сдвига равновесия определен также состав аминокетатного комплекса меди в присутствии ДМСО и Р в водном растворе при комнатной температуре (табл. 2). Обработка данных этой таблицы указывает на существование комплексов состава:



Таблица

Сределение м лного соо нии нии нии (A⁻) и Cu²⁺ в комплексе аниноацетата меди при $\lambda = 665$ н.м. $l = 10$ см методами прямой линии / смуса и сдвига равновесия

Условия опыта: *моль/л*: [DMCO]₀ = 0,75; [P]₀ = 2 · 10⁻³; [Cu²⁺]₀ = 5 · 10⁻³; [NH₂CH₂COOH]₀ = 1,33 · 10⁻²; [KOH]₀ = 2,19 · 10⁻²

<i>v</i> , мл	1/ <i>v</i>	1/ <i>v</i> ²	<i>D</i> ₁	1/ <i>D</i> ₁	-lg [A ⁻]	lg $\frac{D_1}{D_{\max} - D_1}$
0,125	8,0	64,0	0,033	47,8	1,84	0,9
0,240	4,2	17,6	0,0576	21,6	2,0	0,4
0,370	2,7	7,29	0,0909	11,0	2,16	0,1
0,50	2,1	4,41	0,128	7,8	2,18	0,04
0,625	1,6	2,56	0,142	7,0	2,38	-0,21
0,770	1,3	1,69	0,192	5,2	2,58	-0,60
0,833	1,2	1,41	0,27	4,6	2,80	-1,0
1,25	0,8	0,64	0,25	4,0	—	—

Аналогичный состав комплексов наблюдается и при отсутствии в системе (табл. 3).

Таблица

Сределение м лного соо нии нии нии (A⁻) и Cu²⁺ в комплексе аниноацетата меди методом прямой линии / смуса и сдвига равновесия. Условия опыта: *моль/л*: [NH₂CH₂COOH]₀ = 1,33 · 10⁻²; [P]₀ = 2 · 10⁻³; [Cu²⁺]₀ = 5 · 10⁻³; [DMCO]₀ = 0,75 *моль/л*; [P]₀ = 0; $\lambda = 665$ н.м; $l = 1$ см

<i>v</i> , мл	1/ <i>v</i>	1/ <i>v</i> ²	<i>D</i> ₁	1/ <i>D</i> ₁	-lg [A ⁻]	lg $\frac{D_1}{D_{\max} - D_1}$
0,125	8,0	64,0	0,016	21,8	1,9	0,9
0,25	4,0	16,0	0,077	13,0	2,0	0,6
0,370	2,7	7,29	0,11	9,0	2,10	0,4
0,50	2,0	4,0	0,156	6,4	2,18	0,2
0,625	1,6	2,56	0,172	5,8	2,30	-0,08
0,714	1,4	1,96	0,20	5,0	2,48	-0,30
0,833	1,2	1,44	0,22	4,4	2,74	-0,60
1,11	0,9	0,81	0,25	4,0	—	—

Однако при отсутствии ДМСО в системе P+CuA₂ образуется комплекс одного состава A⁻:Cu²⁺=2:1. (табл. 4).

Исходя из вышесказанного, можно прийти к заключению, что наличие ДМСО приводит к образованию аниноацетатных комплексов меди разного состава.

Средление ислыского соотношения по оз A^- и Ca^{2+} в комплексе аминоцетата меди метадан: правой линии Асмута и сдвига равновесия. Условия опытов: $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$; $[Cu^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[OH^-] = 2,19 \cdot 10^{-2}$; $[Ni_2S_2S_2O_4] = 1,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 667$ нм; $l = 1$ см; $[DMCO]_0 = 0$

v , мл	$1/v$	$1/v^2$	D_t	$1/D_t$	$-\lg [A^-]$	$\lg \frac{D_t}{D_{max} - D_t}$
0,25	4,0	16,0	0,024	41,0	1,78	0,70
0,50	2,0	4,0	0,067	14,8	1,82	0,40
0,91	1,1	1,21	0,11	9,0	1,90	0,20
1,0	1,0	1,0	0,128	7,8	2,18	-0,26
1,25	0,8	0,64	0,142	7,0	2,44	-0,88
1,61	0,6	0,38	0,166	6,0	—	—

Анализируя экспериментальные данные в целом, можно прийти к такому выводу: ДМСО во всех случаях оказывает ингибирующее действие на процесс термоокисления ПХ, механизм этого воздействия сложен, как и механизм воздействия $P+DMCO$ и $P+SiA_2+DMCO$.

Можно предположить, что ПХ образует комплекс с сульфогруппой [8], а также можно представить координацию водорода метильной группы сульфоксида с атомом хлора в ПХ, за счет чего сохраняется двойная связь и затрудняется образование пероксидов в результате реакции $-C=C-$ с кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Denison G. H., Smith P. C. — Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 944.
2. Barnard D. — J. Chem. Soc., 1959, p. 918.
3. Федосеев В. И., Попова Э. В., Яновский Д. М. — ВМС, 1963, т. 5, с. 659.
4. Синтетический каучук/под ред. И. В. Гарменова, Л., Химия, 1976, с. 752.
5. Чимаритян Дж. Г., Тигранян А. Г., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 3, с. 93.
6. Чимаритян Дж. Г., Маркарян Ш. А., Манукян П. С., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1991, № 1, с. 88.
7. Мелик-Оганджян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 452.
8. Маркарян Ш. А., Мелик-Оганджян Л. Г., Давтян В. С., Григорян К. Р., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 2, с. 96.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ.I. РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТАБИЛЬНЫХ КОНФОРМЕРОВ ДИМЕТИЛ-
ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ ДИМЕРОВ

Н. Ш. МАИЛЯН, Р. С. АСАТЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

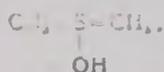
Ереванский государственный университет

Поступило 16 XII 93

Согласно проведенным ранее работам [1—4], физико-химические и спектральные особенности растворов диалкилсульфоксидов (ДАСО) в основном обусловлены их способностью образовывать самоассоциаты. При этом природа ассоциации существенным образом зависит от строения алкильного фрагмента. Наряду с диполь-дипольной ассоциацией S=O групп имеет место образование слабой межмолекулярной водородной связи $\alpha\text{-C}-\text{H}\dots\text{O}=\text{S}$. На реальность подобных контактов указывают результаты рентгеноструктурных исследований, полученные для кристаллов ДМСО [5] и ДЭСО [6]. Вместе с тем на ассоциативную структуру ДАСО в свою очередь влияют полярность и протондонорная способность растворителя [7]. Все эти факторы вместе и могут определять характер связи сульфинильной группы.

Очередным этапом проводимых нами работ является теоретическое исследование структуры изолированной молекулы, димера ДАСО и сравнение данных с полученными ранее спектральными свойствами растворов ДАСО. Практически во всех имеющихся немногочисленных работах по изучению характера связи в сульфоксидах рассматривается лишь изолированная молекула. Так, в работе [8] с применением полупирического варианта метода ССП МО ЛКАО в приближении CNDO/2 рассчитаны параметры внутримолекулярных связей и по схеме уровней МО оценены донорные свойства ДМСО. В работе [9] с помощью метода MM2 произведен расчет конформаций ряда ДАСО. Однако попытки обнаружения корреляции между определенным типом конформации и частотой колебаний S=O групп не имели успеха. В работе [10] произведен ССП МО ЛКАО неэмпирический расчет молекулы ДМСО и высказано предположение, что причиной неэквивалентности двух S—C связей в ДМСО могут быть слабые межмолекулярные взаимодействия. Из анализа данных вышеприведенных теоретических работ следует, что расчет только изолированной (единичной) молекулы не является удовлетворительным при описании спектральных свойств растворов ДАСО. Вольфе и Шлегел [11], используя метод *ab initio* ССП МО ЛКАО, показали, что димеризация ДМСО—достаточно экзоэнергетический процесс и предпочтителен по сравнению с образованием метилметансульфената (ММС, $\text{CH}_3\text{—S—O—CH}_3$)—таутомерной формы

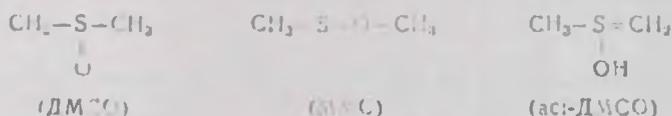
ДМСО. В работах [11, 12] не рассматривалась димеризация посредством водородной связи (С—Н...О—S), что, по нашему мнению, возможно, и может привести к образованию енольной формы ДМСО (так называемого кислотного или аси-сульфооксида), например, в случае ДМСО это структура,



которую можно обозначить как аси-ДМСО.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 (а и б) приведены геометрические параметры стабильных конформеров ДМСО и ДЭСО, рассчитанные нами с помощью метода ММХ (ОСРЕ 395). Для сравнения приведены также экспериментальные и полученные ранее с применением различных методов расчетные данные. Как видно из таблицы, рассчитанные геометрические параметры хорошо согласуются с полученными различными экспериментальными методами значениями. Таким образом, полученные параметры можно использовать в качестве исходных для проведения полумпирических MNDO ССП МО расчетов с полной оптимизацией геометрических параметров. Для ДМСО в принципе возможны следующие три изомерные структуры:



причем в газовой фазе возможна изомеризация ДМСО в метилметансульфенат.

Данные расчетов для трех стабильных структур ДМСО, ДЭСО и соответствующих катион-радикалов приведены в табл. 2. Полученные нами параметры хорошо согласуются с таковыми из работы [13].

Согласно значениям теплот образования, энергетически наиболее выгодной из трех рассмотренных структур является изомерная форма ММС ($H_f = 32,8$ ккал/моль). Однако известно, что в растворах образования метилметансульфоната не наблюдается. Следовательно, можно полагать, что в этих условиях димеризация—энергетически более предпочтительный процесс.

Значения плотностей заряда свидетельствуют о том, что как в случае нейтральных, так и ионизованных систем атом серы несет существенный положительный заряд. Изменение заряда при ионизации в основном происходит на атоме кислорода. И в нейтральном, и в ионизованном аси-ДМСО резко выражено разделение заряда на связи О—Н. Рассчитанные порядки связей для нейтральных и ионизованных структур показывают, что ионизация приводит к некоторому ослаблению порядка С—S связей в ДМСО, а порядок связи S—O при иони-

Геометрические параметры стабильных конформеров:
а) ДМСО

	C—S	S—O	CSO	CSC	OSCH ₁	OSCH ₂	OSCH ₃	ρ (D)
MM2 [14]	1,809	1,488	108,1	91,8	—	—	—	4,3
MM1 [9]	1,805	1,489	108,9	96,6	-67	52	173	4,0
ab initio [11]	1,56	1,47	—	94,6	—	—	—	4,3
MMX	1,809	1,449	107,4	97,0	-67,9	51,8	172,8	3,9
CNDO [8]	1,81	1,48	106,7	96,4	—	—	—	—
Microwave [15]	1,799	1,435	106,7	96,6	-71,4	52,1	172,7	3,9
X-Ray [16]	1,801	1,471	107,2	97,9	—	—	—	—
X-Ray [5]	1,775	1,581	107,7	97,4	109	110	111	2,6

б) ДЭСО

	C—S	C—O	CSO	CSC	OSCC	OSCH ₂	OSCH ₃	ρ (D)
MM2 [14]	1,816	1,449	107,3	97,1	178,7	168,6	51,0	3,9
X-Ray [6]	1,796	1,496	106,7	97,3	—	—	—	—

Длины связей приведены в ангстремах, углы — в градусах.

Таблица 2

Расчетные параметры ДМСО и ДЭСО и их катион-радикалов

	Порядок связей					Плотность заряда					$H_F^{kcal/mol}$
	C—O	C—S	CH ₂ S	S—O	O—H	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂ S	SO	OH	
DMSO		.86		1,16			-.12		.67	-.64	24,1
DMSO ⁺		.79		1,28			.002		.60	.003	24,5
aciDMSO		.83	1,33	.69	.95		-.13	-.49	.70	-.49	39,1
aciDMSO ⁺		.81	1,08	.89	.93		.03	-.00	.58	-.30	202,8
MM5	.97	.93		.96		.19	-.004		.08	-.33	-32,8
MMS ⁺	.89	.98		1,11		.17	-.04		.61	-.24	182,0
DESO		.83		1,29			-.16		.68	-.64	11,5
DESO ⁺		.69		1,34			.05		.49	-.23	16,9

зации несколько возрастает. Порядок связи H₂C—S в aci-ДМСО имеет величину, характерную для полуполярной связи (1,33). Это подтверждается и значением плотности заряда -0,49 и +0,70 для атома углерода и атома серы, соответственно. Сопоставление порядков связей между атомами серы, углерода и кислорода показывает, что атом серы трехвалентен, т. е. aci-ДМСО проявляет себя как илилоподобная структура. Катион-радикал aci-ДМСО также содержит трехвалентный

атом серы, т. е. порядки всех связей, образованных этим атомом, близки к единице.



Рис. Расчетные структуры димеров ДМСО: а) диполь—диполь, б) «кольцо».

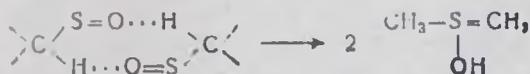
На рисунке приведены две возможные димерные структуры ДМСО (ДЭСО), образованные за счет а) диполь-дипольного взаимодействия S=O группы (см. также работу [11]) и б) межмолекулярной водородной связи S=O...H—C. В пользу последней модели самоассоциации указывают данные рентгеноструктурного анализа, а также концентрационные зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР [1] и интенсивностей полос поглощения S=O группы в ИК спектрах [3].

Таблица 3

Расчетные параметры димерных структур

	Порядки связей			энергия димеризации, ккал/моль
	H ₃ C—S	H ₃ C—S	H—O	
диполь—диполь	.870	.872	1.177	5,2
кольцо	.876	.870	1.174	5,8

В табл. 3 приведены расчетные параметры для двух димерных структур. Порядки для двух S—C связей свидетельствуют об их неэквивалентности, наблюдаемой и в эксперименте, особенно наглядно в случае структуры типа «кольцо». Из значений теплот образования димеров следует, что димеризация—энергетически выгодный процесс. Энергии димеризации для этих структур составляет 5,8 ккал/моль (димер с водородной связью) и 5,2 ккал/моль (димер со структурой диполь-диполь). Отсюда следует, что структура димера с водородной связью (кольцо) несколько более выгодна по сравнению со структурой димера диполь-диполь. Этот результат свидетельствует в пользу реальности образования таутомерной кислотной формы сульфоксида как следствие межмолекулярного переноса протона в «кольце» согласно схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Markarian S. A., Gilgortan K. R., Stmontan L. K. — J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1957, v. 53, № 4, p. 1189.

2. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М.—Изв. вуз-ов, Сер. хим. и хим. технология 1985, т. 38, с. 349.
3. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. —Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
4. Bertagnolli H., Schultz E., Chleux P. — Ber. Bunsen. Phys. Chem., 1989, № 93, p. 88.
5. Thomas R., Shoemaker C. B., Eriks K. — Acta Crystallog., 1966, v. 21, p. 12.
6. Карапетян А. А., Маркарян Ш. А., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 483.
7. Markarian S. A., Beylerian N. M. — Spectr. Im. Acta, 1985, v. 41A, № 10, p. 1173.
8. Барановский В. И., Кукушкин Ю. Н., Панина Н. С., Панин А. И.—ЖНХ, 1973, т. 18, № 6, с. 1602.
9. Tai J. C. — J. Comput. Chem., 1981, v. 2, № 2, p. 161.
10. Mezey P. G., Kapu- A. — Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 4, p. 559.
11. Wolfe S., Schlegel H. B. — Gazzetta Chim. Italiana, 1990, v. 120, p. 285.
12. Хургиян Ю. И., Исаев А. Н.—Изв. АН СССР, сер. хим. 1992, № 6, с. 1340.
13. Carlsen L., Egsgaard H. — J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, № 20, p. 6701.
14. Allinger N. I., Kon J. — Tetrah., 1976, v. 32, p. 523.
15. Feder W., Dreizler H., Rudolf H. D., Tупke V. — Z. Naturforsch., 1969, v. 24D, p. 266.
16. Vismamitra M. A., Kannan K. K. — Nature (L), 1966, v. 209, p. 1016.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 114—116 (1994 г.)

УДК 541.124.217:541.62

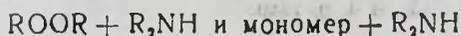
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПИПЕРИДИН И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-МОРФОЛИН В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН, М. Е. ЗУРНАЧЯН, и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 X 1992

Для полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре широко используются иницирующие системы амин-пероксид. В работе [1] показано, что реакции с участием аминов, для которых потенциал ионизации (J) > 8 эВ, протекают преимущественно по нерадикальному механизму, а в случае (J) < 8 эВ — в основном по радикальному механизму. В работе [2] показано, что реакции персульфата калия (ПК) с пиперидином (ПП) и морфолином (МФ) протекают по нерадикальному механизму ($J > 8$ эВ), т. е. указанные системы в принципе не должны инициировать процесс полимеризации. Согласно же работе [3], системы ПК—ПП и ПК—МФ инициируют полимеризацию виниловых мономеров. Причину противоречия, очевидно, можно объяснить тем, что виниловые мономеры взаимодействуют со вторичными аминами [4, 5] с образованием соответствующих третичных аминов, а последние могут конкурировать с исходными вторичными аминами в реакциях с ПК. Поэтому необходимо определить и сравнить значения скоростей реакций:



В качестве мономера нами использован метилметакрилат (ММА), хорошо растворимый в ДМФ, в качестве вторичного амина—ПП и МФ, а ROOR—персульфат калия.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ проводилась согласно работе [6]. Реакция вторичный амин-виниловый мономер протекает с уменьшением объема, поэтому скорость реакции определялась методом дилатометрии. Продукты реакции определялись методом тонкослойной хроматографии.

При изучении реакции ММА—ПП в среде ДМФ получено следующее уравнение скорости реакции:

$$\dot{W} = K[\text{ММА}][\text{ПП}],$$

т. е. суммарный порядок реакции второй, по компонентам—первый. Аналогичное уравнение получено и для реакции ММА—МФ. Рассчитанные значения $K_{\text{эф}}$ равны $5,4 \cdot 10^{-4}$ и $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, соответственно. Исследовано влияние температуры на скорость реакций ММА—ПП и ММА—МФ в среде ДМФ (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость констант скоростей реакций
ММА + ПП (K_1) и ММА + МФ (K_2)
от температуры

Т К	303	331	323
$10^4 \cdot K_1, \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	3,85	5,4	7,45
$10^4 \cdot K_2, \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	1,6	2,4	3,3

Рассчитанные по данным таблицы значения $E_{\text{эф}}$ для реакции ММА—ПП и ММА—МФ равны $30,5 \pm 0,5$ и $29,2 \pm 0,5 \text{ кДж}$, соответственно.

Сравнение значений скоростей изученных реакций показывает, что $K_1 > K_2$. Это объясняется тем, что первой стадией реакции мономер—вторичный амин является образование цвиттер-иона, чему благоприятствуют основность аминов $K_{\text{оп}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ и $K_{\text{мф}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ [7], а также полярность мономера. Так, для реакций АН—ПП в ДМФ $K_{\text{эф}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ [8], а для реакции ММА—ПП в ДМФ $K_{\text{эф}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ ($\rho_{\text{АН}} = 3,51$, $\rho_{\text{ММА}} = 1,67$) [9].

Для обнаружения продуктов реакции ММА—ПП [метилвый эфир α -метил, β -пиперидилпропионовой кислоты (МЭМППК)]₀ и ММА—МФ [метилвый эфир α -метил, β -морфоллилпропионовой кислоты (МЭММПК)] применяли метод ТСХ. Использовались пластинки «Silufol UV—254», элюент—1,4 диоксан-бензол-насыщенный водный раствор аммиака в соотношении 3:3:0,5 (табл. 2). Пятна проявлялись парааминодыда.

Таблица 2

Амин	ПП	МЭМППК	МФ	МЭММПК
R_f	1.5	8.0	2.0	8.5

В работе [3] показано, что константа скорости ПК—ПП в воде при 30° равна $1,15 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$, а по нашим данным, константа скорости реакции МП—ММА в тех же условиях $3,85 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$. Для реакции ПК—МФ в воде при 40° константа скорости равна $6,9 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$, а для реакции МФ—ММА в тех же условиях— $2,4 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$. Поскольку концентрация мономера (ММА) в полимеризационной системе на 2—3 порядка выше концентрации ПК, можно считать, что вторичные амины ПП и МФ быстрее будут реагировать с мономером (ММА), чем с ПК, а продукт этой реакции (третичный амин) будет реагировать с ПК и инициировать полимеризацию мономера.

Следовательно, утверждение о том, [3], что инициатором полимеризации виниловых мономеров является система ПК—вторичные амины (ПП, МФ), неверно. В действительности, инициатором является ПК—третичный амин (продукт реакции мономер+вторичный амин).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 129.
2. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Есаян Г. А. — ДАН АрмССР, 1967, т. 44, № 4, с. 171.
3. Fend Xinde, Сюо Xingui, Циу Кунуан — Гаофэньзы сюэбао Асиа Ро ут Син, 1987, № 5, р. 327—РЖХим, 6С412. 1988.
4. Бюлер, Пирсон Д. — Органические синтезы, М., Мир, 1973, т. I, с. 531.
5. Химия алкенов/под ред. С. Патая, М., Химия, 1969, с. 260.
6. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС, Л., Химия, 1972.
7. Альберг А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, 1964, с. 137.
8. Симонян Г. С., Аюкян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 6, с. 341.
9. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. — Справочник по дипольным моментам, М., Высшая школа, 1971.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТ-БУТИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ГЛИЦИНАТА МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРТАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XI 1990

С целью выяснения зависимости скорости распада гидропероксида (ГП) от его строения и состава исследован распад ГП трет-бутила под действием глицината меди в интервале температур 60—80°. Полученные данные сравнены с данными по распаду гидропероксида кумола (ГПК) в тех же условиях. Указанная система является модельной и аналогична биоферментам, в которых составными частями служат аминокислоты, металлы переменной валентности и гидропероксиды, участвующие в процессах, протекающих в живых организмах.

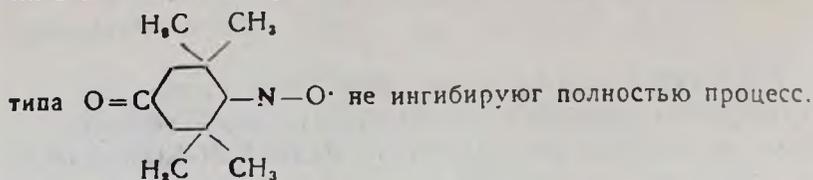
Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада ГПК под действием комплексов различных аминокислот с металлами (II), в частности, комплекса глицината меди Cu(II) [1—3]. Как в этом, так и в данном случае, компоненты (ион металла и аминокислота) в отдельности и совместно не вызывают распада ГП, и только в присутствии щелочи ионы металлов совместно с аминокислотами вызывают каталитический распад гидропероксидов. Присутствие щелочи способствует образованию цвиттер-ионов, которые с ионом металла способны образовать кинетически активный комплекс, вызывающий каталитический распад гидропероксида [1—3]. Методами спектроскопии (ЯМР) и кинетически установлено [2, 3], что каталитически активным является комплекс (1) состава 1:1.



Экспериментальные данные показывают, что скорость каталитического распада ГП зависит от состава и структуры ГП—скорость распада ГПТБ под влиянием глицината меди (II) в 2,5 раза меньше скорости распада ГПК при тех же условиях (табл. 1).

Каталитический распад ГПТБ, как и в случае ГПК [1—3], протекает по нерадикальному механизму с некоторой долей радикально-цепного механизма. Этот факт подтверждается данными, приведенными

ми в табл. 2 — кислород воздуха и стабильный иминоксильный радикал



При каталитическом распаде ГПТБ под влиянием комплекса глицината меди аминокислота (а также ион металла) как реагент не расходуется. Это подтверждено химическим анализом, а также методом ТСХ.

Таблица 1

Сравнительные скорости распада от природы гидропероксида при 60° $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ГПТБ}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Гл}]_0 = [\text{КОН}]_0 = 0,2$ моль/л, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л

$[\text{ГПК}]_0 = 0,05$ моль/л		$[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05$ моль/л	
t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л
10	0,0120	20	0,0055
30	0,0180	40	0,0100
40	0,0215	60	0,0130
50	0,0260	90	0,0154
60	0,0280	120	0,0182
70	0,0300	160	0,0210

Таблица 2

Влияние кислорода воздуха и $\text{RN}\cdot\text{O}$ на распад ГПТБ при 60° $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Гл}]_0 = [\text{КОН}]_0 = 0,2$ моль/л, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л

В атмосфере гелия		На воздухе		На воздухе $[\text{RN}\cdot\text{O}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л
10	0,015	20	0,010	20	0,0066
20	0,0125	40	0,0140	40	0,0110
40	0,0192	60	0,0185	60	0,0130
60	0,0248	90	0,0145	90	0,0182
90	0,0300	120	0,0300	120	0,0210
120	0,0350				

Установлено, что глицинат меди как при распаде ГПК, так и в случае ГПТБ, проявляет свойства модельного ферментативного катализатора типа каталазы, способного многократно разлагать ГП с од-

ной и той же скоростью (табл. 3). При этом образуются конечные продукты реакции — 96% изопропилового спирта и кислорода, которые как и в работах [2,3], не влияют на скорость распада ГП.

Таблица 3

Температурная зависимость реакции каталитического распада ГПТБ под действием глицината меди $[ГП(ГП)]_0 = 0,05$ моль/л, $[Гл]_0 = [KOH]_0 = 0,2$ моль/л, $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л

№	$t, ^\circ C$							
	80		75		70		60	
	$t, \text{ мин}$	$10 \lg \frac{P}{P-x}$						
1	20	1,58	20	0,51	20	0,43	20	0,23
2	40	2,50	60	1,70	40	0,77	60	0,65
3	60	3,98	100	2,90	60	1,20	100	0,87
4	120	6,50	140	4,10	100	1,70	140	1,10
5	160	9,10	180	5,20	140	2,50	200	1,40
6	200	10,6	220	7,50	200	3,40	260	1,80

Выведены кинетический закон распада ГПТБ, зависимость скорости реакции распада ГП от исходных концентраций ГПТБ, Гл, Cu^{2+} , а также от температуры. Показано, что порядок реакции по отдельным компонентам равен единице. Скорость каталитического распада гидропероксида трет-бутила выражается кинетическим уравнением:

$$W_0 = K_{кат} [Cu^{2+}]_0 [Гл]_0 [ROOH]_0 = K_{эфф} [ROOH]_0, \quad (1)$$

где $K_{эфф} = K_{кат} [Cu^{2+}]_0 [Гл]_0$

Температурная зависимость эффективной константы скорости каталитической реакции распада ГП на воздухе удовлетворяет уравнению Аррениуса (энергия активации выражена в Дж/моль):

$$K_{эфф} = (1,76 \pm 0,14) \cdot 10^{12} \exp[-(93000 \pm 500/RT)], \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С. К., Чшмаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
2. Григорян С. К., Григорян К. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1990, т. 1, с. 74.
3. Григорян С. К., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 217.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОПОРИСТЫХ СЕТЧАТО-ЯЧЕЙСТЫХ МЕДЬНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. В. МУШЕГЯН, О. А. КАМАЛЯН и Н. А. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1994

В последние годы в области порошковой металлургии появилось новое направление: получение высокопористых, сетчато-ячеистых, проницаемых материалов (ВПЯМ) на базе различных металлов, сплавов и керамики. Метод позволяет наряду с регулярной пористой структурой создать высокоразвитые структуры на базе металлов, в некоторой степени повторяющие характерные свойства природных и синтетических адсорбентов (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, цеолит).

Катализаторы для экологических целей должны иметь регулярную пористость, высокую механическую прочность и термостабильность ($900\text{--}1000^\circ$), характеризоваться низкой температурой конверсии (CO , NO , C_nH_n и др.), высокой степенью превращения и производительностью процесса. До настоящего времени в мировой практике определенный успех достигнут применением платин-палладиевых, платин-палладий-родиевых катализаторов, имеющих высокую себестоимость и класс редкости.

Актуальна задача создания новых экологических катализаторов на базе доступного и дешевого сырья взамен дорогостоящих и дефицитных катализаторов.

В этой связи особый интерес представляют медьникелевые сплавы [1] очистки NO_x , нанесенные на монолитные металлические блоки из нержавеющей стали и железные листья. Из литературы [2] также известно, что металлические блочные катализаторы по некоторым параметрам превосходят катализаторы, приготовленные на шариковом оксиде алюминия и др.

Сравнительный анализ вышеприведенных фактов говорит в пользу ВПЯМ в качестве экологических катализаторов.

Медьникелевые ВПЯМ различного состава нами получены известным методом порошковой металлургии [3, 4], освоенным на дублировании структуры пенополиуретана (ОСТ 6—05—407—75), содержащего открытые проницаемые поры. Суспензии медьникелевых заготовок приготовлены в 5% водном растворе натрийкарбоксиметилцеллюлозы, содержащем 0,1% легколетучего вещества, затем осуществлены пропитка пенополиуретана, сушка всей массы воздухом при 50° в течение 2 ч. Следующий этап приготовления ВПЯ материала связан судалением пенополиуретана (скорость нагрева от $200\text{--}600^\circ$, не более 100 град/ч). Удаление легколетучего вещества и спекание образца осу-

ществлены при 900°, изотермическая выдержка осуществлена при 850° в течение 1 ч.

По данным анализа рентгенографии (табл.) следует, что медь-никелевые ВПЯ катализаторы характеризуются типом: смешанный монофазный сплав-твердый раствор. На основании разработанных ГОСТ-ов [5] были определены параметры кристаллической решетки (A_{cr}), плотность (ρ), пористость (n), удельный объем 1 г катализатора (V) и удельная поверхность катализаторов ($S_{уд}$), которая определена гравиметрическим измерением по данным адсорбции этилового спирта.

Таблица

Свойства медь-никелевых сплавов

A_{cr}	Состав $\%_{n}$		ρ плотность, г/см ³	ρ чистого Ni/Cu при 20°	n пори- стость, см ³ /г	Объем массивного образца, см ³	V уд. объем, см ³ /г	$S_{уд}$ м ² /г
	Ni	Cu						
3,58	38	62	0,523		0,94	0,01	1,8	8,52
3,54	80	20	0,971		0,89	0,013	0,92	5,66
3,59	27	73	0,598	9,1 8,56	0,93	0,09	1,57	3,15
3,53	91	9	0,833		0,90	0,011	1,02	4,80

Преимущество метода дуближа перед другими методами получения металлических пористых материалов состоит в высокой однородности их структур и микропористости. Фактически материал состоит из пор различных типов. Первый из себя представляет ячейки типа полиэдра, по форме близкие к вытянутому эллипсоиду вращения. Пористость материала также характеризуется каналами, чем и обусловлена свободная проницаемость материала. Кроме этих пустот, величина удельной поверхности характеризует микропористую структуру материала, которая находится в пределах 3,2—8,5 м²/г.

Удельная поверхность зависит от многих факторов: дисперсность порошка и процесс спекания в присутствии легколетучих материалов, где происходит структурообразование образца, в процессе которого происходят диффузные процессы между редкородными частицами, что сопровождается заполнением вакансии d-зоны никеля, с одной стороны, и выпариванием легкоплавки с образованием дополнительных пор—с другой.

О влиянии диффузного процесса на структурообразование ВПЯ материала свидетельствует тот факт, что при других идентичных условиях $S_{уд}$ меняется в зависимости от количества состава медь-никель.

Кроме этого, образование микропористой структуры приводит к появлению структурных дефектов, чем и могут быть обусловлены свойства ВПЯМ в качестве катализатора.

Таким образом, металлический ВПЯМ обладает теми структурными особенностями, которые близки к природным или синтетическим пористым материалам. Особо нужно отметить, что ВПЯМ, кроме каталити-

ческих свойств, в зависимости от характера и состава исходного сырья могут иметь магнитные, электрические, теплофизические и другие свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н. М.—Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата, Наука, 1987, с. 224.
2. Iacob R — Preparation of Catalysts. Amsterdam, 1976, p. 637.
3. Авт. свид. 577095 (1977), СССР/Анциферов В. Н., Белых Ю. А., Храмов В. Д.—Бюлл. изобр., 1977, № 39, с. 32.
4. Булатов Г. А.—Пенополиуретаны в машиностроении и строительстве. М., Машиностроение, 1975, 184 с.
5. Белов С. В.—Пористые материалы в машиностроении. М., Машиностроение 1981, 247 с.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 122—125 (1994 г.)

УДК 678.046.3:678.763

РЕЗИНОВЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА И МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕЛА

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АИРАПЕТЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 V 1993

Использование в качестве наполнителей полимерных материалов модифицированных наполнителей приводит к улучшению перерабатываемости и физико-механических свойств композиций из-за улучшения совместимости и на границе раздела наполнитель—полимер [1].

Из способов модификации минеральных наполнителей привлекает простотой осуществления и относительной экологической безвредностью поверхностная обработка дисперсных наполнителей полимерными латексами [2, 3].

Целью настоящей работы является исследование зависимости физико-механических свойств вулканизатов хлоропренового каучука, наполненных модифицированным мелом, от степени модификации наполнителя и химической природы его полимерной оболочки.

В качестве матричного полимера исследуемых вулканизатов был использован наирит КР—50. Модифицирующими агентами служили латексы сополимеров хлоропрена (ХП) с метакриловой кислотой (МАК) и тройные сополимеры ХП с дихлорбутадиеном (ДХБ) и МАК. Резиновые смеси готовились при следующем соотношении ингредиентов, масс, ч: каучук—100, окись магния—8, окись цинка—6, наполнитель—30—60. Уже при смешении компонентов резиновой смеси на вальцах заметно преимущество модифицированного наполнителя по сравнению с природным сепарированным мелом—засыпаемый порошок не «пы-

лит», значительно снижается время смешения (3—5 вместо 15—20 мин в случае немодифицированного мела).

Испытания сырых резиновых смесей показали, что изменения пластичности по Карреру находятся в приемлемых для дальнейшей переработки пределах (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Физико-механические свойства резиновых смесей, наполненных модифицированным мелом. Модификация двойными сополимерами ХП—МАК

Содержание МАК в модификаторе масс. %	Степень модификации, масс. ч.	Степень наполнения, масс. ч.	Пластичность по Карреру	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	100 масс. ч. мела	100 масс. ч. каучука			
0,1	0	30	0,62	10,0	960
	5		0,62	12,5	980
	10		0,62	13,8	970
	20		0,62	14,5	970
	0	40	0,60	8,0	910
	5		0,60	10,0	900
	10		0,59	11,7	920
	20		0,57	12,2	900
	0	50	0,58	6,0	850
	5		0,57	7,7	800
	10		0,55	9,0	770
	20		0,53	9,5	810
0	60	0,52	4,0	550	
5		0,51	5,0	580	
10		0,49	6,5	560	
20		0,47	6,8	570	
0,5	10	30	0,57	13,7	870
2,0	13	30	0,48	12,9	870

Как видно из приведенных данных, поверхностная модификация наполнителя карбоксилсодержащим полимером приводит к некоторому снижению пластичности сырой смеси, причем это изменение тем больше, чем выше степень модификации или содержание МАК в полимере. Очевидно, это обусловлено наличием химически привитого за счет карбоксильных групп к поверхности мела полимера, причем с увеличением как степени модификации, так и содержания МАК доля такого полимера возрастает [4]. Введение в состав макромолекул звеньев ДХБ способствует повышению пластичности смеси, что видно при сравнении данных табл. 1 и 2. По всей вероятности, это связано с меньшей склонностью к кристаллизации каучука при наличии в его структуре звеньев ДХБ.

Изменение прочностных свойств вулканизатов наполненных каучуков зависит как от степени модификации мела, так и от содержания наполнителя в композите. С увеличением степени модификации прочность при разрыве повышается во всем исследованном диапазоне изменений степени наполнения, причем наблюдается улучшение прочности

по сравнению с немодифицированным мелом наиболее ощутимо при относительно низком содержании наполнителя в резиновой смеси. При повышении степени наполнения разница в прочности резин на основе модифицированного и немодифицированного мела уменьшается, что, по всей вероятности, связано с сильной агломерацией частиц наполнителя при модификации его полихлоропреновым латексом. Наполнение более крупными частицами наполнителя, как известно, приводит к снижению физико-механических свойств композита в сравнении с более мелкой дисперсной фазой. Необходимо отметить также, что агломерированные частицы модифицированного наполнителя могут диспергироваться в полимерной фазе в процессе вальцевания, однако, очевидно, что такое диспергирование тем хуже, чем выше содержание дисперсной фазы в композите.

Таблица 2

Физико-механические свойства резиновых смесей, наполненных модифицированным мелом. Модификация тройными сополимерами ХП—ДХБ—МАК при соотношении МАК в полимере 2 масс. %

Содержание ДХБ в модификаторе масс. %	Степень модификации, масс. ч.		Пластичность по Карреру	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	100 масс. ч мела	100 масс. ч саучука			
20	5	30	0,62	12,5	1030
	10		1,62	13,5	120
	20		0,62	14,2	1030
	5	40	0,55	10,2	950
	10		0,57	11,5	950
	20		0,57	12,3	950
	5	50	0,55	8,0	850
	10		0,55	9,0	850
	20		0,55	10,0	850
30	5	60	0,50	5,2	600
	10		0,48	6,3	750
	20		0,45	7,6	800
40	10	30	0,60	11,0	1050
	10	30	0,61	10,6	1150

Изменение прочностных свойств исследованных вулканизатов зависит и от химической природы полимерного модификатора. Так, с увеличением содержания кислоты в полимере при условии постоянства степени модификации и наполнения (табл. 1) наблюдается некоторое снижение как прочности, так и относительного удлинения при разрыве. Возможно, это связано с увеличением прочности агломераций, препятствующей их диспергированию при вальцевании, за счет того, что макромолекула модификатора может быть прикреплена к более чем одной частице мела.

Введение дихлорбутадиена в модифицирующий полимер способствует увеличению и прочности, и относительного удлинения при разрыве, что видно при сравнении данных табл. 1 (содержание кислоты—2 масс.%, степень модификации—10 масс. ч./100 масс. ч. мела, степень наполнения—30 масс. ч./100 масс. ч. каучука) и табл. 2 (при прочих равных условиях содержание ДХБ в модификаторе—20 масс.%). Однако с увеличением содержания ДХБ в полимерном модификаторе наряду с повышением относительного удлинения при разрыве происходит снижение разрывной прочности. Здесь может сказываться ухудшение термодинамической совместимости модифицированного наполнителя с полимерной матрицей при сравнительно высоком содержании ДХБ. Первоначально же с введением в состав модификатора звеньев ДХБ, по-видимому, улучшается смачиваемость мела полимером за счет более высокого содержания хлора, что и служит причиной повышения физико-механических показателей резины.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при низких степенях наполнения обработка поверхности латексами карбоксилсодержащих аучуков приводит к существенному улучшению прочностных показателей. При высоких степенях наполнения сказывается значительное увеличение размеров частиц модифицированного наполнителя в сравнении с немодифицированным и по этой причине сопротивление разрыву вулканизатов ухудшается. Показано, что введение ДХБ в макромолекулы модификатора может положительно сказаться на прочности композитов, но при высоком содержании звеньев его (40 масс.%) прочность при разрыве уменьшается, вероятно, из-за ухудшения совместимости модификатора с полимерной матрицей.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Липатов Ю. С. — Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977, 304 с.
2. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацолян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
3. Пат. 240750, 1986, ГДР /Крюгер Е., Мюллер У., Полтерсдорф С., Тюмлер А., Хеблер Г. — РЖХим, 12V227П (1987).
4. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бошнякова А. И., Акопян Л. А., Мацолян С. Г. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 5, с. 237.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО И ПИРОНИНА Ж

Д. А. ГРИГОРЯН, А. Б. ЗОЛОТОЙ, Р. А. ГРИГОРЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет
Институт химической физики Российской АН, Черноголовка

Поступило 10 V 1994

Основные красители акридиновый оранжевый и пиронин Ж исследованы методами Хюккеля и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Установлена наибольшая вероятность протонизации на атомах азота аминных групп в молекуле акридинового оранжевого без локализации заряда на одном из них. В молекуле пиронина Ж протонизация происходит в первую очередь на атоме кислорода в плоскости п. Аннионные комплексы металлов будут атаковать не аминные группы, а всю ароматическую систему молекул красителей, образуя химическую связь со значительной долей ковалентности. Выводы, сделанные на основании квантовохимического расчета, подтверждаются экспериментальными результатами, полученными методами ЭПР, электронной спектроскопии и рентгенографически.

Табл. 4, библиограф. ссылки 20.

Экстракционно-флуориметрические методы, основанные на применении основных красителей, с успехом применяются в аналитической химии для определения микро- и нанограммовых количеств элементов [1, 2]. Молекулы этих красителей представляют собой конденсированные ароматические сопряженные системы, включающие атомы кислорода и азота в качестве гетероатомов. Одними из наиболее часто применяемых основных красителей являются родаминовые красители (диаминопроизводные ксантена). Аналитические методы, основанные на их применении, отличаются простотой выполнения, высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения. Они применяются для определения более двух десятков р и d элементов [1—4]. В поисках более избирательных и высокочувствительных флуоресцентных реагентов были исследованы флуоресцентные реакции акридиновых красителей (диаминопроизводные акридина) [5, 6]. Сходные по строению с родаминовыми красителями, они отличаются мостиковым гетероатомом ароматической системы молекулы. Катионы этих красителей взаимодействуют с анионными комплексами элементов, образуя не растворимые в воде окрашенные и флуоресцирующие соединения, известные под названием «ионные ассоциаты» [7]. Неоднозначность этого названия привела к различным интерпретациям их природы. Из-за сходства спектров электронного поглощения растворов красителей и их «ионных ассоциатов», чаще всего они рассматриваются как ионные пары [8]. В некоторых работах они рассматриваются как комплексные соединения [9, 10]. Однако имеется недостаточное количество публикаций, экспе-

риментально и теоретически подтверждающих это предположение [11—14]. С целью подтверждения природы этих соединений наряду со спектрометрическими (электронная, ИК, ЯМР, ЭПР [5]) и структурными нами проводились также квантовохимические исследования красителей и их соединений.

Настоящее сообщение посвящено сравнительному спектрофотометрическому и квантовохимическому исследованию двух близких по составу и строению представителей родаминовых и акридиновых красителей—пиронина Ж (ПЖ) и акридинового оранжевого (АКР).

Экспериментальная часть

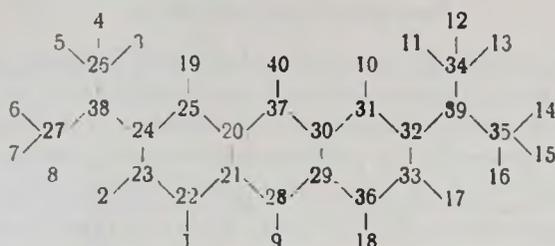
Растворы красителей готовили растворением навесок препаратов АКР [3,6-бис(диметиламино)акридина гидрохлорид] и ПЖ [3,6-бис(диметиламино)ксантена гидрохлорид] марки *ч. д. а.* в дистиллированной воде. Спектры электронного поглощения снимали на спектрофотометре «Перкин—Элмер 575 коломен», спектры флуоресцентного излучения—на спектрофлуориметре «МРФ—43А». Квантовохимические расчеты молекул проводили методами Хюккеля и частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (INDO) [16, 17]. Расчеты по методу Хюккеля проводили на ЭВМ «БЭСМ-6» с использованием прикладных программ PNP. Расчеты по методу INDO проводили на ЭВМ «БЭСМ-6» по программе «Викинг» с использованием экспериментальной геометрии [11, 18]. Начальные условия: критерии сходимости 0,0001, число итераций 200.

Обсуждение результатов

Предварительный квантовохимический расчет молекул ПЖ и АКР проводили по методу Хюккеля. При составлении линейных уравнений использованы параметры, предложенные в работе [13]. При расчетах энергий использовано значение резонансного интеграла $\beta=2,73$ эВ. Полученные результаты приведены в табл. 1. Значения максимумов поглощения для обоих красителей находятся в удовлетворительном согласии с расчетными данными, полученными ранее [14]. Они существенно не отличаются также от экспериментальных результатов, полученных нами для водных растворов АКР (488 нм) и ПЖ (550 нм).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, замена мостикового атома кислорода, соединенного с непомяченными атомами углерода, в нечетной альтернативной молекуле ПЖ на более электродонорный атом азота приводит к заметному гипсохромному смещению полосы поглощения, являющегося результатом снижения НСМО при неизменной ВЗМО. Гипсохромное смещение претерпевает также спектр флуоресцентного излучения. Одновременно наблюдается расширение полос поглощения и излучения (площади под спектрами АКР на 25% больше, чем под спектрами ПЖ), что объясняется наличием более подвижной, чем у кислорода, электронной пары у атома азота.

Для получения более достоверных результатов электронных характеристик и реакционноспособностей изучаемых молекул были проведены расчеты их протонированных форм методом INDO. Идентификация атомов с наиболее донорной и акцепторной способностью проводилась в соответствии с количественной теорией возмущения молекулярных орбиталей. При расчетах использована экспериментальная геометрия АКР, полученная рентгенографически [11]. При расчете ПЖ использована экспериментальная геометрия АКР с заменой азота на кислород с соответствующими поправками (нумерация атомов приведена ниже).



Для обеих молекул установлена поляризация по оси X, проходящей через атомы Н(9), С(28), N(37) или О(37) и Н(40). Поляризация по направлениям Y и Z отсутствует. Дипольный момент молекулы АКР: $\mu=7,54$ Д, молекулы ПЖ: $\mu=9,80$ Д. Отсутствие поляризации по направлению оси Y, лежащей на плоскости молекул обоих соединений, указывает на электронную симметричность молекул по оси X и, следовательно, на одинаковую поляризацию атомов азота аминных групп (38 и 39), что исключает локализацию положительного заряда на одном из них. Общая энергия АКР составляет $4,35 \cdot 10^5$ кДж/моль. ПЖ— $4,50 \cdot 10^5$ кДж/моль.

Таблица 1
Результаты квантохимического расчета акридинового оранжевого и пиронина Ж методом Хюккеля

Параметр	АКР	ПЖ
ВЗМО, эВ	1,483	1,480
НСМО, эВ	-1,038	-0,727
Энергия перехода, эВ	2,527	2,207
Энергия возбужденной молекулы, эВ	$18\alpha + 72,4$	$18\alpha + 77,2$
Энергия резонанса, эВ	23,1	28,1
Максимум поглощения, нм	490	561

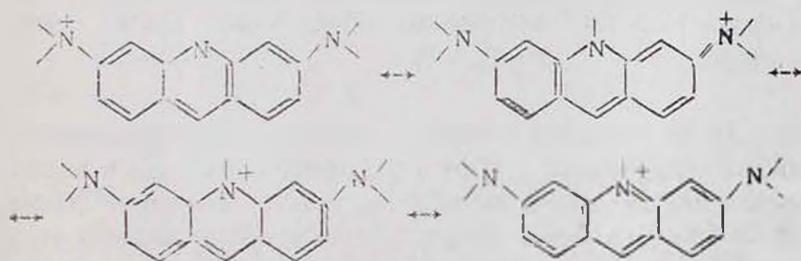
Расчетные значения длин волн, соответствующих максимумам на спектре поглощения АКР (табл. 2), находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными, полученными для этаноловых растворов красителей в интервале длин волн 200—800 нм. Некоторый

батохромный сдвиг длинноволнового максимума спектра АКР в водном растворе обусловлен большой диэлектрической постоянной воды, влияющей на электродонорные группы молекулы красителя.

Таблица 2
Расчетные и экспериментальные значения максимумов (λ_{max}) спектра поглощения акридинового оранжевого

Переход	λ_{max} , н.м.	
	рассчитано	измерено
$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	494	473
$\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$	342	—
$\pi_3 \rightarrow \pi_3^*$	242	287
$\pi_4 \rightarrow \pi_4^*$	266	261
—	—	227

В табл. 3 приведены значения зарядов на атомах и электронных заселенностей связей (индексы Вьберга), а в табл. 4—значения коэффициентов вклада соответствующих АО в наиболее важные ВЗМО и НСМО. Все приведенные МО перпендикулярны к плоскости гетероцикла (табл. кроме МО С(29, 30), с $E=1,474$ эВ у АКР и С(20, 30), С(21, 29), О(37) с $E=16,020$ эВ у ПЖ. Эти орбитали локализованы на плоскости молекулы (m). Как видно, наибольшим зарядом отличаются атомы углерода 20, 30, 24 и 38, соединенные с атомами азота в АКР, что свидетельствует о сильной поляризации со стороны гетероатомов и указывает на вклад $\text{N}=\text{C}$ структуры. В пользу этого говорят также и большие значения d -порядков N—C связей (табл. 5). Этот вывод коррелируется с экспериментальной структурой АКР: выравнивание длин связей C—C свидетельствует о существовании ароматической системы. Заметное укорочение связей N—C позволяет утверждать, что имеют вклад следующие структуры:



Большой отрицательный заряд, наибольший вклад p_z атомных орбиталей на ВЗМО и большая π -электронная заселенность атомов азота

(38 и 39) аминных групп в АКР указывают на большую вероятность протонирования в первую очередь именно на этих атомах. В молекуле ПЖ наиболее вероятно протонирование неподеленной электронной пары атома кислорода в плоскости π , поскольку протонирование атомов азота аминных групп или n_p кислорода будет исключать участие этих неподеленных электронных пар в π -сопряжении и уменьшит стабилизацию молекулы.

Таблица 3

Заряды на атомах и электронные заселенности связей в молекулах акридинового оранжевого и пиронина Ж

Атомы	Заряд на атоме		Связь	Электронная заселенность связи	
	АКР	ПЖ		АКР	ПЖ
H (1, 18)	-0,005	-0,005	H (1)-C (2), H (18)-C (36)	0,954	0,952
H (2, 17)	+0,013	+0,015	H (2)-C (23), H (17)-C (33)	0,954	0,954
H (3, 11)	-0,024	-0,021	H (3)-C (26), H (11)-C (34)	0,981	0,982
H (4, 12)	-0,024	-0,021	H (4)-C (26), H (12)-C (34)	0,971	0,972
H (5, 13)	-0,008	-0,006	H (5)-C (26), H (13)-C (34)	0,981	0,982
H (6, 15)	-0,020	-0,018	H (6)-C (27), H (14)-C (35)	0,981	0,982
H (7, 14)	-0,020	-0,018	H (7)-C (27), H (15)-C (35)	0,971	0,972
H (8, 14)	-0,006	-0,004	H (8)-C (27), H (15)-C (35)	0,981	0,982
H (9)	-0,001	-0,004	H (9)-C (35)	0,955	0,954
H (10, 19)	+0,012	+0,026	H (10)-C (31), H (19)-C (25)	0,954	0,953
C (20, 30)	+0,209	+0,293	C (20)-C (21), C (30)-C (29)	1,2038	1,2028
C (21, 29)	-0,063	-0,090	C (20)-C (25), C (30)-C (31)	1,3824	1,4354
C (22, 36)	+0,094	+0,105	C (2)-N (37), C (30)-N (37)	1,1651	-
C (23, 33)	-0,056	-0,063	C (20)-O (37), C (30)-O (37)	-	1,0581
C (24, 32)	+0,238	+0,247	C (21)-C (22), C (29)-C (36)	1,1990	1,2028
C (25, 31)	-0,143	-0,140	C (21)-C (28), C (29)-C (28)	1,3744	1,3604
C (26, 34)	+0,163	+0,161	C (22)-C (23), C (36)-C (33)	1,6816	1,6718
C (27, 35)	+0,151	+0,159	C (23)-C (24), C (32)-C (33)	1,1878	1,1964
C (28)	+0,148	+0,184	C (24)-C (25), C (31)-C (32)	1,969	1,3602
N (37)	-0,086	-	C (24)-N (38), C (32)-N (39)	1,1922	1,2028
O (37)	-	-0,204	C (26)-N (38), C (34)-N (39)	1,0124	1,0102
N (38, 39)	-0,117	-0,110	C (27)-N (38), C (35)-N (39)	1,0078	1,0066
H (40)	+0,133	-	H (40)-N (37)	0,9456	-

Как видно из приведенных данных, в молекуле АКР нуклеофильными с наиболее электронной плотностью (контроль заряда) и наиболее электронодонорностью (орбитальный контроль) являются атомы азота 38 и 39. В молекуле ПЖ наиболее нуклеофильным является атом кислорода, а наиболее электронодонорным—атомы азота аминных групп. Последние, тоже являющиеся нуклеофильными, уступают кислороду по этому параметру. Известно [19], что в общем случае ионы,

атомы и атомные группы, являющиеся акцепторами электронов, атакуют нуклеофильные атомы с наибольшей электроотрицательностью и наиболее донорные с максимальным вкладом в ВЗМО. В молекуле АКР этим условиям удовлетворяют атомы азота в аминных группах, а в молекуле ПЖ — атом кислорода. Однако орбитальный контроль направит атом-акцептор к атомам азота аминных групп.

Таблица 4

Значения коэффициентов (С) вклада АО в наиболее важные НСМО и ВЗМО (приводятся значения С > 0,2)

Акриловый оранжевый			Пиридин Ж		
энергетический уровень, эВ	Атом	С	энергетический уровень, эВ	Атом	С
НСМО			НСМО		
1,474	C (20, 30)	0,23	1,439	C (20, 30)	0,37
	N (37)	0,54		C (22, 36)	0,34
1,36	C (22, 36)	0,40		C (14, 32)	0,35
	C (24, 33)	0,24		O (37)	0,23
	C (24, 33)	0,23	0,882	C (20, 30)	0,21
	C (24, 33)	0,37		C (22, 36)	0,40
	N (37)	0,40		C (23, 33)	0,24
-0,265	C (20, 30)	0,49		C (24, 32)	0,20
	C (21, 29)	0,39		C (25, 31)	0,37
	C (23, 31)	0,24	-0,258	C (20, 30)	0,36
	C (24, 33)	0,33		C (21, 29)	0,36
-3,374	C (20, 30)	0,23		C (23, 33)	0,22
	C (22, 36)	0,27		C (24, 32)	0,26
	C (14, 32)	0,39	-3,823	C (20, 30)	0,29
	C (28)	0,53		C (22, 36)	0,27
	N (37)	0,31		C (24, 32)	0,31
				C (28)	0,54
				O (37)	0,26
ВЗМО			ВЗМО		
-12,976	C (21, 29)	0,33	-13,048	C (21, 29)	0,34
	C (21, 33)	0,24		C (23, 33)	0,24
	C (25, 31)	0,24		C (25, 31)	0,24
	N (38, 39)	0,43		N (38, 39)	0,43
-14,185	C (25, 31)	0,39	-14,650	C (25, 31)	0,34
	N (37)	0,40		O (37)	0,31
	N (38, 39)	0,42		N (38, 39)	0,46
-15,833	C (22, 35)	0,29	-16,020	H (9)	0,24
	C (24, 33)	0,34		H (10, 19)	0,20
	N (37)	0,33		O (37)	0,38
	N (33, 39)	0,28		C (20, 30)	0,28
				C (21, 29)	0,28

π-Электронные заселенности атомов С и N (O) и связей в молекулах АКР и ПЖ

Атомы	π-Электронные заселенности атомов		π-Электронная заселенность связей		
	АКР	ПЖ	связь	АКР	ПЖ
С (20,30)	0,889	0,873	С—С (20—21, 29—30)	0,245	0,254
С (21,29)	1,105	1,118	С—С (21—22, 29—36)	0,218	0,283
С (22,36)	0,923	0,912	С—С (22—23, 33—36)	0,659	0,650
С (23,33)	1,070	1,079	С—С (23—24, 32—33)	0,214	0,223
С (24,32)	0,848	0,840	С—С (24—25, 31—32)	0,405	0,370
С (25,31)	1,193	1,175	С—С (25—20, 30—31)	0,382	0,436
С (26,34)	0,955	0,959	С—N (20—37, 30—37)	0,225	—
С (27,35)	0,959	0,961	С—O (20—37, 30—37)	—	0,154
С (28)	0,811	0,773	С—С (21—28, 28—29)	0,380	0,367
N (37)	1,590	—	С—N (21—38, 32—39)	0,276	0,253
O (37)	—	1,722	С—N (26—38, 34—39)	0,035	0,029
N (38,39)	1,709	1,695	С—N (27—38, 35—39)	0,040	0,037

Металлы акцепторы, являющиеся жесткими основаниями по Пирсону (Li^+ , K^+ , Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и др.), контролируемые главным образом зарядом при комплексообразовании, будут направляться к атому кислорода ПЖ. Мягкие основания (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Tl^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{4+} , Te^{4+} и др.), являющиеся орбитально контролируемыми, будут атаковать атомы азота в ПЖ. Все названные металлы акцепторы в молекуле АКР будут атаковать атомы азота аминных групп, являющихся нуклеофильными с наибольшей электроотрицательностью и наибольшей нуклеофильностью. Атомы, ионы и атомные группы—доноры электронов будут направлены к атомам, на которых в молекулах красителей локализована акцепторная НСМО, и к атомам с малой π-электронной заселенностью. В молекуле ПЖ таким является атом кислорода, а в молекуле АКР—пиридиновый атом азота (37). В обоих красителях такими являются также атомы углерода (28, 22, 36, 24, 20, 30 и 32). В молекулах исследуемых красителей самая низкая π-электронная заселенность находится у атома С(28), на котором одновременно локализована самая большая акцепторная НСМО. Сравнительно низкую π-электронную заселенность и большую локализацию акцепторной НСМО имеют также некоторые другие атомы ароматического скелета молекул: С(24 и 32, 20 и 30, 22 и 36), N(37), O(37). Поэтому можно предположить, что анионные комплексы, являющиеся донорами электронов, будут атаковать не конкретный атом в молекулах АКР и ПЖ, а все эти атомы сразу. Таким образом, они будут связаны не с конкретным атомом, а со всей ароматической системой молекулы, образуя комплексные соединения со значительным ковалентным

характером химической связи. Некоторая доля ионности связи обусловлена наличием положительного заряда на названных атомах углерода. Связь анионного комплекса с атомами азота (38, 39) можно исключить, они имеют самую высокую π -электронную заселенность и низкую локализацию акцепторной НСМО. Этот вывод коррелируется рентгеноструктурными данными, полученными для соединения катиона АКР с тетрахлорцинк-ионом [20]. Удаленный от аминных групп $ZnCl_4^{2-}$ ион находится в области атомов С (22, 28, 36). Вывод об образовании ковалентной связи анионного комплекса с ароматической системой молекулы красителя находит подтверждение также в исследовании соединений анионных комплексов рения (VII), сурьмы (V) и ртути (II) с рядом основных красителей (в том числе с АКР и ПЖ), осуществленного методами ЭПР и электронной спектроскопии [15].

Таким образом, соединения анионных комплексов с катионами основных красителей АКР и ПЖ не являются простыми ионными парами. Их нужно рассматривать как внешнесферные комплексы, образующиеся по схеме $[M]_n^{m-} + K^{m+} \rightleftharpoons [M]_n K^{m-}$ (где K^{m+} — катион красителя). Химическая связь между внешнесферным лигандом — катионом красителя и комплексным анионом — имеет значительную степень ковалентности и образуется по донорно-акцепторному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головина А. П., Левшин А. В. — Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1976, 242 с.
2. Божеволнов Б. А. — Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1966, 416 с.
3. Щербов Д. П. — Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., Недра, 1965, с. 260.
4. Щербов Д. П., Иванкова А. И., Лисицина Д. П., Матвеев М. А. — Сб. «Исследование в области химических и физических методов анализа минерального сырья» Алма-Ата. КазНИМС, 1976, вып. 6, с. 3.
5. Григорян Л. А., Гайбабян А. Г., Тараян В. М. — ДАН АН Арм. ССР, 1972, т. 52, № 4, с. 229.
6. Григорян Л. А. — Акридиновые красители как реагенты для экстракционно-флуориметрического анализа. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., ВЗПИ, 1985, с. 22.
7. Кузнецов В. И. — ДАН СССР, 1946, т. 52, № 3, с. 231.
8. Гордон Дж. — Органическая химия растворов электролитов. М., Мир, 1979, с. 505.
9. Макашев Ю. А. — Координационная химия, 1981, т. 2, № 8, с. 1307.
10. Кузнецов В. В. — Усп. хим., 1986, т. 55, № 9, с. 1409.
11. Mattia C. A., Mazzarella L., Vitagliano V., Puzosi R. — J. Cryst. Spectr. Research, 1984, v. 14, № 1, p. 71.
12. Dewar M. J. S. — J. Chem. Phys., 1959, p. 2329.
13. Пюльман Б., Пюльман А. — Квантовая биохимия, М., Мир, 1965, 654 с.
14. Степанов В. И. — Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1984, 590 с.
15. Григорян Л. А., Муса С., Газарян К. Г., Маркарян Ш. А. — ЖНХ, 1993, т. 38, № 10, с. 1708.
16. Методы расчета электронной структуры молекул/под ред. Устинюк. М., Наука, 1980, 361 с.

17. Pople J. A., Beveridge D. L. — Approximate Molecular Orbital Theory, N. Y., McGraw-Hill, 1970. 214с.
18. Китайгородский А. Н., Зорький П. М., Бельский Р. К. — Строение органических веществ, М., Наука, 1980, 648 с.
19. Клопман Г. — Общая теория возмущений. В сб. «Реакционная способность и пути реакций», М., Мир, 1977.
20. Obendorf S. K., Gluskor J. P., Hansen P. R., Eerguson M. M., Correl H. L. — *Bioinorg. chem.*, 1976, v. 6, p. 29.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 134—136 (1994 г.)

УДК 546.59+542.61+543.426

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА ТИОНИНОМ

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 IV 1993

В литературе известны методы экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота основными красителями родаминового [1—3] и акридинового [4—8] классов. Однако для родаминовых красителей отмечена плохая воспроизводимость результатов, а акридиновые характеризуются невысокой чувствительностью.

Настоящая работа посвящена изучению флуоресцентной реакции тионина с хлоридным ацидокомплексом золота (III). Тионин—представитель тиазинового ряда основных красителей. Экстракционно-флуориметрические методы определения микрограммовых количеств золота (III) красителями данного ряда в литературе отсутствуют, поэтому можно утверждать, что с этой целью тионин применяется нами впервые.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Стандартный раствор золота (III) готовили, как описано в работе [9]. Раствор тионина готовили путем растворения навески препарата красителя в дистиллированной воде. Равновесные значения рН водной фазы измеряли рН-метром-милливольтметром «рН-121». Спектры поглощения органических экстрактов снимали на спектрофотометре «СФ-16». Спектры флуоресценции регистрировали и интенсивность флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре «МРФ-43» фирмы «Перкин-Эльмер».

Были сняты спектры поглощения и флуоресценции экстрактов ионного ассоциата хлораурата тионина и самого красителя. Максимум на спектре поглощения наблюдается при длине волны 530 нм, в то время как максимум на спектре флуоресценции—при 605 нм. С целью выбора наиболее подходящего экстрагента были испробованы

различные органические растворители, а также их бинарные смеси. Критерием для выбора экстрагента является отношение дифференциальной интенсивности флуоресценции экстракта хлораурата тионина к интенсивности флуоресценции «холостого» экстракта. При использовании дихлорэтана степень извлечения ионного ассоциата хлораурата тионина, а потому и указанное отношение максимальны по сравнению со всеми опробованными растворителями.

Разница энергий между энергетическими уровнями основного и возбужденного электронных состояний сложных органических молекул зависит от кислотности среды. Это является следствием изменения степени протонизации и вызванной этим поляризации молекул. При этом часто наблюдается также изменение спектров поглощения и спектров люминесценции растворов.

С целью определения области оптимальной кислотности была изучена зависимость дифференциальной интенсивности флуоресценции от кислотности водной фазы в интервале от 5,0 моль/л до pH 4,0 по соляной кислоте. Максимальные и постоянные значения интенсивности флуоресценции имеют экстракты, полученные из водных фаз с кислотностью от 1,0 моль/л до pH 3,0. В дальнейшем экстракцию осуществляли при pH 1,0. В указанном интервале кислотности интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов достигает максимальных и постоянных значений при концентрации тионина ($9,4 \cdot 10^{-6}$ — $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в конечном объеме водной фазы. Коэффициент распределения ионного ассоциата между водной и органической фазами был рассчитан по методу многократных экстракций. В установленных оптимальных условиях при равных объемах водной и органической фаз фактор извлечения хлораурата тионина дихлорэтаном составляет $K_a = 88,5$. Равновесие устанавливается после встряхивания в течение 2 мин, причем ионный ассоциат переходит из водной фазы в органическую практически количественно при однократной экстракции.

Интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов хлораурата тионина остается постоянной в течение 4 сут. Прямолинейность градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции от содержания золота (III) в водной фазе наблюдается в интервале концентраций золота 0,07—1,85 мкг/мл. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,6 нг/мл.

Определению 6,2 мкг золота (III) в 10 мл не мешают миллиграммовые количества алюминия, цинка, магния, меди (II), кобальта (II), никеля (II) и ряда других элементов. Определению мешают сурьма (V), платина (IV) и таллий (III).

На основании полученных результатов разработана методика экстракционно-флуориметрического определения золота в катализаторах, с использованием которой в стандартном образце катализатора с паспортным содержанием золота 0,26% было найдено ($0,27 \pm 0,02$)% при количестве параллельных определений $n=5$ и степени надежности $P=0,95$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Подберезская Н. К., Шербов Д. П., Шипенко Е. А.—Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов». Алма-Ата, КазИМС, 1969, с. 108.
2. Сушкова В. А.—Сб. «Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья», Алма-Ата, КазИМС, 1975, № 4, с. 65.
3. Багдавадзе Н. В., Барбакадзе Л. В.—Сообщ. АН ГрузССР, 1965, т. 39, с. 287.
4. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 545.
5. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—Зав. лаб., 1982, т. 48, № 7, с. 19.
6. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—ЖАХ, 1980, т. 35, № 1, с. 45.
7. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 929.
8. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Укр. хим. ж., 1988, т. 54, № 5, с. 522.
9. Геокчян Н. О., Хачатрян А. Г.—Арм. хим. ж., 1993, т. 46, № 3—4, с. 138.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 136—138 (1994 г.)

УДК 547.466+546.14

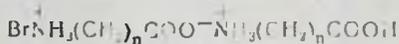
РЕАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ α -АМИНОКИСЛОТ С БРОМОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 VI 1994

Ранее нами было установлено, что α -, β -, γ - и ω -аминокислоты взаимодействуют с бромом в сухой уксусной кислоте, образуя соли I [1].



I

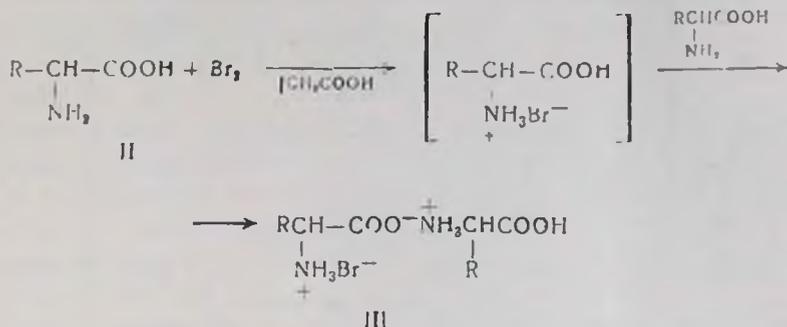
$n=1, 2, 3, 5$

Далее было показано, что введение заместителей в β положение α -аминокислот оказывает в ряде случаев негативное влияние. Так, например, аспарагин, аспарагиновая кислота, цистеновая кислота и серин в реакцию не вступают [2]. Изучение влияния N-заместителей привело к выводу о том, что N-электронодонорные заместители способствуют, а N-электроноакцепторные заместители препятствуют реакции [2].

Для выяснения вопроса о сфере применения этой реакции исследовались реакции ряда α -аминокислот, не содержащих иных функциональных групп, кроме алкильных, с бромом. Согласно экспериментальным данным, все аминокислоты строения II взаимодействуют с бромом в сухой уксусной кислоте с образованием смешанных солей III. Таким

образом, наличие алкильных заместителей, как нормального, так и изостроения, не препятствует реакции образования солей III.

Образование этих солей можно представить схемой, включающей выделение бромистого водорода при взаимодействии уксусной кислоты с бромом [1], далее реакцию бромистого водорода с α -аминокислотами и последующее взаимодействие гидробромидов аминокислоты со второй молекулой аминокислоты.



R = CH₃ (D,L, α -аланин), R = C₂H₅ (D,L, α -аминомасляная к-та), R = C₃H₅ (D,L-норвалин),
 R = *изо*-C₃H₇ (D,L-валлин), R = C₄H₉ (D,L-норлейцин), R = *изо*-C₄H₉ (L-лейцин),
 R = *стоп*-C₄H₉ (L-изолейцин).

Для идентификации те же соли III были получены из аминокислот и бромистоводородной кислоты в воде. Структуры полученных солей установлены на основании данных элементного анализа, ИК спектров и определения молекулярного веса титрованием щелочью. Структура III согласуется с химическими свойствами: реакция с избытком бромистоводородной кислоты приводит к образованию гидробромидов аминокислот, а при взаимодействии с аммиаком образуются свободные аминокислоты.

Итак, учитывая данные, опубликованные в сообщениях [1, 2], можно утверждать, что первой и определяющей стадией реакции взаимодействия брома с аминокислотами в сухой уксусной кислоте является стадия выделения бромистого водорода. Если реакция брома с уксусной кислотой ингибируется аминокислотой, образования смешанных солей не происходит [2].

Учитывая, что с различными аминокислотами реакция с бромом длится от 1—2 дней до 2—3 недель, можно думать о каталитическом действии некоторых аминокислот, подобно действию некоторых неорганических кислот [3].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord UR-75» в виде брикетов с КВч.

Соли III а. К смеси 0,02 моля соответствующей α -аминокислоты II в 25 мл сухой уксусной кислоты, приготовленной по методу [4] обработкой триацетилборатом, добавляют 0,8 г (0,05 моля) сухого пере-

гнанного брома. Смесь закупоривают и перемешивают до полного исчезновения паров брома. Образовавшиеся кристаллы соли III фильтруют, промывают уксусной кислотой, затем сухим ацетоном, а далее очищают растворителями, указанными в таблице. ИК спектры, ν , см⁻¹: 1730, 1670 (C=O), 1580—1610 (COO⁻, RNH₃⁺), 3000, 2500—2000 (RNH₃⁺).

Таблица

R	Выход, %	Т пл °С (растворитель для к. истая изаия)	Найдено,	Вычис-	M (тмтр.)
			%	лено, %	
			Br	Br	
CH ₃	62	186—187 (а) 186 (б) уксусная к-та, эфир, ацетон	31,4	30,9	263
C ₂ H ₅	83	245 (а) уксусная к-та, эфир, ацетон	28,0	27,9	288
C ₃ H ₇	74	229—230 (а) 229—230 (б) уксусная к-та, эфир, ацетон	25,3	25,4	314
изо-C ₃ H ₇	62	221—222 (а) 220—221 (б) уксусная к-та, эфир, ацетон	25,3	25,4	314
C ₄ H ₉	50	243 (а) 247—248 (б) уксусная к-та, эфир	23,6	23,3	339
изо-C ₄ H ₉	70	245 (а) 245—246 (б) уксусная к-та, эфир	23,3	23,3	343
этил-C ₄ H ₉	62	200 (а) 201—202 (б) уксусная к-та, эфир	22,9	23,3	337

б. К смеси 0,02 моля аминокислоты II добавляют 2,0 г (0,01 моля) 40% бромистоводородной кислоты, растворенной в 15 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь упаривают досуха, затем очищают растворителями, указанными в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Аташян С. М., Агбальян С. Г.— Арм. хим. ж., 1993, т. 46, № 1—2, с. 61.
2. Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Аташян С. М., Агбальян С. Г.— Арм. хим. ж., 1993, т. 46, № 1—2, с. 66.
3. Ogden K. J. P., Watson H. B., Baylis T. E.— J. Chem. Soc., 1923, v. 123, № 17, p. 301.
4. Гордон А., Форд Р.—Спутник химика, Мир, М., 1976, с. 443.

НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛОКСИ-УКСУСНЫХ КИСЛОТ

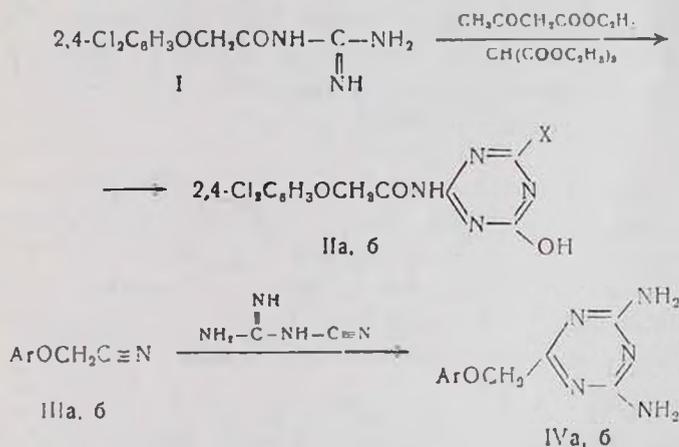
А. С. ВОРСҚАНЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 24 X 1991

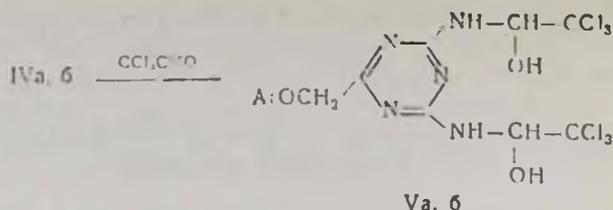
Сочетание в одной молекуле структурных фрагментов взвешств, действующих самостоятельно на различные виды сорняков, могло бы привести к расширению спектра гербицидной активности соединений. Примером такого подхода к изысканию гербицидных препаратов может быть введение арилоксиацетильных радикалов в пиримидиновое и *симм*-триазиновое кольца.

Указанные группировки в качестве токсифорных систем лежат в основе целого ряда высокоактивных гербицидов [1, 3]. Исходя из сказанного в настоящей работе предпринят синтез новых гетероциклических производных арилоксиуксусных кислот. Применяя известные реакции образования пиримидинового и *симм*-триазинового циклов, нами показано, что 2,4-дихлорфеноксиацетилгуанидин (I) с ацетоуксусным и малоновым эфирами образует пиримидины IIa,б, а арилоксиацетонитрил IIIa,б с дициандиамидом—*симм*-триазиновые соединения IVa,б.



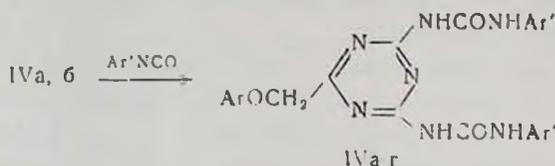
IIa X = CH₃; IIб. X = OH; IIIa, IVa. Ar = C₆H₅; IIIб, IVб. Ar = 2,4-Cl₂C₆H₃.

В продолжение исследований по синтезу и изучению свойств производных хлоральмидов *симм*-триазинового ряда [2] показано, что полученные диамино-*симм*-триазины IVa,б с хлоралем образуют бис-хлоральминопроизводные Va,б.



IVa, Va. Ar=C₆H₅; IVб, Vб Ar=2,4-Cl₂C₆H₃.

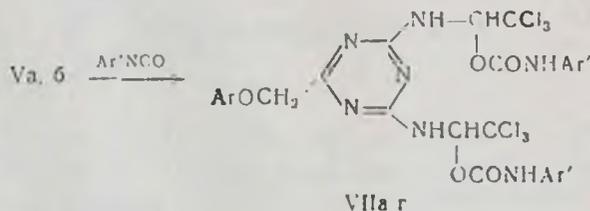
Указанные хлоральмино-симм-триазины Va,б с изоцианатами могут образовывать как производные мочевины, так и карбаминной кислоты или продукты их декарбоксилирования. В пользу протекания реакции по месту аминогруппы свидетельствовало то, что исходные диаминно-симм-триазины IV легко реагируют с изоцианатами, образуя при этом производные мочевины VIa-г.



IVa, VIa Ar=Ar'=C₆H₅; IVб, Vб. Ar=2,4-Cl₂C₆H₃, Ar'=C₆H₅;

IVв, VIв. Ar=C₆H₅, Ar'=4-Cl-C₆H₄; IVг, VIг. Ar=2,4-Cl₂C₆H₃, Ar'=4-Cl-C₆H₄.

На основании данных ИК спектроскопии можно утверждать, что полученные при взаимодействии соединений Va,б с изоцианатами продукты реакции представляют собой карбаматы VIIa-г. Образование последних обусловлено тем, что в исходных бис-хлоральмино-симм-триазилах гидроксильная группа более доступна для изоцианата, чем пространственно затрудненная NH-группа.



Va, VIIa Ar=Ar'=C₆H₅; Vб, VIIб Ar=2,4-Cl₂C₆H₃, Ar'=C₆H₅

Vв, VIIв, Ar=C₆H₅, Ar'=4-Cl-C₆H₄; Vг, VIIг, Ar=2,4-Cl₂C₆H₃, Ar'=4-Cl-C₆H₄.

Вследствие неподвижности атома водорода аминной группы промежуточные циклические соединения, из которых облегчено выделение углекислого газа, не образуются. В подтверждение сказанного при попытке получения аналогичных карбаматов из соединений, являющихся NH-кислотами, получают лишь амины [4, 5].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR—20» в вазелиновом масле, ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV—254», элюент—ацетон-гексан, 1:2, проявление 2% Ag NO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

2-Окси-4-метил-6-N-2,4-дихлорфеноксиацетиламинопиримидин (Па). К алкоголяту натрия, полученному из 10 мл абс. этанола и 0,18 г (0,0078 г-ат.) металлического натрия, прибавляют 0,05 г (0,005 моля) ацетоуксусного эфира и перемешивают при комнатной температуре 10 мин, затем прибавляют 1,3 г (0,005 моля) гуанидина I. Смесь кипятят на водяной бане 6—8 ч, удаляют этанол, прибавляют 10—15 мл эфира и образующиеся кристаллы отфильтровывают. Полученную соль пиримидина растворяют в воде и нейтрализуют уксусной кислотой. Получают 1 г (63,5%) соединения IIa, т. пл. 228—230°, R 0,5 (ацетон-гексан, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3330(O—H), 3120(NH), 1680, 1705(C=O), 1530, 1600; 815—805 (C=C ар.), 1610(C=N). Найдено, %: N 12,40; Cl 21,12. C₁₃H₁₆Cl₂N₃O₅. Вычислено, %: N 12, 70; Cl 21, 60.

2,4-Диокси-6-N-2,4-дихлорфеноксиацетиламинопиримидин (Пб). К алкоголяту натрия, полученному из 5 мл абс. этанола и 0,18 г (0,0078 г-ат.) металлического натрия, прибавляют 0,4 г (0,0025 моля) малонового эфира. Перемешивают при комнатной температуре 10—15 мин, затем прибавляют 1,3 г (0,005 моля) гуанидина I. Смесь кипятят на водяной бане 6—8 ч, удаляют этанол, прибавляют 8—10 мл эфира и образующиеся кристаллы отфильтровывают. Полученную соль растворяют в воде, нейтрализуют уксусной кислотой и отфильтровывают. Получают 0,7 г (84%) соединения IIб, т. пл. 303—305°, R 0,35 (ацетон-гексан, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610(C=N), 3130(NH), 3340(OH), 1705(C=O), 1570; 1600; 815—805 (C=C ар.). Найдено, %: N 11,40; Cl 20,91. C₁₂H₉Cl₂N₃O₄. Вычислено, %: N 11,72; Cl 21,51.

2,4-Диамино-6-феноксиметил-симм-триазин (IVa). К смеси 2,6 г (0,02 моля) нитрила IIIa и 1,7 г (0,02 моля) дициандиамида в 4—5 мл диметилформамида прибавляют 0,1 г (0,0025 моля) едкого натра и нагревают при 70—80° 3 ч. Смесь охлаждают, прибавляют 10 мл воды и отфильтровывают. Получают 3,7 г (86%) соединения IVa, т. пл. 226—228°, R 0,41 (ацетон-гексан, 1:2), ИК спектр, ν , см⁻¹: 1570, 1600, 815—805; 875—870 (C=C ар.), 3400 (NH₂). Найдено, %: N 32,91. C₁₀H₁₁N₅O. Вычислено, %: N 32,25.

Аналогично получают соединение IVб. Выход 93%, т. пл. 202—203°. R 0,35 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено, %: N 24,41; Cl 25,1. C₁₀H₉Cl₂N₅O. Вычислено, %: N 24,47; Cl 24,82.

2,4-бис-(α -Окси- $\beta\beta$, β -трихлорэтиламино)-6-феноксиметил-симм-триазин (Va). Смесь 1,8 г (0,01 моля) хлоральгидрата и 1,09 г (0,05 моля) аминотриазина IVa в 5 мл четыреххлористого углерода нагревает при 60—70° 4 ч. Удаляют растворитель, охлаждают, прибавляют 15 мл воды и отфильтровывают. Получают 2,3 г (90%) соединения Va, т. пл.

228—230°, R_f 0,45 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено, %: N 13,3; Cl 42,1. C₁₄H₁₀Cl₆N₅O₃. Вычислено, %: N 13,64; Cl 41,60.

Аналогично получают соединение Vб. Выход 90%, т. пл. 100—102°, R_f 0,40 (ацетон-гексан, 1:2). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3300, 3270, 3400 (NH, OH), 1550, 1600, 875—870, 815—805 (C=C ар., C=C тр.). Найдено, %: N 11,41; Cl 40,58. C₁₄H₁₁Cl₅N₅O₃. Вычислено, %: N 12,05, Cl 48,99.

Таблица

2-Арил-оксиметил-4,6-бис-арилкарбамоиламино (и-и (α-арилкарбамоилокси-β,β,β-трихлорэтиламино)-симм-триазины (VIa-г, VIIa-г)

Соедине- ние	Ar	Ar'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
						Cl	N		Cl	N
VIa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55	203—210	0,59	—	21,9	C ₂₄ H ₂₁ N ₇ O ₃	—	21,53
VIб	Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	70	2.0—222	0,51	13,45	19,02	C ₂₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₇ O ₃	13,55	18,75
VIв	C ₆ H ₅	ClC ₆ H ₄	80	268—270	0,48	14,01	18,40	C ₂₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₇ O ₃	13,55	18,70
VIг	Cl ₂ C ₆ H ₃	ClC ₆ H ₄	70	200—201	0,52	23,35	16,21	C ₂₄ H ₁₇ Cl ₄ N ₇ O ₃	23,94	16,52
VIIa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	80	173—175	0,45	28,89	13,5	C ₂₃ H ₁₃ N ₇ Cl ₆ O ₃	28,40	13,06
VI.6	C ₆ H ₃ Cl ₂	C ₆ H ₅	90	47—15,1	0,52	34,2	12,3	C ₂₃ H ₂₁ N ₇ Cl ₄ O ₃	34,68	11,96
VIIв	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl	90	235—240	0,45	34,01	12,3	C ₂₃ H ₂₁ N ₇ Cl ₂ O ₃	34,68	11,96
VI.г	C ₆ H ₃ Cl ₂	C ₆ H ₄ Cl	78	287—289	0,51	40,4	11,3	C ₂₃ H ₁₀ N ₇ Cl ₁₀ O ₃	39,90	11,03

2-Арилоксиметил-4,6-бис-арилкарбамоиламино-симм-триазины (VIa-г). К смеси 0,01 моля аминотриазинов IV а, б и 0,01 моля арилизоцианатов в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,08 г (0,001 моля) пиридина и кипятят 5—6 ч. Реакционную массу охлаждают, прибавляют 15 мл петролейного эфира и полученные кристаллы отфильтровывают (табл.) ИК спектр, ν, см⁻¹: 1640, 1660 (C=O), 3300, 3470 (NH), 1600, 1580, 875—870, 815—805 (C=C ар., C=C тр.).

2-Арилоксиметил-4,6-бис-α-арилкарбамоилокси-β,β,β-трихлорэтиламино-симм-триазины (VIIa-г). Смесь 0,01 моля хлоральминотриазинов Va-б, 0,01 моля арилизоцианатов и 0,08 г (0,001 моля) пиридина в 10 мл абс. бензола нагревают при 100° 5—6 ч. Охлаждают, прибавляют 10—15 мл петролейного эфира, выпавшие кристаллы соединений VIIa-г отфильтровывают (табл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1690 (C=O), 3380 (NH), 1600, 1570, 805, 875—870 (C=C ар., C=C тр.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н. — Пестициды, М., Химия, 1987, с. 222.
2. Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. С., Довлатян В. В. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 113.
3. Мельников Н. Н. — Химия и технология пестицидов, М., Химия, 1974, с. 645.
4. Промоненков В. К. — Сульфонилгетерилмочевины, М., НИИТЭХИМ, 1985, с. 2.
5. Мельников Н. Н. — Химия и технология пестицидов, М., Химия, 1974, с. 199.

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ОКСО(ТИОКСО)-3-ЦИАН-4,6-ДИМЕТИЛПИРИДИНОВ

А. А. АВЕТИСЯН, И. Л. АЛЕКСАНЯН и А. Г. АЛВАНДЖЯН

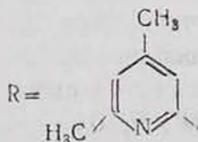
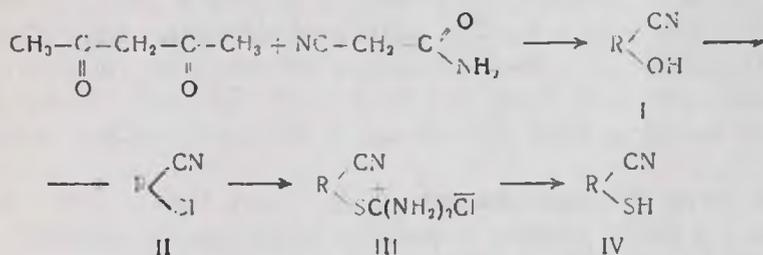
Ереванский государственный университет

Поступило 29 VI 1994

Описаны многочисленные синтезы функционализированных пиридинов на базе β-дикарбонильных соединений и амидов С—Н кислот с использованием различных основных катализаторов (пиридин, диэтиламин, алкоголяты, поташ, основные фосфатные буферы с рН—9 и т. д. [1—7]).

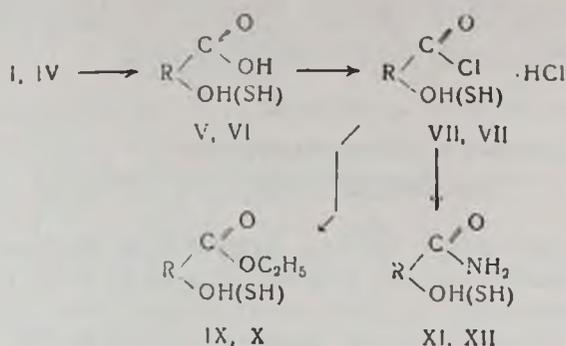
В настоящей работе впервые изучена указанная реакция в условиях межфазного катализа. Найдены оптимальные условия ее проведения (соотношение компонентов, продолжительность, температура). Показано, что реакция успешно протекает в присутствии катамина АБ и 5% КОН в бензоле при кипячении в течение 2 ч, приводя к образованию целевого продукта с почти количественным выходом (до 90%).

С целью получения тиоксопроизводных нами разработана следующая схема превращений: взаимодействием 2-оксо-3-циан-4,6-диметилпиридина (I) с хлорокисью фосфора синтезирован соответствующий 2-хлорпиридин II, который под действием тиомочевины в среде безводного ацетона переведен в S-3-циан-4,6-диметил-2-пиридил/тиуроний хлорид (III) с 80% выходом, приводящий в условиях щелочного гидролиза к целевому 2-тиоксо-3-циан-4,6-диметилпиридину (IV).



Наличие нитрильной группы в молекуле пиридина дает возможность перехода к пиридинкарбоновой кислоте и ее производным. Гидролизом 2-оксо(тиоксо)-3-циан-4,6-диметилпиридинов I, IV 75% раствором серной кислоты синтезированы соответствующие пиридин-3-кар-

боновые кислоты V, VI, которые под действием хлористого тионила в диметилформамиде превращены в соответствующие хлоргидраты VII, VIII по схеме:



Осуществлен синтез этиловых эфиров и амидов 2-оксо- и 2-тиоксопиридин-3-карбоновых кислот (IX—XII) действием на хлорангидриды абс. этилового спирта или концентрированного раствора аммиака.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц в CF_3COOH с внутренним стандартом ГМДС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель — пары йода.

2-Оксо-3-циан-4,6-диметилпиридин (I). Смесь 10 г (0,1 моля) ацетилацетона, 8,4 г (0,1 моля) цианацетамида, 20 мл бензола, 20 мл 5% водного раствора гидроксида калия и 4 мл катамина АБ при перемешивании нагревают на водяной бане 2 ч. После охлаждения полученные кристаллы отфильтровывают и промывают бензолом. Выход 13,3 г (90%), т. пл. 288—289°, R_f 0,41 (CHCl_3 — CH_3COOH , 1:1). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,18 с (3H, 4— CH_3); 2,28 с (3H, 6— CH_3); 6,36 с (1H, 5— CH). Найдено, %: С 64,59; Н 5,69; N 18,70. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 64,80; Н 5,42; N 18,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=O амид), 2240 (C=N).

2-Хлор-3-циан-4,6-диметилпиридин (II). Смесь 14,8 г (0,1 моля) соединения I и 50 мл хлороксида фосфора нагревают на кипящей водяной бане около 4 ч. Под уменьшенным давлением отгоняют избыток хлороксида фосфора, к остатку прибавляют 100 г толченого льда и оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:1). Выход количественный. т. пл. 93—94°, R_f 0,79 (спирт). Найдено, %: N 17,03; Cl 21,08. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Вычислено, %: N 16,82; Cl 21,32.

Хлористый S-β-циан-4,6-диметил-2-пиридилтиуроний (III). Смесь 8,32 г (0,05 моля) соединения II, 4,99 г (0,065 моля) тиомочевины и 100 мл безводного ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. После охлаждения полученные желтые кристаллы отфильтровывают и промывают

вают безводным ацетоном. Выход 12,8 г (80%), т. пл. 160° (с разлож.). Найдено, %: N 23,14; Cl 14,84; S 13,00. $C_5H_{11}N_4ClS$. Вычислено, %: N 23,33; Cl 14,64; S 13,19.

2-Тиоксо-3-циан-4,6-диметилпиридин (IV). Водный раствор 11,5 г (0,05 моля) тиурониевой соли III подщелачивают до pH 10. Смесь нагревают 1 ч, охлаждают и нейтрализуют уксусной кислотой до pH 5. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 11 г (67%), т. пл. 208°. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1290 (C=S тиоамид.); 2240 (C≡N). Спектр ПМР, б., м. д.: 2,20 с (3H, 4—CH₃); 2,32 с (3H, 6—CH₃); 6,45 с (1H, 5—CH). R 0,64 (спирт). Найдено, %: N 16,98; S 19,12. $C_8H_8N_2S$. Вычислено, %: N 17,07; S 18,90.

2-Оксо(тиоксо)-4,6-диметилпиридин-3-карбоновые кислоты (V, VI). Смесь 0,1 моля соединений I или IV и 10 мл 75% серной кислоты нагревают при 150—160° 3 ч, затем 1 ч при 190°. После охлаждения смесь выливают на толченый лед, получившийся водный раствор подщелачивают до pH 10, упаривают на водяной бане до 1/3 объема, затем подкисляют соляной кислотой до pH 3, осадок отфильтровывают.

V—выход 10,1 г (65,8%), т. пл. 254° (из спирта), R 0,66 (спирт). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=O амид.); 1730 (C=O кисл.). Найдено, %: C 57,51; H 5,27; N 8,19. $C_8H_9NO_3$. Вычислено, %: C 57,48; H 5,38; N 8,38.

VI—выход 8,60 г (47%), т. пл. 189—192°, R_f 0,40 (спирт). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1290 (C=S тиоамид.); 1730 (C=O кисл.). Найдено, %: C 52,27; H 4,57; N 7,54; S 17,61. $C_8H_9NO_2S$. Вычислено, %: C 52,45; H 4,32; N 7,65; S 17,49.

Гидрохлориды хлорангидридов 2-оксо(тиоксо)-4,6-диметилпиридин-3-карбоновых кислоты (VII, VIII). К суспензии 0,01 моля соединения V или VI в 25 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении приливают 0,71 мл (0,01 моля) тионилхлорида и 0,77 мл (0,01 моля) диметилформамида. Смесь кипятят на водяной бане 1 ч. После охлаждения полученные кристаллы отфильтровывают и промывают безводным бензолом.

VII—выход 1,78 г (80%), т. пл. 168—169°. Найдено, %: N 6,14; Cl 31,30. $C_8H_9NO_2Cl_2$. Вычислено, %: N 6,26; Cl 31,35.

VIII—выход 1,76 г (78%), т. пл. 94—96°. Найдено, %: N 5,97; Cl 29,61. C_8H_9NOCIS . Вычислено, %: N 5,80; Cl 29,80.

2-Оксо(тиоксо)-3-этоксикарбонил-4,6-диметилпиридины (IX, X). К смеси 10 мл абс. этилового спирта и 2 мл пиридина постепенно при охлаждении прибавляют 0,01 моля соединений VII или VIII. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. По окончании реакции отгоняют избыток этилового спирта, к остатку прибавляют ледяную воду, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

IX—выход 1,52 г (78%), т. пл. 136°, R_f 0,58 (бензол-хлороформ, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=O амид.); 1720 (C=O сл. эф.). Найдено, %: C 61,70; H 6,51; N 7,24. $C_{10}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: C 61,54; H 6,67; N 7,24.

X—выход 1,62 г (76%). т. пл. 72—74°, R_f 0,54 (бензол-хлороформ, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1290 (C=S тиоамид.); 1720 (C=O сл. эф.).
Найдено, %: C 56,94; H 5,91; N 6,51; S 5,91. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 56,87; H 6,16; N 6,63; S 15,17.

Амиды 2-оксо(тиоксо)-4,6-диметилпирдин-3-карбоновых кислот (XI, XII). К 0,01 моля соединений VII или VIII прибавляют 10 мл ($d=0,9$) NH_4OH и оставляют на ночь при комнатной температуре. Полученный продукт отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды. Выход количественный.

XI—т. пл. 227°, R_f 0,71 (хлороформ). Найдено, %: C 57,59; H 6,91; N 16,70. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 57,83; H 6,02; N 16,86.

XII—т. пл. 150—152°, R_f 0,70 (хлороформ). Найдено, %: C 52,51; H 5,64; N 15,52; S 12,27. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 52,74; H 5,49; N 15,38; S 12,09.

ЛИТЕРАТУРА

1. Basu K. P. — J. Indian Chem. Soc., 1930, № 7, p. 491.
2. Basu K. P. — J. Indian Chem. Soc., 1930, № 7, p. 815.
3. Vanderhorst P. J., Hamilton C. S. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 16, p. 1942.
4. Bardhan J. Ch. — J. Chem. Soc., 1929, p. 2223.
5. Martella R. P., Leech J. L. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 1, p. 331.
6. Haley C. A. C., Maitland P. — J. Chem. Soc., 1951, p. 3155.
7. Schmidt U., Kubitzek H. — Chem. Ber., 1960, v. 93, p. 1599.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 146—151 (1994 г.)

УДК 547.711.298

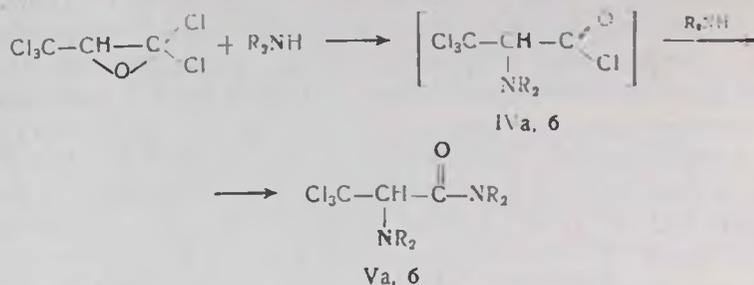
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СМЕШАННЫХ (ХЛОР, БРОМ) ПЕНТАГАЛОГЕНПРОПИЛЕНОКСИДОВ С АМИНАМИ

Л. Х. ГАЛСТЯН, Н. Т. ГУКАСЯН и А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет

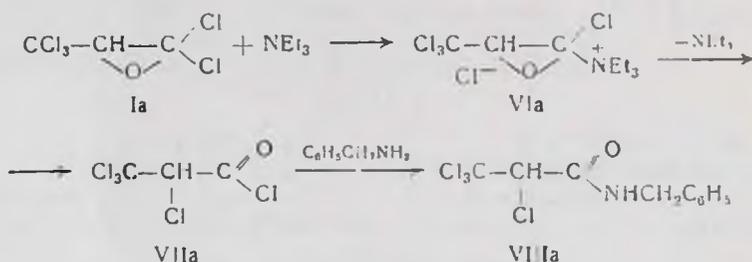
Поступило 20 VII 1993

В продолжение исследований химических свойств гем-дигалогенэпоксидов [1—3] нами изучены некоторые превращения ранее [4] синтезированных стабильных смешанных (хлор, бром) пентагалогенпропиленоксидов. За исключением окисей перфторолефинов в литературе известен один стабильный несимметричный гем-дигалогенэпоксид—1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксид [5], о химических свойствах которого данных нет. С другой стороны, известно, что амиды N-замещенных производных фенилглицина обладают широким спектром биологической активности [6]. С этой точки зрения представляло интерес изучение направления раскрытия смешанных (хлор, бром) пентагалогенпропиленоксидов нуклеофильными реагентами с целью нахождения



a) R=Et., б) R=Зu.

По-иному протекает взаимодействие гем-дигалогенэпоксидов Ia-г с триэтиламином. Здесь, по-видимому, аналогично полифторированным α-оксиям [8], происходит не раскрытие α-оксисного цикла по обычной схеме, а нуклеофильное замещение атома галогена у β-углеродного атома. При этом высвободившийся ион галогена может раскрывать цикл, что в конечном счете эквивалентно перегруппировке α-окиси в галогенангидрид α-галогенкарбоновой кислоты VIIa. Последний взаимодействием с бензиламином образует бензиламид α-хлор-α-трихлорметилуксусной кислоты VIIIa.



Проведено ориентировочное испытание антибактериального действия соединений IIIa-ж. Испытание проведено in vitro с применением чашечного метода в отношении двух видов золотистого стафилококка (международный штамм) и дизентерийной палочки Флекснера (типичный штамм). Определялась зона задержки роста тестмикробов в мм. Выявлено, что испытанные соединения одинаково влияют на рост как стафилококка, так и дизентерийной палочки. Соединение IIIe дает зону задержки роста радиусом в 10 мм, соединения IIIб и III в—2—4 мм, соединения IIIa и IIIд—0, т. е. они лишены активности.

Таким образом, в изученном ряду антибактериальную активность проявляют соединения, содержащие в тригалогенметильной группе атомы брома, что, по-видимому, связано с тем, что указанные соединения диффундируют в агар.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS—497» с рабочей ча-

Таблица

Выход, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений IIIa ж

Соединение	X	Y	R	Выход, %	Т. пл., С	R _f	Найдено, %			рутто формула	Вычислено, %		
							С	Н	N		С	Н	N
IIIa	Cl	Cl	C ₆ H ₅	80	166	0,8	52,75	3,42	8,08	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ OCl ₃	52,42	3,81	8,15
IIIб	Br	Cl	C ₉ H ₅	69	112	0,8	46,30	3,78	7,43	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ OBrCl ₂	46,41	3,47	7,21
IIIв	Br	Br	C ₆ H ₅	72	115	0,6	41,54	3,41	6,33	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OBr ₂ Cl	41,63	3,02	6,17
IIIг	Cl	Cl	C ₆ H ₅	81	166	0,8	52,12	3,51	8,22	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OCl ₃	52,42	3,81	8,15
IIIд	Cl	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂	91	120	0,8	54,72	4,85	7,44	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ OCl ₃	51,93	4,61	7,53
IIIе	Br	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂	85	60	0,7	49,25	4,03	6,19	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ OBrCl ₂	49,05	4,11	6,73
IIIж	Br	Br	C ₆ H ₅ CH ₂	87	95	0,6	44,17	3,85	6,31	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ OBr ₂ Cl	44,31	3,71	6,03

стотой 100 МГц, внутренний стандарт—ГМДС, растворитель—СДCl₃, ДМСО.

Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—этанол-вода (8:2), этанол-гексан (7:3), проявитель-пары йода.

Амиды *N*- и *C*-замещенных глицина IIIа-ж. Смесь 0,008 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-г и 0,032 моля анилина или бензиламина в 20 мл сухого хлороформа кипятят с обратным холодильником 5 ч. После охлаждения реакционной смеси образовавшийся осадок отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель, остаток промывают водой, сушат и пересаждают из смеси ацетон-гексан (1:4). Получают соединения IIIа-ж* (табл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500—3300 (NH), 1650—1640 (СО амид.), 1600 (аром.). Спектр ПМР для IIIа (СДCl₃, б. м. д.): 4,6 с (1H, CH), 4,8 с (1H, NH), 6,7—7,6 м (10H, 2C₆H₅); 8,4 с (1H; NH); для IIIд—2,7 с (1H, NH), 2,8 с (1H, CH), 3,8—3,9 д (2H, CH₂); 4,4—4,5 д (2H, CH₂), 6,9 с (1H, NH), 7,3 с (10H, 2C₆H₅).

Диалкиламиды α -диалкиламино- α -трихлорметилуксусных кислот Va, б. Смесь 0,072 моля диэтиламина или дибутиламина и 0,018 моля Ia в 15 мл абс. эфира оставляют при комнатной температуре в течение 48 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и пересаждают из смеси этанол-эфир (1:3). Получают соединения Va, б. Выход Va 88,8%, т. пл. 152°, Rf 0,68. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3350 (NH), 1640 (СО мид.). Найдено %: С 43,12, Н 6,44, N 9,51. C₁₁H₂₁N₂OC₃. Вычислено %: С 43,49, Н 6,92, N 9,23. Выход Vб 83,3%, т. пл. 168°, Rf 0,72. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300 (NH), 1660 (СО мид.). Найдено, %: С 54,41, Н 8,58, N 6,39. C₁₉H₃₇N₂OC₃. Вычислено, %: С 54,83, Н 8,90, N 6,73.

Бензиламид α -хлор- α -трихлорметилуксусной кислоты VIIIа. Смесь 2 г (0,0086 моля) Ia и 0,14 г (0,0013 моля) триэтиламина оставляют при комнатной температуре на 2 суток. К реакционной смеси при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,92 г (0,0086 моля) бензиламина в 20 мл абс. эфира. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Выход 2,1 г (84%), т. пл. 155°, Rf 0,79. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300 (NH), 1690 (СО мид.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 3,1 с (1H, CH), 4,45 с (2H, CH₂); 7,8 с (5H, C₆H₅), 8,2 с (1H, NH). Найдено, %: С 30,42, Н 2,71, N 4,75. C₁₈H₂₀NOCl₃. Вычислено, %: С 30,87, Н 2,99, N 4,65.

Авторы выражают благодарность сотрудницам ИТОХ НАН РА Тер-Захрян Ю. З. и Авакимян Д. А. за проведение биологических испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Ханамирян А. Х., Аветисян А. А.—ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 1, с. 220.

* Синтез соединения IIIд осуществляют при комнатной температуре.

2. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1988. т. 41, № 9, с. 572.
3. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Гючов М. Г., Аветисян А. А.—ЖОрХ, 1989, т. 25, вып. 8, с. 1716.
4. Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 1—2, с. 79.
5. Nishiojfer O., Sprange A. — Ann., 1860, Bd. 632, № 1—3.
6. T. J. L. A. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, № 9, p. 1097.
7. Шахназарян Г. М.—Молекулярные перегруппировки при окислении галоидвинильных соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук: Ереван, 1979, с. 38.
8. Беккер Р. А., Асратян Г. В., Даткин Б. Л.—ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 8, с. 1644.

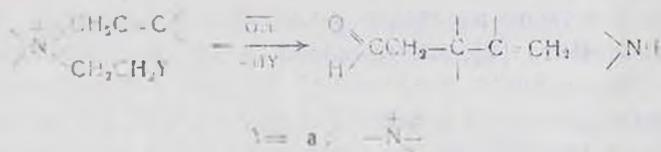
Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 151—152 (1994 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.435+314.2

2-ОКСИЭТИЛЬНАЯ ГРУППА В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ

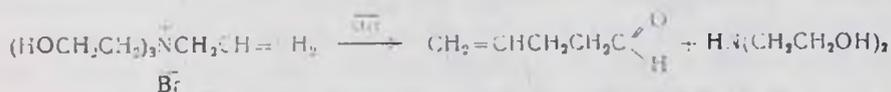
В начале 60-х годов было установлено, что четвертичные аммониевые соли (ЧАС), содержащие наряду с β,γ -непредельной потенциальную α,β -непредельную группу, подвергаются реакции перегруппировки-расщепления [1].



Посредством этой реакции можно получить различные оксосоединения, синтез которых иным путем затруднен.

Ранее было показано, что при водно-щелочном расщеплении ЧАС, содержащих наряду с аллильной группой 2-оксиэтильную, с продуктами $\text{N}=\text{O}$ перехода получают также оксосоединения [2].

Было сделано предположение, что при увеличении количества 2-оксиэтильных групп в молекуле ЧАС водно-щелочное расщепление последних приведет в основном к образованию оксосоединений в результате реакции перегруппировки-расщепления. И действительно, при взаимодействии трис(2-оксиэтил)-аллиламмонийбромида с водной щелочью при 90—95° был получен пентен-4-аль (в виде продукта кротоновой конденсации) и диэтанолами с высоким выходом (70—75%).



Таким путем синтезированы: $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{OEt}$ (из ацетала), выход 65%, т. кип. 79—80°/25 мм; $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}(\text{Br})\text{OCH}_3$ (из ацетала), выход 65%, т. кип. 75—77°/25 мм; $\text{EtCHBrCH}(\text{Br})\text{OCH}_3$ (из полуацетала), выход 50%, т. кип. 92—94°/30 мм; $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}(\text{Br})\text{OEt}$ (из полуацетала), выход 52%, т. кип. 81—83°/25 мм; $\text{EtCHBrCH}(\text{Br})\text{OH}$ (из полуацетала), выход 58%, т. кип. 53—55°/3 мм; $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{Cl})\text{OEt}$ (из ацетала), выход 32%, т. кип. 66—68°/35 мм. Все полученные соединения идентичны с известными образцами [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Поконова Ю. В.—Химия и технология галогенэфиров. Изд. ЛГУ, Л., 1982.
2. Геворкян А. А., Саргсян М. С.—ЖОрХ, 1990, т. 26, № 8, с. 1810.
3. Беккер Г.—Введение в электронную теорию органических реакций. Мир, М., 1977.

А. А. ГЕВОРКЯН
А. С. АРАКЕЛЯН
Н. Г. ОБОСЯН

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 VI 1994

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 153—156, (1994 г.)

ՀԷՏՐ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՊԱՏՄՈՒԹՅՈՒՆՆԵՑ

УДК 001.4+001.5

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏԵԼԻՔՆԵՐԸ ՀՈՎԱԿԻՄ ՕՂՈՒԼՈՒԽՅԱՆԻ «ՆՅՈՒԹ ԲԺՇԿԱԿԱՆ» ԳՐՔՈՒՄ

Ղուկաս և Հովակիմ Օղուլուխյան եղբայրները 18-րդ դարի վերջի և 19-րդ դարի սկզբի գիտություն, բժշկության և մշակույթի անվանի գործիչներից են [1]: Ղուկաս Օղուլուխյանը 1809 թվականին վենետիկում հրատարակել է «Ուսումնականություն նավուղղության»-ը, որը ծովագնացության մասնագիտական նվիրված առաջին և հայերենով գրված ցայտօր միակ աշխատությունն է մեզանում:

Հովակիմ Օղուլուխյանը հայ բժշկության ականավոր դեմքերից է [2—4]: Կենսագրական տեղեկությունները քիչ են: Մնվել է հավանաբար 1745—1750 թվականների միջակայքում, մահացել՝ 1815-ին, կամ 1818-ին: Բժշկական կրթությունն ստացել է Վիեննայի համալսարանում: Հիմնականում ապրել և առեղծագործել է Կոստանդնուպոլսում:

Ամենայն հավանականությամբ Օղուլուխյանը հայերենին լավ չի տիրապետել: Թողել է լատիներենով գրված գիտա-բժշկական մի քանի աշխատություն, որոնք ձևազիր վիճակում պահվում են Վենետիկի Մխիթարյանների գրադարանում: Դրանցից տպագիր մեզ է հասել «Materia medica» («Նյութ բժշկական») աշխատությունը: Իր գիրքը հայ ընթերցողին հասկանալի դարձնելու համար Օղուլուխյանը 1805-ին դիմել է Վենետիկի միաբանությանը՝

գիրքը հայերեն թարգմանելու խնդրանքով: Մեկ տարի անց, 1806-ին, «Նյուֆ բժշկականը» թարգմանվել է աշխարհաբար արևմտահայերեն և տպագրվել Վենետիկում, 1806-ին: Այն 206 էջից է, ունի ներածություն, 30 գլուխներ, ուր շարադրված են բժշկության, քնական բուժիչ միջոցների օգտագործման, օգաբուժության, անհրի հիգիենայի, ջրակա միջավայրի մաքրության պահպանման, անատոմիայի և ֆիզիոլոգիայի, հիվանդությունների ախտորոշման և դեղորայքի օգտագործման հետ կապված բազմաթիվ հարցեր:

Դեռևս 12-րդ դարում հայ դասական բժշկության հիմնադիր Մխիթար Հերացին բժշկության մեջ մեծ տեղ էր հասկացնում հանրային ծագում ունեցող մի շարք էջույթերի: Ավելի ուշ, 13-րդ դարի առաջին կեսի հայ բժշկագետ Գրիգորիսը, 15-րդ դարի հայ բնաշիտ-բժիշկի, մատենագիր և բառարանագիր Ամիրջուլիսի Ամառիացին ևս բժշկության մեջ մեծ նշանակություն տվեցին հանրային ծագում ունեցող էջույթերին [5]:

Օգուլուլսյանի դրքում ևս բավականին շատ են անօրգանական (հանրային) էջույթերը, որոնք կիրառվել և այսօր էլ կիրառվում են գործնական բժշկության մեջ: Օգուլուլսյանը որպես բուժամիջոց ի իր վա կենդանական ու բուսական ծագում ունեցող էջույթերի, Լիպրագրիկ է մոտավորապես 40 անօրգանական էջույթեր՝ անուշադր, արշասոյ, բորակ, երկաթ, ծծումբ, սլաղիկ, կապար, կիր, կեքակրի աղ և այլն:

Էջույթերից յուրաքանչյուրը նախադրված է ին որպես բուժամիջոց և թե որպես քիմիական այս կամ նոստրոսյանը օժտված էջույթ: Այսպես, կրի՝ կալցիումի օքսիդի մասին էջի 159-րդ էջում կարգում ենք. «մոլ ջիրէնս երօղ բան մի է: Մի փորձը յայտնի է. ջուրը ձգնու նե, ջուրը մի կը հանե, և կը ապքո՛ւն էլալ»: Բրբուտով կեփի, և նոյ՛ղ ջուրը օտայօս մի կլլալա: Փորձենք այսօրվա գիտական լեզվով վերաշարադրել վերը գրվածը: Նախ քիթէք հայերեն կիր բառի թուրքերեն է նշենք, որ հայերենով հրատարակված քիմիական, բժշկական և անփիլիսոփայական տարաբնույթ դրքերում ընդհուպ մինչև 19-րդ դարի վերջերը դեռևս կային թուրքերեն, երբեմն նաև պարսկերեն և արաբերեն բառեր [6—9]: Ուրեմն չհանգամ կիրը՝ կալցիումի օքսիդը այրող մի էջույթ է և, ինչպես հայտնի է, ջրի հետ բուռն փոխազդում է, ապավ հանգամ կիր՝ կալցիումի հիդրօքսիդ: Ուշագրավ է «Բրբուտով կեփի» արտահայտությունը: Այսօրվա գիտական լեզվով դա կշարադրվի որպես հիմնային օքսիդների՝ թթուների հետ փոխազդելու հատկություն: Հայտնի է որ ճարտերը հիմքերի հետ փոխազդելիս պայմանում են ճարտարաբանների աղեր՝ օժանդներ, ինչը որ նկարագրված է Օգուլուլսյանի դրքի խիշակ էջում: Օգուլուլսյանը նշել է կրաջրի բուժիչ մի կարևոր հատկությունը, այն է արյունահոսության դադարեցումը, մաղարդումը (էջ 160): Այսօր շատերին է հայտնի, որ կալցիումի քլորիդի ջրային լուծույթը նպաստում է արյան մեկադրմանը: Կիրը խառնվելով ջրի հետ փոխարկվում է կալցիումի հիդրօքսիդի, որի մեջ կան նույն կալցիումի իոնները, ինչ որ կալցիումի քլորիդում:

123-րդ էջում նշելով արշասոյի բուժիչ մի շարք հատկությունների մասին հեղինակը գրել է. «Արշասուրը աղ մի, սարբն կը բարականայ, ու շատ տեղ կը բռնեյ, սրտն կը քաշվի, ու կը բանձընայ: Օգին մեջ պտնված ջուրը ինչր կը բաշե քիրեճի պես: Իրնք ցեղը կա. երկաթին, սղնձին և ցինքոյին: Արվեստով շինվածը ամէնէն մաքուրն է»: Այստեղ ամեն ինչ պարզ է և հասկանալի: Ցինքոն ցինկն է: Մեզ անշահ հետաքրքրեց, նաև պարմացրեց այն

փաստը, որ տաղանդաշատ բժիշկը երբեք չի կիրառել քիմիա կամ տարրաբանություն, բնաբուժություն կամ տարրադիտություն բառերը: Ինչ խոսքը, որ 19-րդ դարի սկզբին քիմիան որպես գիտություն նոր-նոր էր ձևավորվում, սակայն այն որպես բնական գիտություն արդեն ընդունված էր շատ ու շատ հայ բնագիտական կողմից: Քիմիա, տարրաբանություն տերմինների փոխարին դրքի տարբեր էջերում հանդիպում ենք արվեստ բառին. «Արվեստով շինվածը ամէն էն մաքուրն է...»: Սա չի նշանակում, որ նա ընդհանրապես իուսափել է գիտությունների ընդունված անվանումները կիրառելուց: Դրա լավագույն առհասկացան «Նյութ բժշկության» էջերում գործածված ֆիզիկա բառն է ֆիզիկա ձևով:

144-րդ էջում նկարագրելով կերակրի աղի՝ նատրիումի քլորիդի բուժիչ հատկությունները, Օղուլուխյանը նկարագրել է աղերի և թթուների քիմիական մի շարք հատկություններ. «Աղը ինչ ըլլալը խոստացությամբ այնչափ շիմացվիր, որչափ համը առնելով: Ունի իր թթուն, և հողմղին հիմք: Աս թթուն հանքային է, կամ մատենի, կամ բուստղական: Հանքայինը իրեք ցեղ է, և իրերէն. ալկալի շիկայ աշխարհիս մեջ: Ամենն զորնղը՝ դաշրին թթուն է, միջակը շնչբորակին, տկարը՝ աղին»: Փորձեք պարզարանել վերը նշվածը: «Այս թթուն հանքային է, կամ մատենի, կամ բուսական»: Մատենի բառը մեզ շհաջողվեց գտնել որևէ բառարանում: Բուստղականը, հասկանալի է, բուսական ծագում ունեցողն է: 1786 թվականին հրատարակվել է քիմիական մի բառարան, ուր թթուները դասակարգված են հանքային, բուսական և կենդանական: Փաստորեն Օղուլուխյանը հետևել է 18-րդ դարի սկզբին գեղանկարչական թթուների դասակարգման վերը նշված ձևին: Ուրեմն մատենին ամենայն հավանականությամբ կենդանական ծագում ունեցողն է: Հեղինակը իր ժամանակին առավել հայտնի երեք թթուները՝ ծծմբական, աղտական և աղաթթուները, ըստ իրենց քիմիական ուժի ճիշտ է դասակարգել: Նշենք, որ թուրքերեն դաշր հայերեն ծծմբականն է:

Շարունակներ վերլուծել գրքում եղած մեկ այլ արտահայտություն ևս, «Ջորեղը տկարը կը վըռնտէ, և կը միավորի այնոր հողով»: Ետքը թթուների մասին է: Այսինքն քիմիապես ուժեղ թթուն, փոխադրելով թույլ թթուի աղի հետ գոյացնում է թույլ թթու և նոր աղ:

Հովակիմ Օղուլուխյանի գրքում հանդիպում ենք քիմիային առնչվող այլ արտահայտությունների ևս. սնդիկ (ծիվա), աղ թռչողական, աղ ոչ թռչողական, սնդույր կամ անդիմոն:

«Նյութ բժշկականում» խոսվում է նաև կարմիր որդից ստացվող նեոկի՝ որդան կարմիրի մասին, նկարագրված է որդը, դրանից ստացված նեոկը:

19-րդ դարի սկզբին տպագրված «Նյութ բժշկականը» աչսօք էլ չի կորցրել իր գիտական նշանակությունը և բնական գիտությունների պատմությամբ զբաղվողների համար չափազանց կարևոր աշխատություն է:

Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. Առաքելյան Ա. Կ.—Հայ ժողովրդի մտավոր մշակույթի զարգացման պատմություն: 2. 2, 3, Երևան, 1964, 1975:
2. Թորգոմյան Վ.—Հովակիմ բժիշկ Օղուլուխյան, «Հանդես Ամսօրեա», 1896, 4, 5:
3. Մեզպուրյան Մ.—Հայ և ծագումով հայ բժիշկներ, մաս 1, Ստամբուլ, 1950:

- 4 Հովնանիոյան Լ. Ա.—Պատկերազարդում հայ բժշկութեան պատմութեան հետազոտման ժամանակներէջ մինչև մեր օրերը, Երևան, 1953:
5. Փաշայան Ա.—Քրիստոսեան միտքը Ամիրզումար Ամասիացու Վնդիտաց անպէտք-ում, Վիտտութիւն և տիւնիկաց, 1936, հ. 6, էջ 52:
6. Աղաջրաղյանց Մ.—Համառօտ արուեստարանութիւն և նորանոր հնարք, Վեներտիկ, 1830:
7. Սաղարեղյան Մ.—Համառօտ բնական գիտութիւն, Վիեննա, 1842:
8. Բնական պատմութիւն, Վիեննա, 1844:
9. Գաֆտանեան Ե.—Բովանդակութիւն գիտութեան և արուեստից, Վիեննա, 1861:

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ

Հայաստանի Հանրապետության կառավարությանն առընթեր բարձրագոյն որակախուման հանձնաժողովի աշխատակազմի բնական գիտութիւնների բաժնի զըլխավոր մասնագէտ:

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

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

Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского
 Фармакологии и токсикологии
 Химико-фармацевтический журнал
 Химические проблемы плазмы
 Химия гетероциклических соединений
 Химия природных соединений
 Химия в сельском хозяйстве
 Экспериментальная и клиническая медицина АН АрмССР
 Электрохимия

Уч. зап. ЕГУ
 Фарм. и токс.
 Хим.-фарм. ж.
 Хим. пром.
 ХГС
 ХПС
 Химия в сельск. хоз-ве.
 Экспер. и клин. мед.
 Электрохимия

Accounts of chemical Research
 Acta Chemica Scandinavica
 Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

Accounts chem. Res.
 Acta Chem. Scand.
 Acta chim. acad. sci.
 Hung.

Acta Crystallographica
 Analytica Chimica Acta
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Angewandte Chemie, International Edition
 Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Arkiv for Kemi
 Australian Journal of Chemistry
 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Biochemistry
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin des Sociétés chimiques belges
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Communications
 Chemical and Engineering News
 Chemical Reviews
 Chemické Zvesti
 Chemischer Zeitung
 Chemiskt listy
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Chemistry and Industry
 Chemistry Letters
 Chimie analytique
 Collection of Czechoslovak Chemical Communications

Acta Cryst.
 Anal. Chim. Acta
 Anal. Chem.
 Angew. Chem
 Angew. Chem. Int. Ed.
 Lieb. Ann.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Ark. Kemi
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Biochemistry
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Soc. chim. Belg.
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem
 C. A.
 Chem. Commun.
 Chem. Eng. News
 Chem. Rev.
 Chem. Zvesti
 Chem. Ztg.
 Chem. listy
 Chem. Ber.
 Zbl.
 Chem. Ind.
 Chem. Lett.
 Chim. analyt.
 Coll. Czech. Chem.
 Commun.

Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie
 des Sciences
 Gazzetta chimica Italiana
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry

C. r.
 Gazz. chim. Ital.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.

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

Не вшедшие в список журналы и периодические издания с крашаются в соответствии с сокращениями, принятыми в референтных журналах.

Ազգայնական Ա. Թ. Բարայանի հիշատակին 3

Թորոսյան Գ. Հ., Հարությունյան Ս. Ա., Գալոյան Ա. Մ., Նազարբյան Ա. Խ. —
Մոնոէթանոլոմիանի և նրա արհեստատի ակիբուսը միջնադարին Էստոնիզի
պայմաններում 5

Հակոբյան Հ., Գալոյան Ա. Մ., Թորոսյան Գ. Հ. — Ամենիումային աղբը ար-
կիման ուսուցիչներում: XXXV. Ազրիլամիդի ակիբուսը միջնադար Կատա-
լիզի պայմաններում 11

Թորոսյան Գ. Հ., Հարությունյան Ս. Ա., Պառայան Ժ. Լ., Նազարբյան Ա. Խ. —
Ֆենոլի և ացետոքացախաթթվի ակիբուսան ուղիուսեկտիվութունը միջ-
ֆազային կատալիզի պայմաններում 16

Գյուլնազարյան Ա. Խ., Մարգարյան Ն. Հ., Սահակյան Տ. Ա., Բարսեղյան Ա. Թ. —
Հետազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնա-
գաղապարում: CCXIX. 2,3-Գիրթոմ-3-ֆենիլպրոպիլ խումը պարունակող
ամոնիումային ազո-ի դեհիդրոքրոմացման ուղիուսեկտիվութուն 20

Քոչարյան Ս. Տ., Ոսկանյան Ո. Ս., Կարապետյան Վ. Ե., Բարսեղյան Ա. Թ. — Հետա-
զոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնագա-
ղապարում: CCXXII. Տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով բոմ պարունակ-դ
չհազեցած երրորդային ամինների սինթեզ 25

Վարդանյան Ս. Վ., Ռազմիկյան Տ. Լ., Գրիգորյան Մ. Կ., Կարապետյան Վ. Ե., Քո-
չարյան Ս. Տ., Բարսեղյան Ա. Թ. — 3-Գիմեթիլամինոսեֆալեն-թ-ոն-2-ի օք-
սիմները որպես անալիտիկ ուսուցիչներ պղծների ֆոտոմետրական որոշման
համար 30

Գրիգորյան Ջ. Վ., Գեորգյան Ա. Վ., Բարսեղյան Լ. Ա., Քոչարյան Ս. Տ., Բարսեղյան
Ա. Թ. — Ուսումնասիրութուններ ամինների և ամոնիումային միացու-
թունների բնագաղապարում: CCXXIII. (Ալկեն-2-իլ) (պատասգիեն-1,4-իլ)-
պիպերինիսիուսի հալոգենիզների վերախմբավորում-սեղբուսը 36

Գյուլբուրդյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 3-Գիմեթիլ-
պիպերին-2-հիդրոքսի(մերկապտո)-4-մեթիլիսոլիսոլիսների սինթեզը և փոխար-
կուսները 40

Գյուլբուրդյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Հետերոցիկլիկ
միացութուններ օ-(3'-քլոր-2'-րուսենիլ) ացետոքացախաթթվի արիլ-
ամիններից 46

Կարն հազարգումներ

Թորոսյան Գ. Հ., Հակոբյան Հ. Ա., Գալոյան Ա. Մ. — Լուծիչների ազդեցութունը
ակիբուսթթվի ֆուրֆուրիլ և թերների ներմուկուսային դիսոսային սինթեզի
ուսուցիչայի վրա 54

Բարսեղյան Ա. Թ., Բարսեղյան Լ. Ա. — 1,5-րիս(տրիակիլամոնիում)պենտեն-2-հալո-
գենիզների ջրա-հիմնային սեղբուսան մեխանիզմի մասին 56

Բարսեղյան Ա. Վ., Հարությունյան Ս. Ա., Բարսեղյան Վ. Ս. — Ուսումնասիրու-
թուններ մակերեսային ակտիվ չհազեցած շարրորդային ամոնիումային
միացութունների բնագաղապարում: XX. Ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլիդիմե-
թիլ(4-ֆենիլօքսի-2-քլորրուսեն-2-իլ)ամոնիումի քլորիդներ 60

Ասատրյան Ն. Լ., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Թահմազյան Կ. Ս. — Քենցիմիզագուրի հի-
ման վրա պոլիամոնիումային աղբի սինթեզը և նրանց ինհիբիթորացնող
հասութունների ուսումնասիրումը 64

Ասատրյան Ն. Լ., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Թահմազյան Կ. Ս. — Քացախաթթվի ար-
տադրութուն թափոնների ուսուցիչացիան 66

Այվազյան Գ. Ի., Թահմազյան Կ. Ս. — Պոլիմերային կոպոլիտներում արյուսի-
նիումի օքսիդի մոնոհիդրատի անտիպիրացնող ազդեցութուն ուսուցիչ-
ացումը նրա մասնիկների մակերեսի ձևափոխութումը 68

Այլազգաց Գ. Բ., Սարգսյան Մ. Ն., Ներսիսյան Ն. Ն., Քանձազյան Կ. Մ. — Պղնձի իոններ պարունակող կեղտաջրերի մաքրման ինտենսիֆիկացումը ակրիլոնիտրիլի և ակրիլաթթվի համատեղ պոլիմերներով	71
Հովհաննիսյան Գ. Ն., Աբրահամյան Ա. Ա., Քինոյան Ֆ. Ս., Պողոսյան Գ. Մ. — 1-կարբեթօքսի-3,5-դի (3-օքսիթիլ) հեքսահիդրո-սիմ-տրիպտիկ հիման վրա պոլիտրետանների սինթեզը և հատկությունների ուսումնասիրու- թյունը	74
Հովհաննիսյան Գ. Ն., Աբրահամյան Ա. Ա., Պողոսյան Գ. Մ. — Հեքսահիդրո-սիմ- տրիպտիկ ածանցյալները պոլիտրետանների սինթեզի և էպոքսիդիդո- մերների պնդեցման ժամանակ	79
Հովհաննիսյան Գ. Ն., Աբրահամյան Ա. Ա., Խաչատրյան Մ. Հ., Քինոյան Ֆ. Ս., Պողոսյան Գ. Մ. — Հեքսահիդրո-սիմ-տրիպտիկ պարունակող պոլիտրետա- նային թաղանթների ձեռքացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը	81
Հովհաննիսյան Գ. Ն., Գեղեկյան Ռ. Չ., Գևորգյան Ա. Ջ., Մկրտչյան Ա. Տ., Պո- ղոսյան Գ. Մ. — Իզոցիանուրային շարքի մոնոմերներ և պոլիմերներ V. Միափաթեթ էպօքսիդային սոսինձներ 1,3,5-տրիս(կարբօքսիթիլ)իզո- ցիանուրատի ամոնիումային աղերի հիման վրա	84
Հարությունյան Վ. Ս., Ղուկկյան Տ. Վ., Եղիազարյան Ն. Ս., Ավետիսյան Ա. Ա. — Ուսումնասիրություններ կետոլակտոնների և կետոթթուների բնագավա- րում XXII. 2-Մեկտոնիլ-4-տեղակայված-4-պենտանոլիդների ստացման և դասակ	88
Հարությունյան Վ. Ս., Ղուկկյան Տ. Վ., Եղիազարյան Ն. Ս., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2-կարբեթօքսի-4-ալկօքսիթիլիլուտանոլիդների ստացման կատարելա- գործված եղանակ	91
Մեսրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Ղազինյան Գ. Ա., Ավետիսյան Ջ. Ա. — Ն-Ֆենիլանուրանիլթիլի նոր ածանցյալներ	93
Գյուղայան Ջ. Ի., Վարդանյան Վ. Ի., Աղաջանով Մ. Ի., Ավետիսյան Ա. Ա. — Հե- տադուտություններ 3-կումարինի 1,3-դիկետոածանցյալների սինթեզի բնագավառում	96
Գյուղայան Ջ. Ի., Մարտիրոսյան Է. Վ., Վարդանյան Վ. Ի., Աղաջանով Մ. Ի., Ավե- տիսյան Ա. Ա. — 3-Տրիկարբօքսիլուամարինի աղիդի սինթեզը և նրանց որոշ փոխարկումները	100
Գյուղայան Ջ. Ի., Գալստյան Շ. Պ., Ավետիսյան Ա. Ա., Գյուղայան Ռ. Ի. — 3-կու- մարինի 1,3-դիօքսուրանիլ ածանցյալների սինթեզը	102
Գյուղայան Ջ. Ի., Վարդանյան Վ. Ի., Մերունյան Վ. Վ., Գալստյան Շ. Պ., Ավե- տիսյան Ա. Ա. — Մի բանի աղուների աղիլացումը 3-կարբօքսի կումարինի քլորանհիդրիդով	104
Մելիք-Սեանջանյան Լ. Գ., Ճրմարիտյան Ջ. Հ., Միքսելյան Ջ. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — Դիմեթիլսուլֆօքսիդի և նրա ածանցյալների աղեցությունը պո- լիբլորոպրենի ջերմային օքսիդացման վրա	106
Մայիլյան Ն. Շ., Ասատրյան Ա. Ս., Մարգարյան Շ. Ա. — Դիօլիկիտուլֆօքսիդներ կառուցվածքի տեսական ուսումնասիրում: I. Դիմեթիլ- և դիէթիլսուլֆօք- սիդի և նրանց դիմերների կայուն կոֆորմերների հաշվարկային ընու- թագրերը	110
Սիմոնյան Գ. Ա., Հակոբյան Ռ. Մ., Ջուռնայան Մ. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ. — Դիմե- թիլֆորմամիդում մեթիլմեթակրիլատ-սիլիկոնիդին և մեթիլմեթակրի- լատ-մորֆոլին ռեակցիաների կինետիկան	114
Դրիգորյան Ա. Կ., Գրիգորյան Գ. Լ., Վարդանյան Ն. Յա. — Երրորդային բուտիլ հիդրոպրօքսիդի կատալիտիկ քայքայման կինետիկան սղնձի զիցկենատի խեյառային կոմպլեքսի աղեցությունը քլորային միջավայրում	117
Մուշեղյան Ա. Վ., Չամալյան Ս. Ա., Մաշեղյան Ն. Ա. — Բարձր ծակոտկենու- թյամբ և զանցարժեքային կառուցվածքով պղինձ-նիկելային կատալիզա- տորների ստացումը և հատկությունների ուսումնասիրությունը	120
Այվազյան Գ. Բ., Հայրապետյան Ա. Մ., Հակոբյան Լ. Ա. — Ռեոինային խառ- նուրդներ քլորոպրենային կաուչուկի և ձևափոխված կապրի հիման վրա	122

Գրիգորյան Լ. Զ., Զոլոտայ Ա. Բ., Գրիգորյան Ռ. Զ., Գրիգորյան Ս. Կ. — Հիմնային ներկանյութերի ակրիլինային նարնջադուրի և պիրոնին Ժ-ի բվանտա-բիմիական և սպեկտրալուսաչափական հետազոտությունը	126
Պյոկյան Ն. Օ., Խաչատրյան Լ. Գ. — Ոսկու միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիկ որոշումը թիոնինով	134
Միքայելյան Գ. Ս., Գինոյան Յ. Ս., Խաչատրյան Ն. Ղ., Արաբյան Ս. Մ., Աղբալյան Ս. Գ. — Ալիֆատիկ ա-ամինոթթուների ռեակցիան ըրոմի հետ բացախաթթվի միջավայրում	136
Որսկանյան Ա. Ս., Համբարձումյան Է. Ն., Դովլարյան Վ. Վ. — Արիոքսիբացաթթուների նոր հետերոցիկլիկ ածանցյալներ	139
Ավետիսյան Ա. Ա., Ալեքսանյան Ե. Լ., Այվանջյան Լ. Գ. — 2-Օրոս(բիօրոս)-3-ցիան-4,6-դիմեթիլպիրիդինների սինթեզը և քիմիական փոխարկումները	143
Գալստյան Լ. Խ., Ղուկասյան Ն. Թ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Խառը (բուր, ըրոմ)-պենտանալոգենպրոպիլենօքսիդների և ամինների փոխադրեցություն մասին	146

Նամակներ խմբագրությանը

Թորոսյան Գ. Լ., Նազարբեյրյան Ա. Խ., Ավագյան Ա. Գ. — Չորրորդային ամոնիումային ադերում 2-օքսիէթիլ խումբը որպես պոսենցիալ վինիլային խումբ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայում	151
Գեորգյան Ա. Լ., Առաքելյան Ա. Ս., Հորոյան Ն. Գ. — Գիհայոգենալիլի եթերների պարզեցված սինթեզ	152

Էջեր հավակական բիմիական գիծուրան պատմությունից

Փաշայան Ա. Ա. — Քիմիական գիտելիքները Հովակիմ Օղուլլուխյանի ճնշումը բժշկական գրքում	154
Ամսագրերի անվանումների պայմանական կրճատումներ	157
Կանոններ հեղինակների համար	160

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Памяти академика А. Т. Бабаян	Стр. 3
Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Галоян А. М., Назаретян А. Х. — Алкилирование моноэтанолamina и его алкоголята в условиях МФК	5
Акопян А. А., Галоян А. М., Торосян Г. О. — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXXV. Акриламид в реакции алкилирования в условиях межфазного катализа	11
Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Паравян С. Л., Назаретян А. Х. — Региоселективность при алкилировании фенола и ацетоуксусного эфира в условиях межфазного катализа	16
Гольнагирян А. Х., Маркарян Н. О., Саакян Т. А., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХІХ. Региохимия дегидробромирования аммониевых солей, содержащих 2,3-дибром-3-фенилпропильную группу	20
Кочарян С. Т., Восканян В. С., Карапетян В. Е., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХХІІ. Синтез непредельных бромсодержащих аминов с различными функциональными группами	25
Вартанян С. В., Разина Т. Л., Григорян М. Г., Карапетян В. Е., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. — Оксимы 3-диалкиламиноэксеп-5-онсв-2 в качестве аналитических реагентов для фотометрического определения меди	30

Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Бабаян Л. А., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХХIII. Перегруппировка — расщепление галондных солей (алкен-2-ил)(пентадиен-1,4-ил)пиперидиния	36
Гюльбудагян Л. В., Алексоян И. Л., Аветисян А. А. — Синтез и превращение 3-(3',3'-дихлораллил)-2-гидроксимеркаптоинолинов	40
Гюльбудагян Л. В., Алексоян И. Л., Аветисян А. А. — Гетероциклические соединения из ариламидов α -(3'-лорбутен-2-ил)ацетоуксусной кислоты	46

Краткие сообщения

Торосян Г. О., Аюоян А. А., Галоян А. М. — Влияние растворителей на реакцию внутримолекулярного диенового синтеза фурурилового эфира акриловой кислоты	54
Бабаян А. Т., Бабаян Л. А. — О механизме водно-щелочного расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний)пептен-2-галогенидов	56
Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян Ж. Р. — Исследования в области ненасыщенных поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений. XX. Хлоридные соли алкилоксикарбонилметилдиметил-(4-фенлокси-2-лорбутен-2-ил)аммония	60
Асатрян Н. Л., Оганесян Г. П., Тагмазян К. Ц. — Синтез и исследование ингибирующих свойств полнаммониевых солей, полученных на основе бензимидазола	64
Асатрян Н. Л., Оганесян Г. П., Тагмазян К. Ц. — Утилизация отхода производства уксусной кислоты	66
Айвазян Г. Б., Тагмазян К. Ц. — Усиление антивирирующего действия модификата окиси алюминия в полимерных композициях модификацией поверхности его частиц	68
Айвазян Г. Б., Саркисян М. П., Черсисян Н. П., Тагмазян К. Ц. — Интеификация очистки сочных вод, содержащих ионы меди, сополимерами акриловой кислоты с акрилонитрилом	71
Оганесян Д. Н., Абрамян А. А., Киоян Ф. С., Погосян Г. М. — Синтез и изучение свойств полиуретанов на основе 1-карбэтокси-3,5-ди(β -оксисэтил)гексагидро-сим-триазина	74
Оганесян Д. Н., Абрамян А. А., Шакарянц М. В., Погосян Г. М. — Производство гексагидро-сим-триазина при полиуретанообразовании и отверждении эпоксиолигомеров	79
Оганесян Д. Н., Абрамян А. А., Хачатрян М. А., Киоян Ф. С., Погосян Г. М. — Изучение процессов старения гексагидро сим-триазиносодержащих полиуретановых пленок	81
Оганесян Д. Н., Даниелян Р. Дж., Геворкян А. Дж., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М. — Мономеры и полимеры изоцианурового ряда, V. Одноупаковные эпоксидаые клеи на основе аммониевых солей 1,3,5-трис-(карбоксиметил)-изоцианурата	84
Арутюнян В. С., Кочикян Г. В., Егизарян Н. С., Аветисян А. А. — Исследования в области кетогликолов и кетокислот. XXII. Способ получения 2-ацетил-4-замещенных 4-пентанол'дов	88
Арутюнян В. С., Кочикян Г. В., Егизарян Н. С., Аветисян А. А. — Улучшенный способ получения 2-карбэтокси-4-алкоксиметилбутанолидов	91
Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Казинян Г. А., Аветисян А. А. — Новые производные N-фениллантраниловой кислоты	93
Гезальян Дж. И., Бардамян В. Д., Агаджанов М. И., Аветисян А. А. — Исследования в области синтеза 1,3-дикетопроизводных 3-кумарина	96

<i>Гезалян Дж. И., Сарибекян Ж. Р., Варданян В. Д., Агаджанов М. И., Аветисян А. А.</i> — Синтез азида 3-кумаринкарбоновой кислоты и некоторые превращения	100
<i>Гезалян Дж. И., Галстян Ш. П., Аветисян А. А., Гезалян Р. И.</i> — Синтез 1,3-диоксоланилпроизводных 3-кумарина	102
<i>Гезалян Дж. И., Церунян В. В., Галстян Ш. П., Варданян В. Д., Аветисян А. А.</i> — Ацилирование некоторых азолов хлорангидридом 3-кумаринкарбоновой кислоты	104
<i>Мелик-Оганджян Л. Г., Чшмаритян Дж. Г., Микаелян Дж. А., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние диметилсульфоксида и его проницаемых на процесс термоокисления полихлоропрена	106
<i>Маилян Н. М., Асатрян Р. С., Маркарян Ш. А.</i> — Теоретическое исследование структуры диалкилсульфоксидов. I. Расчеты параметров стабильных конформеров диметил-диэтилсульфоксид в их димеров	110
<i>Симомян Г. С., Акопян Р. А., Зурмачян М. Е., Бейлерян Н. М.</i> — Кинетика реакций метилметакрилат-пиперидин и метилметакрилат-морфолин в диметилформамиде	114
<i>Григорян С. К., Григорян Г. Л., Вартамян Е. Я.</i> — Кинетика каталитического распада гидропероксида трет-бутила под действием хелатного комплекса глицерата меди в водной среде	117
<i>Мушегян А. В., Камалян О. А., Мушегян Н. А.</i> — Получение и исследование свойств высокопористых сетчато-ячеистых медьникелевых катализаторов	120
<i>Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Акопян Л. А.</i> — Резиновые смеси на основе хлоропренового каучука и модифицированного мела	122
<i>Григорян Л. А., Золотой А. Б., Григорян Р. А., Григорян С. К.</i> — Квантовохимическое и спектроскопическое исследование основных красителей акридинового оранжевого и пирона Ж	126
<i>Геокчян Н. О., Хачатрян А. Г.</i> — Экстракция и флуориметрическое определение микрограммовых количеств золота глицерин	134
<i>Микиелян Г. С., Киноян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Аташян С. М., Агбалиян С. Г.</i> — Реакция алифатических α -аминокислот с сером в искусственной кислоте	136
<i>Ворсканян А. С., Амбарцумян Э. П., Довлалян В. В.</i> — Новые гетероциклические производные арилоксиуксусных кислот	139
<i>Аветисян А. А., Александян И. Л., Алванджян А. Г.</i> — Синтез и химические превращения 2-оксо(тио)сое-3-циан-4,6-диметилпиримидинов	143
<i>Галстян Л. Х., Гукасян Н. Т., Аветисян А. А.</i> — Взаимодействие смешанных (хлор, бром) пентагалогенпропиленоксидов с аминами	146

Письма в редакцию

<i>Торосян Г. О., Нязретян А. Х., Авакян А. П.</i> — 2-Оксозетильная группа в четвеичных аммониевых солях в качестве пленкообразующей группы в реакции перегруппировки-растворения	151
<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С., Оболян Н. Г.</i> — Упрощенный синтез α,β -дигалогеналкиловых эфироз	152

Странички из истории армянской химической науки

<i>Пашаян Ас. А.</i> — Химические знания в книге Свакма Огулузяна „Медицина“	154
Условные сокращения названий некоторых журналов и справочников	157
Правила для авторов	160

CONTENTS

In the Memory of the Academician A. T. Babayan	3
<i>Torossian G. H., Haroutounian S. A., Galoyan A. M., Nazaretian A. Kh.</i> — Alkylation of the Monoethanolamine and his Alcoholate under PTC Conditions	5
<i>Hakopian H. H., Galoyan A. M., Torossian G. H.</i> — Ammonium salts in alkylation Reactions. XXXV. Acrilamide in Alkilation under Phase Transier Cataltsis Conditions	11
<i>Torossian C. H., Haroutounian S. A., Paravian S. L., Nazaretian A. Kh.</i> — The Regioselectivty of Phenol and Acetoacetyc Acid Allylation in PTC Conditions	16
<i>Gyulnazarian A. Kh. Margarian N. H., Sahakian T. A., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXIX. The Regiochemistry of Dehydrobromination of Ammonium Salts Containing 2,3-dibromo-2-phenylpropyl Group	20
<i>Kochart'n S. T., Voskantan V. S. Karapetian V. E., Babyan A. T.</i> — Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXXII. Synthesis of Unsaturated Bromcontaining Thertary Amines with a Various Functional Groups	25
<i>Vartanian S. V., Kurapetian V. E. Kocharian S. T., Razina T. L., Grigorian M. G., Babayan A. T.</i> — 3-Dimethylamlnohexen-5-on-2-oxlmes as Analytic Reagents for Photometric Determination of Copper	30
<i>Gyulbudaghtan L. V., Aleksanian I. L., Avetissian A. A.</i> — Synthesis and Transformations 3-(3',3'-diclorallyl)-2-Hydroxy(mercapto)quinolines	40
<i>Gyulbudaghtan L. V., Aleksanian I. L., Avetissian A. A.</i> — Heterocyclic Compounds From Arylamides of α -(3-chloro-2'-butenyl)-aceto Acetiacid	46

Short Communications

<i>Torossian G. H. Hakopian H. H., Galoyan A. M.</i> — The influence of Solvent in the Intermolecular dien Synthesis of Furfurylacrylate	54
<i>Babayan A. T., Babayan L. A.</i> — About Mexanizme of the Aqueous Alkaline Cleavage of the 1,5-bis-(tryalkylammonium)-2-pentenes	56
<i>Babakhanian A. V., Haroutounian R. S., Babayan J. R.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Surface-Active Quaternary Ammonium Compounds. XX. Alkyloxycarbonylmethyl dimethyl (4-phenyloxy-2-chloro-2-chloro-2-butenyl)ammonium Chlorides	60
<i>Assatrlan N. L., Hovhannisian G. P., Tahmazian G. Ts.</i> — Synthesis of Polyammonium Salts as Still Corrosion Inhibitors	64
<i>Assatrian N. L., Hovhannistan G. P., Tahmazian G. Ts.</i> — Utilization of by-Products of Production Acetic Acid's	66
<i>Ayrazian G. B., Tahmazian G. Ts.</i> — Reinorsment Antipric Action Monohydrate of Aluminium Oxide in the Polymer Composits Modified on the Fraction Surface	68
<i>Ayrazian G. B., Sarkisian M. N., Nersessian N. N., Tahmazian G. Ts.</i> — Intensification of Purifications Copper ion Containing Wasterwaters, with Copolymers Acrilicacid-acrylonittile	71
<i>Hovhannissian D. N., Abrahamian A. A., Kinoyan F. S., Pogossian G. M.</i> — Synthesis of 1-carbethoxy-3,5-di(β -oxyethyl)he.ahydro-simm-triazine and Polyuretanes in his basis	74
<i>Hovhannissian D. N., Abrahamian A. A., Shakariants M. V., Pogossian G. M.</i> — Derivatives of Hexahydro-simm-triazine by Polyuretan-Formation and Hardening Epoxyoligomers	79
<i>Hovhannissian D. N., Abrahamian A. A., Khacharian M. H., Kinoyan F. S.,</i>	

<i>Pogossian G. M.</i> — Investigation of the Aging Process Polyuretan Films Contet Hexahydro- <i>simm</i> -Triazine	81
<i>Hovhannissian D. N., Daniltan R. G., Gevorgian A. D., Mkrtychian A. T., Pogossian G. M.</i> — Monomers and Polimers Isocianderivatives. V. One-Packing Epoxy Glue on the basis 1,3,5-tri(carboxymethyl)-Isocyanurate Ammonium Salts	84
<i>Harutyunian V. S., Kochikian T. V., Yeghiazarian N. S., Avetissian A. A.</i> — Investigations in the Field of Ketolactones and Ketoacids. A Method of Obtaining 2-acetonyl-4-substituted-4-pentanollides	88
<i>Harutyunian V. S., Koch'ckian T. V., Yeghiazarian N. S., Avetissian A. A.</i> — An Improved Method of Obtaining 2-carbethoxy-4-alkoxymethylbutanolides	91
<i>Mesropian E. G., Martirosian E. V., Hambartsoumian G. B., Kazinlan G. A., Aveiissian A. A.</i> — The new derivatives of N phenylaniranyl Acid	93
<i>Gezalian J. I., Vardanian V. D., Agadjanov M. I., Avetissian A. A.</i> — Investigations in Field of Synthesis of 1,3-diketoderivatives of 3-coumarine	96
<i>Gezalian J. I., Saribekian J. R., Vardanian V. D., Agadjanov M. I., Avetissian A. A.</i> — The synthesis of Azide of 3-carboxycoumarine and their Transformations	100
<i>Gezalian J. I., Galstian Sh. P., Avetissian A. A., Gezalian R. I.</i> — The synthesis of 1,3 dioxolanilderivatives of 3-coumarine	102
<i>Gezalian J. I., Tserunian V. V., Avetissian A. A., Galstian Sh. P., Vardanian V. D.</i> — Acilation of some Azoles by Chloranhydride of 3-carboxycoumarine	104
<i>Melik-Ohanjanian L. G., Chshmaritjan J. G., Mikaelian J. A., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Dimethylsulfoxide and its Componds on the Thermooxidation of Polychloroprene	106
<i>Milian N. Sh., Assatryan R. S., Markarian Sh. A.</i> — Theoretical Investigation of Structure of Dialkylsulfoxides. I. Computational Parameters of stable Conformers of Dimethyl- and Dieihylsulfoxide and Their Dimers	110
<i>Simonian G. S., Hakopian R. M., Zournatchian M. E., Beylerian N. M.</i> — The Kinetics of the Reactions of Methylmethacrylate with Piperidine and Morpholine in Dimethylformamide	114
<i>Grigorian S. K., Grigorian G. L., Vardanian E. Ya.</i> — Kinetics of the Catalitic Decomposition of Tert-butyle Hydroperoxide Under the Influence of Copper Glicennte Complex in Aqueous Medium	117
<i>Musheghian A. V., Kamallan O. A., Musheghian N. A.</i> — Receipt and Research of Qalites of high Porous Copper—Nickel Catalysts Net-Cellular Structure	120
<i>Ayvastian G. B., Harapetian S. M., Hakoptan L. A.</i> — Ruber Compounds on the basis of Chloroprene caoutchouc and Modified Chalk	122
<i>Grigoryan L. H., Zotoy A. B., Grigoryan R. H., Grigoryan S. K.</i> — Quantum Chemical and Spectrophotometrical Investigation of the basic dyes—the Acridinium Orange and Pyronin Zh	126
<i>Geokchian N. O., Khachatrian H. G.</i> — Extraction-fluorimetric Determination of Microgram amounts of gold by Thionne	134
<i>Mikaelian G. S., Kinyun F. S., Khachatrian N. Gh., Atashlan S. M., Aghbalian S. G.</i> — Aliphatic α -aminoacids Reaction with Bromine in Acetic acid	136
<i>Vorskianian A. S., Hambartsoumian E. N., Dovlatian V. V.</i> — The new Heterocyclics Derivatives of Aryloxyacetic Acids	139
<i>Avetissian A. A., Alexsantan I. L., Alvanjian H. G.</i> — The Synthesis and Chemical interactions of 2-oxo(11oxo)-3-cyan-4,6-dimethylpyridine	143
<i>Galstian L. Kh., Ghozassian N. T., Avetissian A. A.</i> — The interaction of Mixed (chloro, bromo) pentahalopropleoxides with Amines	146

Letters of the Editor

<i>Torosian G. H., Nizaretian A. Kh., Avakian A. P.</i> — 2-Hydroxyethyl group in Quaternary Ammonium salts as a potential vinyl group in the Babayan Reaction	151
<i>Gevorgian A. A., Arakelian A. S., Hobossian N. G.</i> — The simple Synthesis of α,β -dihalogenalkyl Esters	152

Pages from History of Armenian Chemical Science

<i>Pashayan As. A.</i> — The Chemical Knowledge in Hovakim Oghullukhian's Book „Materia Medica“	154
Conditional Abbreviations of the Titles of Some Journals and Reference-Books	157
Rules for Authors	160

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

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

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

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

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

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

10. Количество рисунков должно быть минимальным (не более четырех), не допускается дублирование материала в рисунках, таблицах и в тексте. Рисунки должны быть отчетливо и аккуратно выполнены черной тушью. Надписи на рисунках должны быть по возможности заменены арабскими цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку. Рекомендуются применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. На осях координат

Ag, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Найдено, %: С 77,38; Н 8,81; N 6,45; ОН 8,8. М 199. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено, %: С 77,25; Н 9,00; N 6,35; ОН 8,8; М 195. Пикрат, т. пл. 149° (этанол-эфир). Найдено, %: N 12,80. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: N 12,55.

В брутто-формулах на первом месте приводится углерод, на втором — водород, символы остальных элементов располагаются в алфавитном порядке. Брутто-формулы гидроклоридов, пикратов и аналогичных аддуктов записываются в виде $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ и т. д.

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

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

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

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

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил—Алк, арил—Аг, гетерил—Het, галоген—Hlg, CH_3 —Me, C_2H_5 —Et, C_3H_7 —Pr (i-Pr) C_4H_9 —Bu (соответственно: s-Bu, i-Bu, t-Bu), C_6H_5 —Ph, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ —Ac, мезитил—Ms, тозил—Ts.

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

ЛИТЕРАТУРА

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

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

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

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

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

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

в) Сборники—Мюллер Р. Л.—Химия твердого тела. Л., ЛГУ, 1965, с. 15.

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

Айрапетли А. К.—Синтез и путь применения смешанных аллилизотиануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1982, 23 л.

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

Армянский химический журнал, XLVII, 1—3—11

обязательно указываются откладываемые величины и единицы их измерения. Размер сложных рисунков должен быть не более 10×10 см, простых—4×5 см. Рисунки и подписи к ним прилагаются в двух экземплярах в отдельном конверте, а в тексте на полях указывается место рисунка. На обороте каждого рисунка нужно указать фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

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

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

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

12. Спектроскопические данные рекомендуется оформлять следующим образом:

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

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

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

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

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

13. Физические константы, спектральные и аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ следует обобщать в таблицах. Для отдельных соединений эти данные приводятся в «Экспериментальной части» по следующей форме: «Получают 2.7 г (44%) соединения V, т. кип. 142°/3 мм; n_D^{20} 1.5126; d_4^{20} 0.8534. R_f 0.41 (спирт-эфир, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C = O), 3200—3400 (O—H). УФ спектр (спирт), λ_{max} , мкм ($\lg \epsilon$): 250 (2, 8). Спектр ^1H (CD_3OD), δ , м. д.: 7.35 д (1H, CH=N, J=6, 7), 6.3 м (1H, CH=C), 4.1 с (1H,

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

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

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

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

17. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

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

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

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

1 мм вод. ст. = 9,80665 Па (точно);

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

1 кал = 4,1868 Дж (точно);

1 кал (термохимическая) = 4,1840 Дж;

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

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

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