

Издается с 1947 г.

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա. Ա., ԲԱԴԱՆՅԱՆ Շ. Հ., ԳՅՈՒՂՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա. Խ., ԳՐԻ-
ԳՈՐՅԱՆ Գ. Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ. Վ., ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ. Ա., ԻՆՃԻԿՅԱՆ
Մ. Հ. (գլխ. խմբագրի տեղակալ), ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ Հ. Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ. Ա.,
ԿՈՒԻՌՅԱՆ Ռ. Հ., ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ. Ա., ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս. Մ., ՀԱՍՐԱԹ-
ՅԱՆ Գ. Վ., ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա. Հ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ. Ա., ՄԱՐՏԻՐՈՍ-
ՅԱՆ Ա. Հ., ՄՍՅՈՅԱՆ Ս. Գ. (գլխ. խմբագրի տեղակալ), ՈՍԿԱՆՅԱՆ Է. Ս.,
ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ս. Ս. (պատասխանատու քարտուղար), ՍՈՒՔԻԱՅԱՆ Ա. Գ.,
ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ա. Հ. (գլխավոր խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АВETИСЯН А. А., АИРАПЕТЯН С. М., АКОПЯН Л. А., АСРАТЯН
Г. В., БАДАԿԻԱՆ Ս. Օ., ВАРТАՆԻԱՆ Ս. Ա. (главный редактор), ВОՏ-
ԿԱՆԻԱՆ Յ. Տ., ГРИГОРԻԱՆ Գ. Օ., ГЮЛЬНАЗАРԻԱՆ А. Х., ДОВЛАТԻԱՆ
В. В., ИНДЖИԿԻԱՆ М. Г. (зам. глав. редактора), КОՏԱՆԻԱՆ Կ. Ա.,
ԿՐՈՐԻԱՆ Ր. Ա., ՄԱՆՏԱՇԻԱՆ Ա. Ա., ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ Ս. Ա., ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ
Ա. Օ., ՄԱՇՅԱՆ Ս. Գ. (зам. глав. редактора), ՏԱԿԻԱՆ Ս. Տ. (ответ-
ственный секретарь), ՏՍԿԻԱՅԱՆ Ա. Գ., ТАВАԿԻԱՆ Լ. Ա.,
ХАЧАТՐԻԱՆ А. Г.

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

Հնգիսանուր և Ֆիզիկական Բիմիս

- Խաչատրյան Հ. Ռ., Դավթյան Գ. Ս., Սուրկով Ն. Ֆ., Տոնոյան Ա. Հ., Դավթյան Ս. Գ. — Մեծաշափ իրերի ստացման պրոցեսներում վիճակային մոնոմերների ուղիղակայան պոլիմերման օպտիմալ ջերմային պայմանների որոշումը: I. Ստիբուլի պոլիմերման գել-էֆեկտի պարամետրերի որոշումը և ջերմային խնդրի ձեակերպումը 3
- Խաչատրյան Հ. Ռ., Դավթյան Գ. Ս., Սուրկով Ն. Ֆ., Տոնոյան Ա. Հ., Գեյման Ն. Ա., Դավթյան Ս. Գ. — Մեծաշափ իրերի ստացման պրոցեսներում վիճակային մոնոմերների ուղիղակայան պոլիմերման օպտիմալ ջերմային պայմանների որոշումը: II. Օպտիմալ ղեկավարման ջերմային պայմանների բնարտաթյունը 13
- Խաչատրյան Հ. Ռ., Դավթյան Գ. Ս., Սուրկով Ն. Ֆ., Տոնոյան Ա. Հ., Դավթյան Ս. Գ. — Մեծաշափ իրերի ստացման պրոցեսներում վիճակային մոնոմերների ուղիղակայան պոլիմերման օպտիմալ ջերմային պայմանների որոշումը: III. Ցածր ջերմաստիճանային պոլիմերման հերմաստիճան-կոնվերսիոն դաշտերի կարգավորման առանձնապատկությունները 23

Անօրգանական Բիմիս

- Գրիգորյան Գ. Հ., Գրիգորյան Ս. Վ., Մուրադյան Ա. Ի., Գրիգորյան Կ. Գ. — Հիդրոթերմալ պայմաններում դաջիտային աուֆերի և թրծված դոլոմիտի փոխազդեցությունը 31
- Գրիգորյան Գ. Հ., Գրիգորյան Կ. Գ., Մուրադյան Ա. Ի., Գրիգորյան Ս. Վ. — Վոլյաստոնիտի սինթեզը կայցիտի վարքունապես և Կ-տրիդիտի հետ 39

Սևալիտիկ Բիմիս

- Գալբալյան Գ. Ս., Դալբալյան Ռ. Ե. — Տարբեր խտացումը պրեպարատիվ ներքաշերտ ջրոմատոգրաֆիայի եղանակով: II. Մոլիբդենի խտացումը և նրա անջատումը վանադիումից և վոլֆրամից 48

Օրգանական Բիմիս

- Ավետիսյան Ա. Ա., Խորմաջյան Գ. Գ., Դավթյան Ա. Բ. — 2-Քուտեն-4-օլիգոների նոր ածանցյալների սինթեզ ացետիլենային կապեր պարունակող համակարգերի հիման վրա 54
- Ավետիսյան Ա. Ա., Խորմաջյան Գ. Գ., Դավթյան Ա. Բ. — Հետազոտություններ չհաղեցած լակտոնների բնագավառում: Վինիլի օկսիդիայի և այլ փոխարկումների ուսումնասիրությունը 2-ացետիլ-3,4-արիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի շարքում 59
- Էլիսավյան Կ. Ա., Պլվիսյան Վ. Ա., Դավթյան Վ. Վ. — Կոնսիմ-տրիպիլիտի-Նակթիլիթիկարբամատներ 64
- Որսկանյան Ա. Ս., Համբարձումյան Է. Ն., Դավթյան Վ. Վ. — Ամինա(օքսի)ֆեն-օքսի-սիմ-տրիպիլիտների սինթեզը և փոխարկումները 69
- Սազյան Ա. Ս., Ժամկարյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Վահրամյան Ս. Ռ., Հովսեփյան Գ. Յ., Գրիգորյան Ս. Կ., Բելոկոն Սու. Ն. — 2-Տեղակայված D-ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզը Ni²⁺-ի խրոմ կոմպլեքսներում գլիցինի և ալանինի ալկիլմամբ 75
- Սազյան Ա. Ս., Ժամկարյան Ս. Մ., Բելոկոն Սու. Ն., Ավետիսյան Ա. Է., Բախմալյան Վ. Ի., Սուրուչևիկ Սու. Տ., Գրիգորյան Ս. Կ. — Ni²⁺-իոնի հետ գե-հիդրոամինակարազ-թիթի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի սինթեզը, կառուցվածքի պարզարանումը և ստերեոքիմիան 82
- Քիզիակ Հենրի, Կիրկիշարյան Աերմ Բ. — Իզոֆլավան-4-օլիգի(3-ֆենիլբուտան-4-օլիգի) ստացման տարբեր եղանակների դիսստերեոբնորոգականությունը 84

Կարճ հազորգումներ

Առստամյան ժ. Կ. — Թիազինային ներկանյութերի կրկաթի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման համեմատական բնութագրերը	105
Գյուկյան Ն. Օ. Խաչատրյան Զ. Դ. — Ոսկու միկրոդրամային բանակների էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը նեղոսյան կապույտ շագանակ	109
Գյուկյան Ն. Օ., Խաչատրյան Զ. Դ. — Ոսկու էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը, պիրոնին շագանակ	111
Գալստյան Լ. Խ., Ղուկասյան Ն. Թ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Պենտահալոգենպրոպիլենօքսիդների սեպիցիայի ուսումնասիրությունը	112
Գալստյան Լ. Խ., Ղուկասյան Ն. Թ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Պենտահալոգենպրոպիլենօքսիդները որպես պոլիֆունկցիոնալ գիպեպտիդների սինթեզի սինտոններ	117
Սամոցուրովա Ա. Գ., Վարդանյան Ա. Օ., Մարգարյան Է. Ա. — Թթվածին պարուհեկոպ հետերոցիկլեր: Մի քանի օքսադիագոյոբրոմանների և 1,4-բենզոգիդրօքսանների սինթեզը	120
Վարդանյան Ա. Օ., Ավագյան Ա. Ս., Մարգարյան Է. Ա., Շիրինյան Է. Ա., Սամվելյան Վ. Մ. — Թթվածին պարունակող հետերոցիկլեր: XVI. 1,3-բենզոգիդրօքսիդ որոշ սպիրոցիկլիկ ածանցյալների սինթեզը և հատկությունները	124
Առաքելյան Ե. Ա., Մինասյան Ա. Ա., Մարգարյան Է. Ա., Ասատրյան Ք. Զ. — Ֆենոլաթթուների ածանցյալների: XXXI. Ֆենոլաթթուների ամինաէսթերների ացետիլլոզոկոդոններ և ացետիլամոնոկոդոններ	127
Առաքելյան Ե. Ա., Մինասյան Ա. Ա., Մարգարյան Է. Ա., Ասատրյան Ք. Զ. — Դիֆենիլ-2-էթիլ-1-գոլուրանթիլի ալիլադիմիտայլիկ էթերները	132
Սոլովյովա Լ. Պ., Պիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — N-(3-Ամինա-2-հիդրօքսի)-պրոպիլ-6,7-դիմեթիլ-1-մեթիլ-4-սպիրոցիկլոպենտան-1,2,3,4-տետրահիդրոդիմիտայլիկի դիհիդրօքսիդի սինթեզը	134
Թովուկյան Վ. Օ., Խաչատրյան Գ. Յու. — 5(4H)-Օքսազոլոնների և 3-ացիլամինոնոկոմարինների սինթեզը գիլեթիլպիրոկարբոնատի օգնությամբ	138
Սալյան Ա. Ա., Գրիգորյան Ա. Կ., Ժամնարյան Ա. Մ., Գրիգորյան Գ. Լ., Բեյդկոն Յու. Ն. — Նիկելի (II) խիրալային կոմպլեկսների օդտադործումը 2L,4'-դիամինապլուտտարաթթվի ասիմետրիկ սինթեզի համար	142
Սալյան Ա. Ա., Ավետիսյան Ա. Է., Ժամնարյան Ա. Մ., Գյուլումյան Է. Ա., Գալստյան Լ. Բ., Գրիգորյան Ա. Կ., Բեյդկոն Յու. Ն. — 3-(N,N-Գիմեթիլամինա)-D-ալանինի և 3-(N-բենզիլամինա)-D-ալանինի ասիմետրիկ սինթեզը դեհիդրոալանինի ախիրալ Ni ²⁺ կոմպլեքսների միջոցով	146
Սալյան Ա. Ա., Ավետիսյան Ա. Է., Ժամնարյան Ա. Մ., Զիլավյան Լ. Խ., Գյուլումյան Է. Ա., Տարաբով Վ. Ի., Գրիգորյան Ա. Կ., Բեյդկոն Յու. Ն. — L-3-Ամինատեղակալված ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզը Ni (II) իոնի հետ դեհիդրոալանինի առաջացրած ախիրալ կոմպլեքսի միջոցով	153
Հարությունյան Ռ. Ա., Կառաս Խ., Գրիգորյան Զ. Դ., Բաբախանյան Ա. Վ., Բեյդկոն Յու. Ն. — Հետադրոթյուններ մակերեսային տկտիվ չհաղեցած չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում: XIX. Ստիրոլի պոլիմերումը ալգոքսիկաբորոնիլմեթիլդիմեթիլ-4-պ-տոլիլօքսի-2-բուրոնտոնիլամոնիում քլորիդների ջրային լուծույթներում	158
Աբրարյան Զ. Ս., Էլիզավյան Գ. Ա., Հովակիմյան Է. Վ., Հասրարյան Գ. Վ., Գալստրիկյան Է. Գ., Սալյան Ա. Գ. — Վինիլացետաաի համապոլիմերումը մի մի քանի վինիլպոլիմերների հետ	161
Սարգսյան Ա. Զ., Մարգարյան Կ. Ա., Սմբատյան Ա. Գ., Մազոյան Ա. Գ. — Տետրադոլի պոլիմերային խելատների էլեկտրասինթեզը և հատկությունները	165
Դուրբարյան Ա. Զ., Առաքելյան Ռ. Զ., Դուրբարյան Ն. Ա., Թերլեմեզյան ժ. Ն. — Կիսահաղորդիչային հատկություններով օժտված պոլիմերների սինթեզը	170
Դուրբարյան Ն. Ա., Իճեկիյան Մ. Զ., Մազոյան Ա. Գ. — Պրոպարդիլբրոմիդի և պրոպարդիլացետաաի պոլիմերումը և համապոլիմերումը մոլիբդենիլացետիլացետոնատի ներկայությամբ	174

Մարգարյան Ս. Մ. — Այլումիտիումի սուլֆատի կամպլեքսները իմինոզի- և նիտ- րիլոտրիբացալաթիլի նատրիումական աղերի նկատմամբ և նրանց պոտանցի- անոնային բնույթի համապատասխանությունը	179
Մարգարյան Ս. Մ. — Այլումիտիումի սուլֆատ-նիտրատիլոտրիբացալաթաթաթաթ կամպլեքսի ստացումը և կիրառումը	180

Նամակներ խմբագրությունը

Կուրտիկյան Ս. Ս. — Ազոտի օքսիդների կոորդինացիան մեզո-անաթոֆենիլպոր- ֆիրինատոկոբալաթի (II) սուլֆիդած թաղանթներում	181
Ամապրիկի անգանուսները պայմանական կրճատումներ	183
Կանաչներ նեդերլանդների համար	188

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Общая и физическая химия	
<i>Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П.</i> — Определение оптимальных тепловых режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров для процессов получения толстостенных изделий. I. Постановка тепловой задачи и определение параметров гель-эффекта	3
<i>Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Гельман Е. А., Давтян С. П.</i> — Определение оптимальных тепловых режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров для процессов получения толстостенных изделий. II. О методе выбора тепловых режимов оптимального управления	15
<i>Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П.</i> — Определение оптимальных тепловых режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров для процессов получения толстостенных изделий. III. О закономерностях полимеризации в области низких температур	23
Неорганическая химия	
<i>Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г.</i> — Взаимодействие лавиговых туфов с обожженным доломитом в гидротермальных условиях	31
<i>Григорян Г. О., Григорян К. Г., Мурадян А. Б., Григорян О. В.</i> — Синтез валластонита из карбоната кальция и тримита	39
Аналитическая химия	
<i>Гайбакян Д. С., Гайбакян Р. Д.</i> — Концентрирование элементов методом препаративной тонко-слойной хроматографии. II. Концентрирование молибдена и отделение его от ванадия и вольфрама	48
Органическая химия	
<i>Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б.</i> — Синтез новых производных 2-бутен-4-олидов на основе систем, содержащих ацетиленовые связи	54
<i>Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Изучение реакции Кинга и других превращений в ряду 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида	59
<i>Элиазян К. А., Пивазян В. А., Довлатян В. В.</i> — ρ -N-симм-триазинилдиаминопэтилдитиокарбаматы	64
<i>Ворсканин А. С., Амбарцумян Э. И., Довлатян В. В.</i> — Синтез и превращение аминоксифеноксисимм-триазина	69
<i>Гагян А. С., Джамгарян С. М., Григорян Г. Л., Каграмян С. Р., Овсепян Г. Ц., Григорян С. К., Белоконов Ю. Н.</i> — Асимметрический синтез α -замещенных D-аминокислот алкилированным глицином и аланином в хиральных комплексах Ni(II)	75
<i>Гагян А. С., Джамгарян С. М., Белоконов Ю. Н., Аветисян А. Э., Бахмутов В. И., Стручков Ю. Т., Григорян С. К.</i> — Синтез, установление строения и стереохимия образования комплексов шифовых оснований дегидроаминомасляной кислоты с ионом Ni ²⁺	82
<i>Чидиак Генри, Кирквандарян Серж Б.</i> — Диасперсионная способность различных способов получения изофлаван-4-олов (3-фенилпропан-4-олов)	94
Химический журнал Армении, XLIX, 1—3—13	

<i>Маркарян С. М.</i> — Комплексы сульфата алюминия с натриевыми солями амино- и нитрилотриуксусных кислот и их применение в процессе дубления натуральных кож	179
<i>Маркарян С. М.</i> — Получение и применение комплекса сульфата алюминия с гексаметиламиндифосфатом	180

Письма в редакцию

<i>Курткин Т. С.</i> — Обменная координация окислов азота в сублимирован- ных слоях мезо-тетрафенилпорфиринатокобальта (II)	181
Условные сокращения названий некоторых журналов и справочников . . .	183
Правила для авторов	188

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Khatchatrian A. R., Davtian D. S., Sourkov N. F., Tonoyan A. O., Davtian S. P.</i> — Determination of the Optimal Thermal Conditions of Radical Polymerization of Vinyl Monomers in the Voluminous Items Forming Process. I. Determination of Gell-Effect Parameters of Styrene Polymerization and Formulation of Thermal Task	3
<i>Khatchatrian A. R., Davtian D. S., Sourkov N. F., Tonoyan A. O., Gelman E. A., Davtian S. P.</i> — Determination of the Optimal Thermal Conditions of Radical Polymerization of Vinyl Monomers in the Voluminous Items Forming Process. II. Optimal Control of Thermal Conditions	15
<i>Khatchatrian A. R., Davtian D. S., Sourkov N. F., Tonoyan A. O., Davtian S. P.</i> — Determination of the Optimal Thermal Conditions of Radical Polymerization of Vinyl Monomers in the Voluminous Items Forming Process. III. Low-Temperature Polymerization Temperature-Conversion Fields Regulation Peculiarities	23

Inorganic Chemistry

<i>Grigorian G. H., Grigorian O. W., Muradian A. B., Grigorian K. G.</i> — Dacite Tuffs and Dolomite Interactions under Hydrothermal Conditions	31
<i>Grigorian G. H., Grigorian K. G., Muradian A. B., Grigorian O. V.</i> — Synthesis of Wollastonite from Calcium Carbonate and Tridymite	39

Analytical Chemistry

<i>Gaibakian D. S., Gaibakian R. D.</i> — Elements Concentration by Preparative TLC Method. II. The concentration of Molybdenum and its Separation from Vanadium and Tungsten	48
---	----

Organic Chemistry

<i>Avetissian A. A., Tokmajian G. G., Davtian A. B.</i> — The synthesis of 2-Buten-4-olid new derivatives on the basis of Acetylen Bonds Containing System	54
<i>Avetissian A. A., Tokmajian G. G., Davtian A. B.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. Investigation of King's Reaction and other Transformations on the Basis of 2-Acetyl-3,4,4-trimethyl-2-buten-4-olid	59
<i>Llitzian K. A., Pivazian V. A., Dovlatian V. V.</i> — N-Symtriazintlanthioethyl-dithioarabamates	64
<i>Vorshanian A. S., Hambarzumian I. N., Dovlatian V. V.</i> — The Synthesis and Transformations of Amino(oxy)-phenoxy-s-triazines	69
<i>Sagyan A. S., Djamharian S. M., Grigorian G. A., Kagramanian S. R., Houseplan G. Ts., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Asymmetric Synthesis of α -substituted of D-Amino Acids via Alkylation of Glycine and Alanine Chiral Complexes of Ni ²⁺	75
<i>Sagyan A. S., Djamharian S. M., Belokon' Yu. N., Avetissian A. A., Bukhmutov V. L., Struchkov Yu. T., Grigorian S. K.</i> — The Synthesis of Ni ²⁺ -ion Complex with Schiff's Base of Dehydroaminobutanoic Acid, its Structure Determination and Stereochemistry of Formation	82
<i>Chlidiack Henri, Kirkiacharian Serge</i> — The Diastereoselectivity of Various Routes to Isoflavan-4-ols(3-Phenyl-chroman-4-ols)	94

Short Communications

<i>Arstamyán Zh. M.</i> — Comparative Characterization of Extraction-Photometric Determination of Iron with Thiazine Dyes	105
<i>Geokhchian N. O., Khachatryan H. G.</i> — Extraction Absorptiometric Determination of Microgramm Amounts of Gold by Nile blue „B“	109
<i>Geokhchian N. O., Khachatryan H. G.</i> — Extraction-Absorptiometric Determination of Gold by Pyromine „B“	111
<i>Galstian I. Kh., Ghoukassian N. T., Avetissian A. A.</i> — Investigation of the Reaction of Pentahalopropylene Oxides with Binucleophiles	112
<i>Galstian I. Kh., Ghoukassian N. T., Avetissian A. A.</i> — Pentahalopropylene Oxides as Sintones for Synthesis of the Polyfunctional Dipeptides	111
<i>Samodurova A. G., Vartanian S. O., Markarian E. A.</i> — Oxygen-Containing Heterocycles. Synthesis of some Oxadiazolyl-Isochromans and 1,4-Benzodioxane	120
<i>Vartanian S. O., Avakian A. S., Markarian E. A., Shirinian E. A., Samuelian V. M.</i> — Oxygen-Containing Heterocycles. XVI. Synthesis and Properties of some Spirocyclic Derivatives of 1,3-Benzodioxole	124
<i>Arakelian E. A., Minassian S. A., Markarian E. A., Asatrian T. H.</i> — Phenolic Acid Derivatives. XXXI. Acetylglucosides and Acetylmaltosides of Phenolic Acid Aminoesiers	127
<i>Arakelian E. A., Minassian S. A., Markarian E. A., Asatrian T. H.</i> — Alkylaminoalkyl Esters of Diaceton-2-keto-1-gulonic Acid	132
<i>Solomina L. P., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.</i> — Synthesis of Dihydrochloride of the N-(3-amino-2-hydroxy)-propyl-6,7-dimethoxy-1-methylspirocyclopentan-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline	134
<i>Topouzian V. O., Khachvankian G. Y.</i> — The Synthesis of 5(411) Oxazolones and 3-Acylaminocumarin by Diethoxyprocarbonate	138
<i>Sagyan A. S., Grigorian G. L., Djambaryan S. M., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Ni(II) Chiral Aminoacid Complexes for the Asymmetric Synthesis of 2l,4L-Diaminoglutaric Acid	142
<i>Sagyan A. S., Avetissian A. E., Djambaryan S. M., Gjulmuyan E. A., Danielian L. B., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Asymmetric Synthesis of β -(N,N-Dimethylamino)-D-alanine and β -(N-Benzylamino)-D-alanine via Achiral Ni ⁺² Complex of Dehydroalanine	146
<i>Sagyan A. S., Avetissian A. E., Djambaryan S. M., Djilavyan L. R., Gjulmuyan E. A., Tararov V. I., Grigorian S. K., Belokon' Yu. N.</i> — Asymmetric Synthesis of L- β -Aminosubstituted Amino Acids via Achiral Ni(II) Complex of Dehydroalanine	153
<i>Harutyunian R. S., Kanas Kh., Grigorian I. D., Babakhanian A. V., Belerian N. M.</i> — Investigations in the field of Unsaturated Surface-active Quarternary Ammonium Compounds. XIX. Polymerization of Styrene in Aqueous Solution of Alkylloxycarbonylmethyl(trimethyl(4-p-tolyloxy-2-chlorbutenyl)ammonium Chlorides	158
<i>Attarian O. S., Eliazian G. A., Ozakimian E. V., Asratian G. A., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.</i> — Vinyl Acetate Copolymerization with Certain Vinylazoles	161
<i>Surgisian S. A., Margarian K. S., Smbatian A. G., Matsoyan S. G.</i> — Electrolyses and Properties of Tetrazole Polymer Chelates	
<i>Durgarian A. H., Arakelyan R. H., Durgarian V. A., Terlemezyan Zh. N.</i> — Synthesis of Polymers with Semiconducting Properties	170
<i>Durgarian N. A., Injiktan M. H., Matsoyan S. G.</i> — Polymerization and Copolymerization of Propargylbromide and Propargylacetate in the Presence of Molybdenyl Acetylacetonate	174
<i>Markarian S. M.</i> — Aluminium Sulfate Complex with Iminodi- and Nitrilotriacetic Acid Sodium Salts and their Application in Process of Natural Leather Tanning	179

<i>Markarian S. M.</i> — Preparation and Use of Aluminium Sulfate Hexamethyl- triamidophosphate Complex	180
--	-----

Letters to the Editor

<i>Kurtikyan T. S.</i> — Transformation Coordination of the Nitrogen Oxides in the Meso-tetraphenylporphyrinato-cobalt (II) Sublimated Films	181
---	-----

Conditional Abbreviations of the Titles of Some Journals and Reference- Books	183
--	-----

Resistor Authors	188
----------------------------	-----

*Академику Национальной Академии наук Республики Армения
КОСТАНУ АРТАВАЗДОВИЧУ КОСТЯНИУ 70 ЛЕТ*

Академик К. А. Костяни является одним из ведущих специалистов в области физико-химии и технологии стекла. Его оригинальные исследования электрических свойств расплавленных стекол получили широкое признание в странах ближнего и дальнего зарубежья. Работы К. А. Костяни по гарнисажным печам позволили решить вопросы, имеющие большое народно-хозяйственное значение и сыграли значительную роль в обеспечении ряда отраслей промышленности легко- и тугоплавкими стеклами.



Научная деятельность К. А. Костяни неразрывно связана с воспитанием научных и инженерных кадров. Он более 10 лет читает курс лекций в Ереванском политехническом институте.

Президиум Национальной Академии наук, отделение естественных наук, редакция «Химического журнала Армении» и вся химическая общественность республики поздравляют академика Костана Артаваздовича Костяни с юбилеем и желают ему долгих лет жизни и больших творческих успехов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

1. ПОСТАНОВКА ТЕПЛОВОЙ ЗАДАЧИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА

А. Р. ХАЧАТРИАН, Д. С. ДАВТЯН, Н. Ф. СУРКОВ, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 10 IV 1992

С целью изыскания путей оптимального управления процессом получения толстостенных термопластов в работе осуществлена общая постановка задачи с учетом уравнения теплопроводности, кинетических уравнений полимеризации, а также зависимости константы скорости бимолекулярной гибели цепей от глубины превращения. Приведен простой способ определения параметров гель-эффекта на основе результатов эксперимента (начало гель-эффекта, максимальная скорость и т. д.). Осуществленный в работе подход позволяет с достаточной точностью описать кинетику полимеризации как в изотермических, так и в неізотермических условиях.

Рис. 1, библиограф. ссылок 18.

1. Постановка тепловой задачи получения толстостенных термопластов

Общая схема процесса получения толстостенных термопластов представлена на рисунке. Смесь мономера с инициатором и другими компонентами заливается между двумя стеклянными пластинами (для плоской конструкции) и в цилиндрический сосуд (для цилиндрической формы).

Можно считать, что изменение реакционного объема в процессе полимеризации незначительно и в первом приближении им можно пренебречь. В этом случае перемещение мономера не учитывается, все геометрические размеры в рассматриваемой системе полагаются постоянными. Тогда можно ограничиться описанием процесса кондуктивного теплопереноса с помощью уравнения теплопроводности.

Из классической теории теплового взрыва экзотермических химически реагирующих систем известно, что увеличение размеров реакционного объема при постоянных значениях остальных параметров системы приводит к возрастанию температуры в объеме и, в конечном счете, к тепловому взрыву. За время индукционного периода предвзрывной разогрев (ΔT), достигает характеристического значения [1]:

$$\Delta T_x = \frac{RT_0^2}{E_{\text{эф}}}$$

где R — универсальная газовая постоянная, T_0 — температура стекла, E_0 — эффективная энергия активации.

При вырождении теплового взрыва перепад температуры может достигать значений от одного до нескольких ΔT_x . При $T_0 = 303$ К, $E = 71$ кДж/моль получим $(\Delta T)_x \approx 10^\circ$.

Таким образом, решение задачи при вышеуказанных допущениях позволяет оценить верхний предел ΔT_x — реальные значения теплового разогрева могут быть ниже.

Горизонтальные размеры плоской конструкции (метр и более) значительно превосходят вертикальные (несколько сантиметров). Аналогично вертикальные размеры цилиндрической конструкции значительно превышают радиус цилиндра. Поэтому можно ограничиться одномерной постановкой задачи. Решение одномерной задачи будет отличаться от наблюдаемых значений лишь в краевых боковых областях, имеющих размеры, в два-три раза превышающие размеры слоя мономера. Если отсутствует внешний подогрев, то температурные перепады в краевых областях будут даже меньше, чем в центральных.

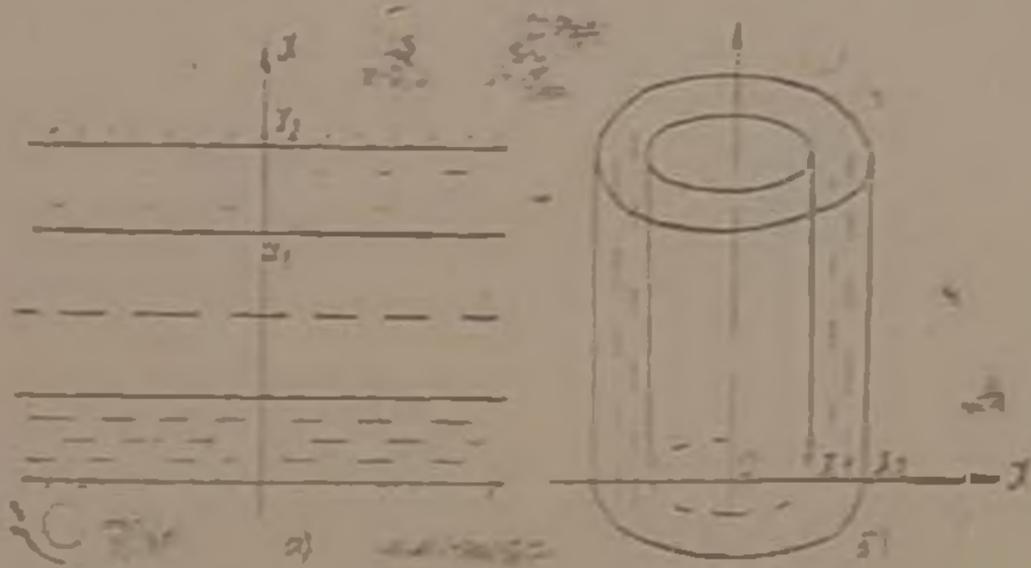


Рис. Общая схема процесса: X — мономер, X—X — оправка.

Из общей схемы (рис.) видно, что описываемые конструкции имеют соответственно горизонтальную плоскость и вертикальную ось (цилиндр) симметрии. Поэтому ограничимся решением задачи для одной половины, учитывая, что на оси симметрии выполняются условия адиабатичности.

Учитывая сделанные выше предположения, запишем уравнения теплопереноса в реагирующем слое и для стенок формы:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + QW \quad \text{при } 0 < x < x_1, \quad (1)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_2 \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \text{при } x_1 < x < x_2, \quad (2)$$

где $n=0$ и 1 соответствуют плоскому и цилиндрическому случаям; c_1, c_2 — удельные теплоемкости реагирующего слоя и стенок формы; $\rho_1, \rho_2, \lambda_1, \lambda_2$ — плотности и коэффициенты теплопроводности мономера и стекла, соответственно; Q и W — тепловой эффект и скорость химиче-

ской реакции, x —координата; t —время; x_1 и x_2 —границы мономер—стекло и стекло—окружающая среда.

В общем случае теплопроводность λ_1 и удельная объемная теплоемкость c_{p1} реагирующего слоя являются переменными величинами в процессе полимеризации, однако, поскольку экспериментальные данные отсутствуют и в предположении незначительности химической усадки с некоторой долей погрешности (5—7%), будем считать, что теплоемкость и теплопроводность смеси имеют постоянные значения, равные соответствующим значениям при начальной температуре для чистого мономера, т. к. его концентрация в смеси значительно выше концентрации остальных компонентов.

Система уравнений (1)—(2) должна быть решена с соответствующими граничными условиями.

Как указано выше, при $x=0$ на оси симметрии выполняется условие адиабатичности:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = 0. \quad (3)$$

Так как изменение реакционного объема в процессе полимеризации незначительно, то на границе мономер—стенки формы контакт можно считать идеальным на протяжении всего процесса. Идеальность теплового контакта нарушается в том случае, если в процессе полимеризации за счет химической усадки происходит отрыв полимер—мономерной смеси от поверхности стекла и между ними образуется газовый слой. В результате резко ухудшается теплоотвод. И если глубина превращения еще недостаточно велика, то могут развиваться заметные перепады температуры.

При идеальном контакте при $x=x_1$ выполняются обычные условия сопряжения:

$$T|_{x=x_1-0} = T|_{x=x_1+0}, \quad (4)$$

$$\lambda_1 \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_1-0} = \lambda_2 \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_1+0}. \quad (5)$$

На границе стенки формы—внешняя среда при $x=x_2$ выполняются условия конвективного теплоотвода:

$$-\lambda_1 \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_2-0} = h [T - T_y(t)]|_{x=x_2}. \quad (6)$$

Температура внешней среды $T_y(t)$ является управляемым параметром, где h —коэффициент теплоотдачи от стекла в окружающую среду.

Будем считать, что в начальный момент времени температура мономера и стекла одинакова по всему диаметру.

$$T = T_0 \quad \text{при } t = 0, \quad 0 \leq x \leq x_2. \quad (7)$$

Система дифференциальных уравнений (1) — (2) с граничными условиями (3) — (6) и начальном значением (7) является замкнутой, если определена скорость химической реакции \dot{W} .

2. Системы кинетических уравнений радикальной полимеризации

Для классической схемы радикальной полимеризации [2] система дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентраций реагирующих веществ, будет иметь следующий вид, при этом изменение молекулярно-массовых характеристик будет рассмотрено отдельно (далее везде квадратные скобки при обозначении концентрации опускаем).

$$\frac{dI}{dt} = -fk_1 I, \quad (8)$$

$$\frac{dM}{dt} = -2k_1 M^2 - k_u M \sum_{j=0}^{\infty} R_j - k_p M \sum_{j=0}^{\infty} R_j, \quad (9)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_n Y \sum_{j=0}^{\infty} R_j, \quad (10)$$

$$\frac{d\sum R_j}{dt} = 2fk_1 + k_i' M^2 - (k_i + k_i') \left(\sum_{j=0}^{\infty} R_j \right)^2. \quad (11)$$

где I — инициатор, M — мономер, f — эффективность инициирования, $\sum R_j$ — суммарная концентрация радикалов, участвующих в росте цепи, Y — передатчик цепи, k_1 , k_1' , k_u , k_n , k_i , k_i' — константы скоростей инициирования, термического инициирования, передачи на мономер, передачи цепи на агент передачи, роста и обрыва цепи.

Система дифференциальных уравнений (8) — (10) имеет следующие начальные условия:

$$I = I_0, \quad M = M_0, \quad Y = Y_0, \quad \sum_{j=0}^{\infty} R_j = 0, \quad \text{при } t = 0,$$

Поскольку основное тепловыделение происходит за счет реакций роста полимерной цепи, то без существенной потери точности расчета представим скорость химической реакции в уравнении теплопереноса (1) в виде:

$$\dot{W} = (k_p + k_u) M \sum_{j=0}^{\infty} R_j. \quad (12)$$

3. Гель-эффект на глубоких степенях превращения при радикальной полимеризации

Вопросы, связанные с полимеризацией виниловых мономеров на глубоких степенях превращения, обобщены в монографии [3] и обзоре [4].

При моделировании различных процессов полимеризации виниловых мономеров наиболее часто используются полученные экспериментальные данные о том, что при обычно наблюдаемых скоростях инициирования и глубине превращения (30—40%) константа скорости роста цепи практически не меняется, тогда как константа обрыва уменьшается более, чем в 100 раз [5—7].

Для описания наблюдаемых скоростей реакции при наличии гель-эффекта обычно используются различные эмпирические зависимости константы скорости обрыва цепей от температуры и глубины превращения (методы оптимизации Каминского [8]) вида:

$$k_t = k_t^0 \psi(x, T), \quad (13)$$

где k_t^0 — константа скорости обрыва цепей в отсутствие гель-эффекта.

Конкретный вид функции ψ зависит от природы процесса, его характеристик. Наиболее общая методология поиска функции ψ заключается в том, чтобы по разложению ψ в ряд по α функционала по экспериментальному набору данных о скорости реакции определить численным решением значения коэффициентов разложения. Однако подобный подход отличается значительной трудоемкостью.

Предлагается более простой метод, основанный на использовании теории возмущений и позволяющий последовательно повышать точность описания экспериментальных данных. При этом для нулевого и первого приближений оказывается возможным получить конечные аналитические формулы.

С этой целью упростим уравнения (9), (10). Заметим, что при полимеризации метилметакрилата обрыв цепей осуществляется преимущественно диспропорционированием [9, 10], тогда как для стирола — рекомбинацией. Предположим для полимеризации стирола или ММА $k_t' = 0$. Кроме того, скорость термического инициирования при низких температурах из-за высокой энергии активации мала и составляет не более нескольких процентов скорости разложения инициатора. Тогда имеем:

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_u) M \sum_{j=0}^{\infty} R_j, \quad (14)$$

$$\frac{d \sum_{j=0}^{\infty} R_j}{dt} = 2fk_t I - k_t \left(\sum_{j=0}^{\infty} R_j \right)^2. \quad (15)$$

Для неизотермической радикальной полимеризации условия использования метода квазистационарных концентраций получены в работах [8—11], а для изотермической полимеризации воспользуемся классическими соотношениями [2]:

$$\frac{k_t}{k_a} \gg 1, \quad \sqrt{\frac{I_0 k_t}{k_i}} \gg 1. \quad (16)$$

Предположим, что условия квазистационарности выполняются на протяжении всего процесса. Тогда, приравняв производную в уравнении (15) нулю, получим значение квазистационарной концентрации радикалов:

$$\bar{\sum}_{j=0} R_j = \sqrt{\frac{2fk_1T}{k_t}}. \quad (17)$$

Как показано в [8—11], квазистационарная концентрация радикалов на участке возрастания скорости реакции в неизотермических условиях всегда превышает истинную, т. е. служит оценкой сверху. Поэтому для задачи управления подобное приближение приведет к более жесткому режиму, чем в действительности.

Преобразуем уравнение (14), учитывая, что $\alpha = (M - M_0)/M_0$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_p + k_u)(1 - \alpha) \bar{\sum}_{j=0} R_j. \quad (18)$$

Для исключения явной зависимости глубины превращения от времени разделим уравнение (8) на (18). Учитывая выражение (17), получим:

$$\frac{dl}{d\alpha} = -\frac{1}{(k_p + k_u)} \sqrt{\frac{k_t f k_1}{2}} \frac{\sqrt{T}}{1 - \alpha}. \quad (19)$$

Подставим в уравнение (19) выражение (13):

$$\frac{dl}{\sqrt{T}} = -\frac{1}{(k_p + k_u)} \sqrt{\frac{fk_t k_1^0}{2}} \frac{\sqrt{\Psi(\alpha, T)}}{1 - \alpha} d\alpha. \quad (20)$$

где Ψ —функция гель-эффекта.

Далее будем рассматривать изотермический процесс. Тогда уравнение (20) можно проинтегрировать—левую часть от l_0 до l , а правую—от 0 до α :

$$\sqrt{T} = \sqrt{l_0} - \frac{1}{2(k_p + k_u)} \sqrt{\frac{fk_t k_1^0}{2}} \int_0^\alpha \frac{\sqrt{\Psi(\alpha, T)}}{1 - \alpha} d\alpha. \quad (21)$$

Подставив в (12) квазистационарную концентрацию радикалов (17), с учетом (13), получим:

$$W = (k_p + k_u) \sqrt{\frac{2fk_1}{k_t}} \sqrt{T} \frac{1 - \alpha}{\sqrt{\Psi(\alpha)}} M_0. \quad (22)$$

Экстремумы скорости реакции определяются из условия $\frac{dW}{d\alpha} = 0$

$$\begin{aligned} \frac{dW}{d\alpha} = (k_p + k_u) \sqrt{\frac{2fk_1}{k_t^0}} \left[\frac{1 - \alpha}{\sqrt{\Psi(\alpha)}} \frac{d\sqrt{T}}{d\alpha} + \right. \\ \left. + \sqrt{T} \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1 - \alpha}{\sqrt{\Psi(\alpha)}} \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Учитывая значение концентрации инициатора (21), представим выражение (23) в следующем виде:

$$-\frac{1}{2(k_p + k_u)} \sqrt{\frac{fk_i k_i^0}{2I_0}} + \left[1 - \frac{1}{2(k_p + k_u)} \sqrt{\frac{fk_i k_i^0}{2I_0}} \times \right. \\ \left. \times \int_0^a \frac{\sqrt{\Psi(\alpha)}}{1-\alpha} d\alpha \right] \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1-\alpha}{\sqrt{\Psi(\alpha)}} \right) = 0. \quad (24)$$

Рассмотрим функции ψ следующего вида:

$$\Psi(\alpha) = \begin{cases} 1, & \text{при } 0 < \alpha \leq \alpha_r, \\ \frac{1}{y^2(\alpha)}, & \text{при } \alpha_r < \alpha < 1 \end{cases} \quad (25)$$

где α_r — время начала гель-эффекта. Очевидно, что из требования непрерывности функции Ψ в точке α_r следует уравнение:

$$y(\alpha_r) = 1. \quad (26)$$

Интеграл в уравнении (24) преобразуем с использованием (25) следующим образом:

$$\int_0^a \frac{\sqrt{\Psi(\alpha)}}{1-\alpha} d\alpha = \begin{cases} \ln \frac{1}{1-\alpha_r}, & \text{при } 0 < \alpha < \alpha_r, \\ \ln \frac{1}{1-\alpha_r} + J(\alpha), & \text{при } \alpha_r < \alpha < 1, \end{cases} \quad (27)$$

где введено обозначение интеграла:

$$J(\alpha) = \int_{\alpha_r}^{\alpha} \frac{d\alpha}{y(\alpha)(1-\alpha)}. \quad (28)$$

Поскольку возрастание скорости полимеризации в изотермических условиях обусловлено наступлением гель-эффекта, то глубина превращения в точке максимума скорости $\alpha_m > \alpha_r$, где α_r , α_m — глубина превращения начала гель-эффекта и максимума скорости реакции. Подставим (27) и (28) в уравнение (24), определяющее точку экстремума, и после упрощения получим:

$$-1 + \left[2(k_p + k_u) \sqrt{\frac{2I_0}{fk_i k_i^0}} - \ln \frac{1}{1-\alpha_r} - J(\alpha_m) \right] \times \\ \times \left[-y(\alpha_m) + (1 + \alpha_m) \frac{dy(\alpha_m)}{d\alpha} \right] = 0. \quad (29)$$

Можно показать, что уравнение (29) содержит малый параметр:

$$\varepsilon = \left[2(k_p + k_{11}) \sqrt{\frac{2I_0}{fk_1 k_1^0}} - \ln \frac{1}{1 - \alpha_r} \right]^{-1} \ll 1, \quad (30)$$

Тогда уравнение (29) перепишем в виде:

$$-\varepsilon + [1 - \varepsilon J(\alpha_m)] \left[-y(\alpha_m) + (1 - \alpha_m) \frac{dy(\alpha_m)}{d\alpha} \right] = 0. \quad (31)$$

Пренебрегая членом достижения концентрации радикалов стационарного значения, для значения начальной скорости реакции из (22) получим:

$$W(0) = (k_p + k_{11}) \sqrt{\frac{2fk_1 I_0}{k_1^0}} M_0. \quad (32)$$

Определим из формул (22) и (32) с учетом (21), (30) отношение максимального значения скорости реакции к начальному:

$$\frac{W(\alpha_m)}{W(0)} = \frac{1}{2(k_p + k_{11})} \sqrt{\frac{fk_1 k_1^0}{2I_0}} \varepsilon^{-1} [1 - \varepsilon J(\alpha_m)] (1 - \alpha_m) y(\alpha_m). \quad (33)$$

При обычных значениях параметров максимум скорости наблюдается при глубине превращения около 50%, тогда $\alpha_r \approx 0,5$ и можно показать из условия (16), что

$$\frac{1}{2(k_p + k_{11}) \sqrt{\frac{2I_0}{fk_1 k_1^0}} \ln \frac{1}{1 - \alpha_r}} \ll 1.$$

Поэтому уравнение (33) преобразуем к виду:

$$[1 - \varepsilon J(\alpha_m)] (1 - \alpha_m) y(\alpha_m) = w, \quad (34)$$

где

$$w = \frac{W(\alpha)}{W(0)}. \quad (35)$$

Таким образом, в самом простом случае имеем систему уравнений (26), (31) и (34) для определения параметров функции $y(\alpha)$ или связанных с ней функции $\Psi(\alpha)$. Наиболее точно этой системе будет отвечать трехпараметрическая функция:

$$y(\alpha) = y(a, b, c, \alpha). \quad (36)$$

Начальная скорость полимеризации $W(0)$, максимальная скорость полимеризации $W(\alpha_m)$ и соответствующая глубина превращения α_m , а также начало гель-эффекта α_r должны быть определены экспериментально.

Для решения уравнений (26), (31), (34) воспользуемся методами теории возмущений [14, 15], поскольку в системе существует малый параметр.

Разложим коэффициенты a, b, c в ряд по ϵ :

$$\begin{aligned} a &= a_0 + \epsilon a_1 + \dots, \\ b &= b_0 + \epsilon b_1 + \dots, \\ c &= c_0 + \epsilon c_1 + \dots, \end{aligned} \quad (37)$$

Тогда разложение функции (36) будет иметь вид:

$$y(a, b, c; z) = y_0 + \epsilon y_1 + \dots, \quad (38)$$

где введены обозначения:

$$y_0(z) = y(a_0, b_0, c_0; z), \quad (39)$$

$$\begin{aligned} y_1(z) &= \frac{\partial y(a_0, b_0, c_0; z)}{\partial a} a_1 + \frac{\partial y(a_0, b_0, c_0; z)}{\partial b} b_1 + \\ &+ \frac{\partial y(a_0, b_0, c_0; z)}{\partial c} c_1. \end{aligned} \quad (40)$$

Используя (38) — (40), разложим в ряд по ϵ интеграл (38')

$$J(z) = J_0(z) + \epsilon J_1(z) + \dots, \quad (41)$$

где

$$J_0(z) = \int_{z_1}^z \frac{dz}{(1-z)y_0(z)}, \quad (42)$$

$$J_1(z) = \int_{z_1}^z \frac{y_1(z) dz}{y_0^2(z)(1-z)}. \quad (43)$$

Подставим разложение функции y (38) в уравнение (26) и ограничимся членами первого порядка по малому параметру ϵ :

$$y_0(z_1) + \epsilon y_1(z_1) = 1. \quad (44)$$

Сделаем соответствующие подстановки в уравнение (31):

$$\begin{aligned} -\epsilon &= \left[-y_0(z_m) + (1-z_m) \frac{dy_0(z_m)}{dz} \right] - \epsilon J_0(z_m) \left[-y_0(z_m) + \right. \\ &+ \left. (1-z_m) \frac{dy_0(z_m)}{dz} \right] + \epsilon \left[-y_1(z_m) + (1-z_m) \frac{dy_1(z_m)}{dz} \right] = 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Аналогичным образом преобразуем (34):

$$(1-z_m) y_0(z_m) + \epsilon \left[-J_0(z_m) (1-z_m) y_0(z_m) + (1-z_m) y_1(z_m) \right] = \alpha. \quad (46)$$

Из системы уравнений (44) — (46), ограничиваясь членами, не содержащими ϵ , получим в нулевой приближении уравнения, определяющие a_0, b_0, c_0 :

$$y_0(z_r) = 1, \\ -y_0(z_m) + (1 - z_m) \frac{dy_0(z_m)}{dz} = 1, \quad (47)$$

$$y_0(z_m)(1 - z_m) = w.$$

Используя (47) из уравнений (44) — (46), можно получить в первом приближении:

$$y_1(z_r) = 0, \\ -1 - y_1(z_m) + (1 - z_m) \frac{dy_1(z_m)}{dz} = 0, \quad (48)$$

$$y_1(z_m) = \frac{w f_0(z_m)}{1 - z_m},$$

Подобный метод позволяет получить поправки и более высокого порядка приближения. Однако необходимо помнить, что целесообразность этих приближений ограничена ошибкой эксперимента и исходных допущений.

Выберем функцию (25), (36) полиномиального вида:

$$y(z) = a + bz + cz^2, \quad (49)$$

тогда

$$y_0(z) = a_0 + b_0z + c_0z^2,$$

$$y_1(z) = a_1 + b_1z + c_1z^2.$$

Подставим (49) в (41) и вычислим интеграл:

$$J_0(z) = \int_{z_r}^z \frac{dz}{(1-z)(a_0 + b_0z + c_0z^2)} = (a_0 + b_0 + c_0)^{-1} \times \\ \times \left\{ \ln \left| \frac{1-z_r}{1-z} \sqrt{\frac{a_0 + b_0z + c_0z^2}{a_0 + b_0z_r + c_0z_r^2}} \right| + \frac{b_0 - 2c_0}{2} \tilde{J}(z) \right\}, \quad (50)$$

где $\tilde{J}(z)$ — табличный интеграл [14]:

$$\tilde{J}_0(z) = \int \frac{dz}{a_0 + b_0z + c_0z^2} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{4a_0c_0 - b_0^2}} \operatorname{arctg} \frac{2c_0z + b_0}{\sqrt{4a_0c_0 - b_0^2}}, \\ \frac{1}{\sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}} \ln \left| \frac{2c_0z + b_0 - \sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}}{2c_0z + b_0 + \sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}} \right|, \end{cases}$$

$$4a_0c_0 > b_0^2.$$

$$\frac{1}{\sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}} \ln \left| \frac{2c_0z + b_0 - \sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}}{2c_0z + b_0 + \sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}} \right|,$$

$$4a_0c_0 < b_0^2.$$

После подстановки (49) в систему уравнений для нулевого приближения (47) получим линейные уравнения, определяющие коэффициенты a_0 , b_0 , c_0 :

$$\begin{aligned} b_0 + 2c_0 a_m &= \frac{\omega}{(1 - a_m)^2}, \\ a_0 + b_0 a_r + c_0 a_r^2 &= 1, \\ a_0 + b_0 a_m + c_0 a_m^2 &= \frac{\omega'}{1 - a_m}, \end{aligned}$$

которые имеют следующее решение:

$$\begin{aligned} a_0 &= (a_m - a_r)^{-2} \left[\frac{\omega a_r}{(1 - a_m)^2} (3a_m^2 + a_r - 2a_m a_r - 2a_m) + a_m^2 \right], \\ b_0 &= (a_m - a_r)^{-2} \left[\frac{\omega a_r}{(1 - a_m)^2} (2a_m - 3a_m^2 + a_r^2) - 2a_m \right], \\ c_0 &= (a_m - a_r)^{-2} \left[1 - \frac{\omega}{(1 - a_m)^2} (1 - 2a_m + a_r) \right]. \end{aligned} \quad (51)$$

Аналогично получим поправки первого приближения:

$$\begin{aligned} b_1 + 2a_m c_1 &= (1 - a_m)^{-1} \left[1 + \frac{\omega J_0(a_m)}{1 - a_m} \right], \\ a_1 + b_1 a_r + c_1 a_r^2 &= 0, \\ a_1 + b_1 a_m + c_1 a_m^2 &= \frac{\omega' J_0 a_m}{1 - a_m}, \\ a_1 &= (a_m - a_r)^{-2} [a_m a_r (a_m - a_r) (1 - a_m)^{-1} - \\ &- \omega J_0(a_m) a_r (1 - a_m)^{-2} (3a_m^2 + a_r - 2a_m a_r - 2a_m)], \\ b_1 &= (a_m - a_r)^{-2} [-(a_m^2 - a_r^2) (1 - a_m)^{-1} + \\ &+ \omega J_0(a_m) (1 - a_m)^{-2} (2a_m - 3a_m^2 + a_r^2)], \\ c_1 &= (a_m - a_r)^{-2} [(a_m - a_r) (1 - a_m)^{-1} - \\ &- \omega J_0(a_m) (1 - a_m)^{-2} (1 - 2a_m + a_r)]. \end{aligned} \quad (52)$$

В самом общем случае при неизотермической полимеризации коэффициенты a , b , c зависят от температуры. Заметим, что по достижении некоторой температуры T_0 гель-эффект вырождается, т. к. вязкость системы снижается настолько, что перестает влиять на величину скорости обрыва макрорадикалов. Представим разложение коэффициентов, описывающих гель-эффект, в ряд Тейлора по температуре:

$$\begin{aligned}
 a &= 1 + a^{(1)}(T_0 - T) + a^{(2)}(T_0 - T)^2 + \dots, \\
 b &= b^{(1)}(T_0 - T) + b^{(2)}(T_0 - T)^2 + \dots, \\
 c &= c^{(1)}(T_0 - T) + c^{(2)}(T_0 - T)^2 + \dots.
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

где коэффициенты разложений могут быть определены по серии экспериментальных данных по изотермической полимеризации при разных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович И. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Маквиладзе Г. М. — Математическая теория горения и взрыва. М., 1980, с. 123.
2. Вигдисарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 8.
3. Гладышев Г. П., Полов В. А. — Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., Наука, 1974, с. 35.
4. Гладышев Г. П. — ВМС, 1976, т. А18, с. 2387.
5. Matheson M. S., Auer E. E., Bevilacqua E. B., Nart E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1700.
6. Matheson M. S., Auer E. E., Bevilacqua E. B., Nart E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5395.
7. Matheson M. S., Auer E. E., Bevilacqua E. B., Nart E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 497.
8. Брук Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. — ДАН СССР, 1984, т. 278, № 1, с. 134.
9. Weldemar O. — Chem. Lab. and Reiter, 1970, v. 21, p. 481.
10. Berger S., Megeoff C. — Macromol. Chem., 1975, v. 176, p. 2003.
11. Дюгтяч С. П., Гельман Е. А., Курян А. А., Еникодолин Н. С. — ДАН СССР, 1981, т. 263, с. 2.
12. Гельман Е. А., Курян А. А., Дюгтяч С. П., Вольперт Л. И. — ДАН СССР, 1981, т. 260, с. 1290.
13. Лебедева М. И., Дюгтяч С. П. — О применимости метода квазистационарных концентраций в теории распространения фронта полимеризации. Препринт, Черноголовка.
14. Soh S. K., Sundberg D. C. — J. Polymer Sci., Chem. Ed., 1982, v. 20, № 5, p. 1299.
15. Fujita H., Kishimoto A. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 2, p. 393.
16. Найфа А. Х. — Методы возмущений. М., Мир, 1976, с. 32.
17. Двайт Г. Б. — Таблицы интегралов и другие математические формулы. М., Наука, Главная ред. физ.-мат. литературы, 1973, с. 32.
18. Самарский А. А. — Теория разностных схем. М., Наука, Главная ред. физ.-мат. литературы, 1980, с. 131.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

II О МЕТОДЕ ВЫБОРА ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ

А. Р. ХАЧАТРЯН, Д. С. ДАВТЯН, Н. Ф. СУРКОВ, А. О. ТОНОЯН,
Е. А. ГЕЛЬМАН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван
Институт химической физики РАН, Черноголовка
Ногинский научный центр

Поступило 20 VI 1992

В предыдущей работе [1] была осуществлена общая постановка тепловой задачи получения толстостенных термопластов с учетом уравнения теплопроводности, позволяющего определить распределение температуры в полимеризующейся среде и по толщине стенок оправки, и системы кинетических уравнений. Необходимо отметить, что для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров при теоретическом описании кинетики полимеризации наиболее сложным является описание зависимости константы скорости обрыва цепей (K_t) от глубины превращения (гель-эффект). Учет всех факторов, влияющих на гель-эффект (гидродинамическая толщина цепей, вращательная подвижность сегментов макромолекул, плотность упаковки цепей и ряда других), приводит к существенному осложнению задачи по нахождению оптимальных условий полимеризации. Поэтому нами был применен простой макрокинетический подход определения параметров гель-эффекта, основанный лишь на экспериментальных данных по кинетике полимеризации (начало гель-эффекта, максимальная скорость и др.). Необходимо также отметить, что предложенный способ может быть использован не только при блочной полимеризации, но и при полимеризации в суспензии. В данной работе с использованием результатов [1] определены оптимальные тепловые режимы, исключающие перепады температуры и конверсии при полимеризации в больших объемах.

Для численного решения задачи, сформулированной в [1], использовали значения теплофизических и кинетических параметров [2—5].

Изменение теплоемкости и плотности реагирующей смеси в ходе полимеризации составляет несколько процентов, что практически не влияет на точность вычисления температурно-конверсионных полей. Поэтому при решении тепловой задачи этим изменением можно пренебречь. Однако подобное допущение неприменимо при вычислении

остаточных напряжений, когда изменения теплоемкости и плотности реагирующей смеси обязательно должны быть учтены.

Учитывая, что теплоотдача от поверхности стенок формы в окружающую среду в отсутствие кипения мономера достаточно велика, коэффициент теплоотдачи $k \rightarrow \infty$. В этом случае граничное условие конвективного теплоотвода на границе стенки формы—внешняя среда становится условием 1-го рода и

$$T|_{x=x_0} = T_v(t). \quad (1)$$

В связи с недостаточностью экспериментальных данных и противоречивостью литературных о константах скоростей инициирования и коэффициентах эффективности инициирования (особенно при полимеризации в блоке) для различных инициаторов ограничимся примером, когда инициатором является дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК).

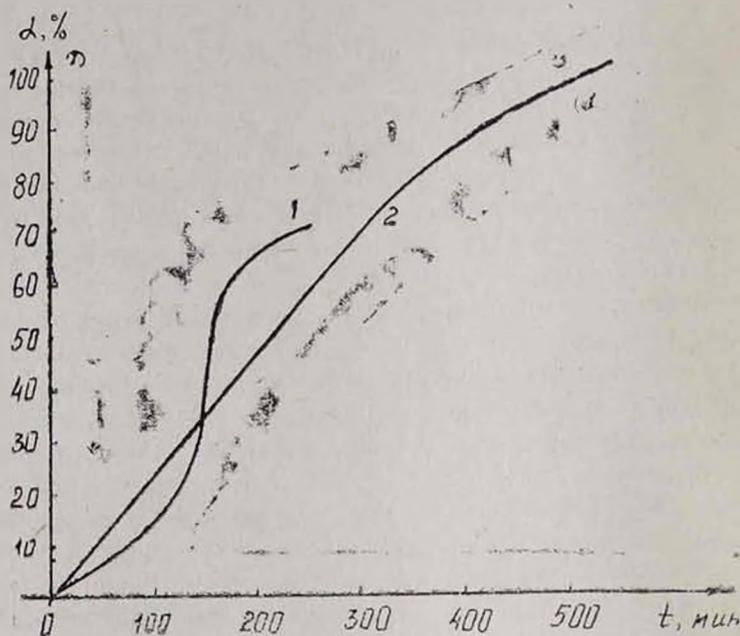


Рис. 1. Кинетика полимеризации метилметакрилата (кр. 1) и стирола (кр. 2). Начальные условия полимеризации: концентрации метилметакрилата и стирола 8,3–8,6 моль/л, переносчика цепи 10^{-3} – $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно, температура 50°.

С целью определения параметров гелевого эффекта методом изотермической калориметрии была получена серия кинетических кривых полимеризации стирола и метилметакрилата под действием ЦПК. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата (кр. 1) и стирола (кр. 2) приведены на рис. 1. Параметры гелевого эффекта рассчитаны на основе указанных экспериментов.

Описание гель-эффекта с помощью квадратичного полинома [1] является удовлетворительным на участке возрастания скорости реакции и правильно отражает положение экстремумов (рис. 2а). Однако в области больших глубин превращения теоретическая скорость реакции оказывается завышенной, что, по-видимому, связано с уменьшением константы скорости роста цепи при глубоких конверсиях. Как будет показано ниже, главной задачей является недопущение теплового взрыва, для исследования которого важен лишь участок до максимума скорости реакции (рис. 2а).

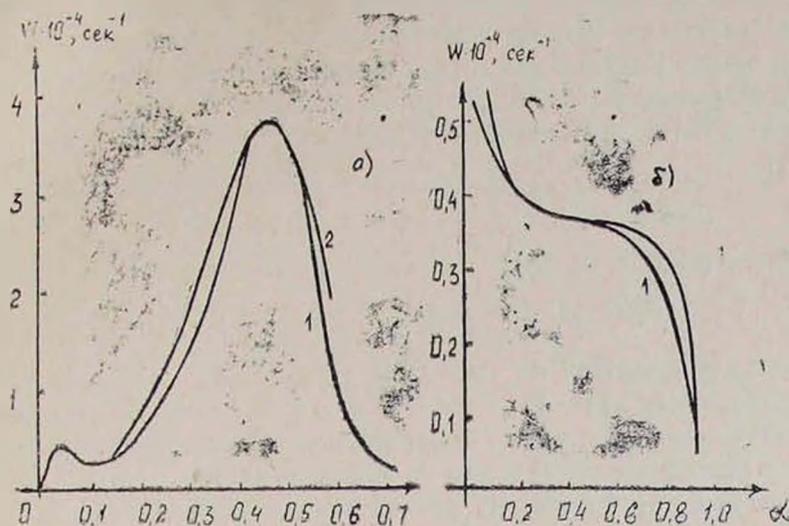


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации w от глубины превращения α (а, б): 1 — экспериментальная; 2 — теоретическая (с использованием квадратичного полинома).

Ввиду того, что на заключительной стадии полимеризации предлагается «принцип дожигания», расхождение экспериментального и теоретического значений скорости реакции при глубоких конверсиях не приведет к принципиально новым результатам.

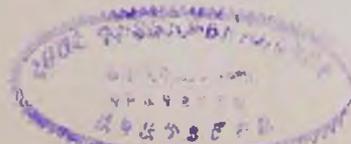
Слабо выраженный гель-эффект в случае стирола приводит к тому, что на некотором участке скорость остается практически постоянной и явно выраженный экстремум отсутствует (рис. 2б).

Описание метода выбора тепловых режимов оптимального управления

1. *Определение критериев управления.* Назовем допустимым управлением температуру на границе $T_g(t)$, если решение $T(x, t)$ удовлетворяет ограничениям

$$1) m(t) = \max_x T(x, t) \leq T_{\max}, \quad (2)$$

$$2) h(t) = \max_x M(x, t) - \min_x M(x, t) \leq \gamma, \quad (3)$$



Временем окончания процесса t_k считаем

$$M(x, t_k) \simeq \varepsilon.$$

Здесь константы T_{\max} , γ , ε — заданные величины. Требуется в классе допустимых управлений найти $T_y(t)$, при котором t_k является минимальным.

Критерий, который соблюдается при поиске управления, состоит в том, что в каждый момент времени на границах должна быть максимальная допустимая температура, т. е. если ее увеличить на любом отрезке времени, то через некоторое время одно из ограничений (2) — (3) будет нарушено. Очевидно, выполнение ограничений (2) — (3) обеспечивает выбор наиболее быстрого завершения процесса.

2. *Вычислительный алгоритм поиска управления.* Имея в виду ограничения (2) и (3), отметим на плоскости (m, t) «опасную зону» (рис. 3б):

$$\Gamma_1 = \{(m, t): T_{\max} - \varepsilon_1 \leq m \leq T_{\max}; t > 0\},$$

на плоскости (h, t) (рис. 3а):

$$\Gamma_2 = \{(h, t): \gamma - \varepsilon_2 \leq h \leq \gamma, t > 0\}.$$

Когда система находится вне этих зон (т. е. $h \notin \Gamma_2$, $m \notin \Gamma_1$), то согласно требованиям (2) — (3) $T_y(t) = T_{\max}$. Но когда система находится внутри одной из зон, то $T_y(t)$ должно падать пропорционально скорости приближения к верхним границам этих зон.

Желательно, чтобы система не находилась одновременно в Γ_1 и Γ_2 . Тогда, если она находится, например, в Γ_1 , то при поиске $T_y(t)$ учитывается лишь ограничение (2), а за функцией $h(t)$ следим пассивно.

Описывая алгоритм, мы будем полагать, что система не находится одновременно в Γ_1 и Γ_2 . Функция управления $T_y(t)$ зависит от многих свободных параметров, подбирая которые, мы в конце концов добиваемся выполнения этого условия.

3. *Основные этапы процесса управления.* Данные по управлению процессом полимеризации приведены на рис. 3.

I этап. Система находится вне Γ_1 и Γ_2 , поэтому согласно требованиям (2) — (3) $T_y(t) = T_{\max}$. Конец этого этапа (t_1) означает, что либо система входит в Γ_2 (t_1 — начало второго этапа), либо сразу в Γ_1 , ($t_1 = t_2$ — начало III этапа), минуя этап II.

II этап. $h(t) \in [\gamma - \varepsilon_2, \gamma]$; т. е. система находится в Γ_2 .

$$T_y(t) = T_y(t_1) - S_1 |h(t) - h(t_1)|, \quad S_1 > 0,$$

Параметр S_1 подбирается методом „пристрелки“ так, что $h(t)$ сначала растет, потом падает, не доходя до γ , начиная с момента t_1 . Если в точке t_2 система не находится в полосе Γ_2 , то

$$T_y(t) = T_y(t_2) - S_2 [h(t) - h(t_2)], \quad S_2 > 0$$

III этап. $t > t_2$. Контролируемый параметр m находится внутри Γ_1 . Следим за $h(t)$ пассивно

$$T_y(t) = T_y(t_2) - S_3[T(0, t) - T(0, t_2)]$$

до точки поворота $m(t)$ вниз (точка t_3). Здесь можно вместо $T(0, t)$ брать $m(t)$. Далее при $t > t_3$ $T_y(t) \equiv T_y(t_3)$ до момента (t_4), при котором $T(0, t_3) = T(0, t_4)$.

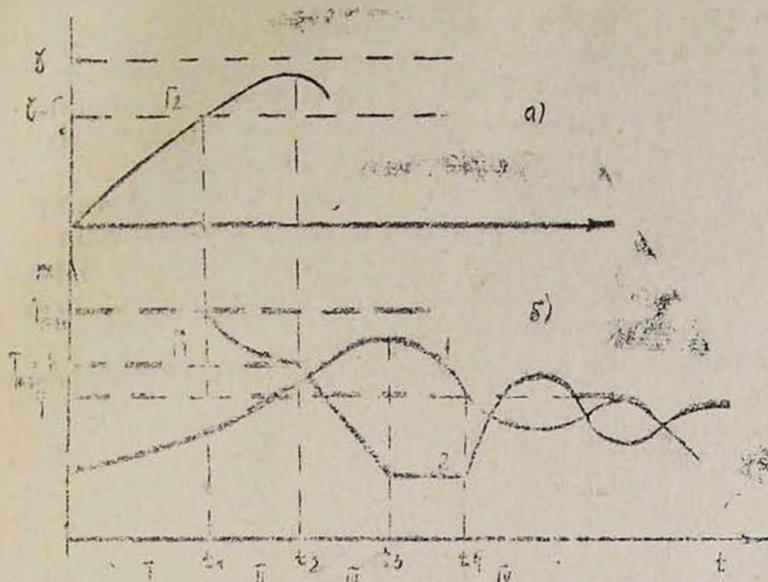


Рис. 3. Изменение критериальных функций h (а), m (б, кр. 1) и температуры управления (б, кр. 2) от времени.

IV этап. Это наиболее тяжелый для управления период, поскольку начинается геле-эффект, из-за которого вторичное вхождение системы в зону Γ_1 может привести к тепловому взрыву. Температура управления в этом случае:

$$T_y(t) = T_y(t_3) - S_4(t) \frac{dT(0, t)}{dt}, \quad S_4 > 0, \quad (4)$$

где S_4 является кусочно постоянной функцией, зависящей от функции $dM(0, t)/dt$, которая резко возрастает в зоне геле-эффекта.

При подборе функции S_4 преследуется цель — избежать теплового взрыва, т. е. $\frac{dT(0, t)}{dt} < 0$, и S_4 подбирается согласно требованиям (2), (3).

Для организации вычислительного процесса приведем условия (4) к более удобному виду:

$$T_y(t) = T_y(t_3) - S_4(t) \frac{T(0, t) - T(0, t - \tau)}{\tau}$$

При этом

$$S_i(t) = \begin{cases} \bar{c}, & \text{если } T(0, t) - T(0, t - \tau) > 0 \\ \frac{\bar{c}}{10}, & \text{если } T(0, t) - T(0, t - \tau) < 0. \end{cases}$$

где константа \bar{c} подбирается опытным путем.

На 4-м этапе оба ограничения (2) и (3) вступают в противоречие в том смысле, что забота о выполнении 1-го ограничения приводит к замораживанию процесса на границе, в то время как в центре процесс идет интенсивно. Всякая попытка ускорить процесс на границе, чтобы уравнивать скорости полимеризации на границе и в центре с целью выполнить ограничение (3), приводит к тепловому взрыву.

Из проведенного анализа следует, что с одной управляющей функцией не всегда можно решить задачу с двумя ограничениями. Выход из положения лежит в подборе T_0 и максимальной температуры на границе T_{\max} . Эти параметры должны быть достаточно малыми, что приводит к увеличению времени процесса.

При заданных параметрах T_{\max} и γ , T_0 экспериментально находим ϵ_1 и ϵ_2 .

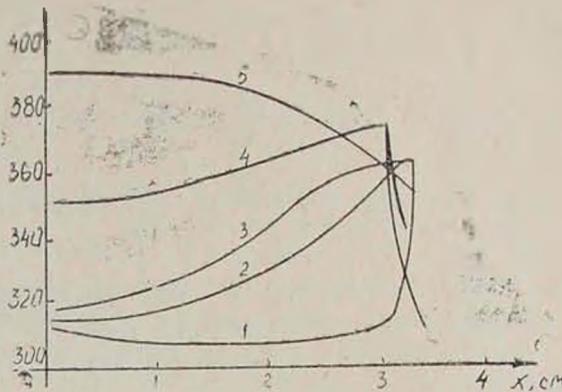


Рис. 4. Распределения температуры по толщине слоя ($x_1=3$, $x_2=3.25$), $\epsilon_2=10^{-4}$. Время, ч: 1—6; 2—11; 3—13; 4—22; 5—39.

На рис. 4 показано характерное поведение решения, когда ϵ_2 является малой величиной и тепловой взрыв развивается на правом конце: на рис. 5—вид решения, когда ϵ_1 является малой величиной и тепловой взрыв начинается в центре образца.

На рис. 6 показан режим, при котором тепловой взрыв не допущен. Однако долгое время температура при $x=0$ остается много выше, чем при $x=x_1$, и поэтому ограничение (3) не выполнено.

4. *Регулирование в области низких температур.* Опишем методику и вычислительный эксперимент в случае низкой начальной и граничной температуры. В этом случае разогрев в центре происходит

практически за счет химического источника. Поэтому 1-й этап и 2-й практически отсутствуют. Это значит, что при поиске $T_y(t)$ учитывается лишь ограничение (2) и γ заранее не задается. Функция управления зависит лишь от температуры в центре. Этот факт благоприятен для технологии, поскольку позволяет осуществлять управление с обратной связью, следя за температурой в центре. Важно отметить, что, как показывает счет, в указанной области параметров T_0 и T_{\max} тепловой взрыв исключен.

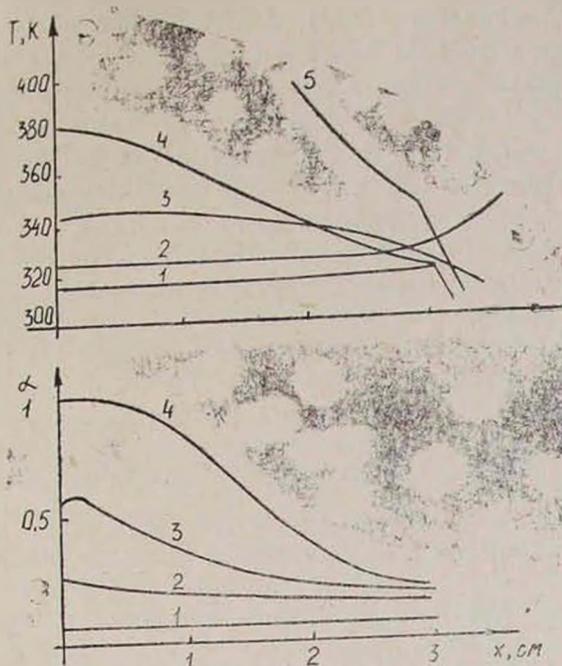


Рис. 5. Распределения температуры (а) и глубины превращения (б) по толщине слоя, $\epsilon_4=1$. Время, ч: 1—5; 2—9; 3—16; 4—23; 5—29.

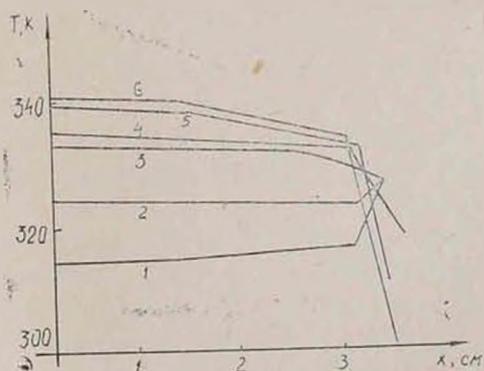


Рис. 6. Распределения температуры по толщине слоя ($x_1=3$, $x_2=3,25$) при $T_0=300$ К, $T_{\max}=323$ К. Время, ч: 1—5; 2—9; 3—16; 4—23; 5—29.

В результате многочисленных вычислительных экспериментов, сделанных с помощью описанной методики, выражающей по существу ки-

бернетический подход в управлении, получена простая взаимосвязь между температурой на границе и в центре, при которой ограничения (2) — (3) выполняются в некотором диапазоне параметров T_{\max} и T_{\min} .

$$T_y(t) = \begin{cases} \varphi(t) = T_{\max} - [T(0, t) - T_{\min}] & \text{когда } \varphi(t) > T_{\min} \\ T_{\min}, & \text{если } \varphi(t) < T_{\min} \end{cases} \quad (5)$$

Полученная линейная зависимость $T_y(t)$ от $T(0, t)$ позволяет существенно упростить управление сложных процессов полимеризации с нелинейным источником тепла, используя тепловую аналогию простого принципа рычага. Последнее означает, что процесс управления практически сводится к повышению (понижению или их чередованию) температуры из поверхности реакционного объема на величину, равную разности температур по сравнению с центральной частью образца. Следует отметить, что полученная линейная зависимость $T_y(t)$ от $T(0, T)$ позволяет использовать простые методы для практической реализации процессов управления с целью получения крупногабаритных изделий из полимерных материалов и регулирования их физико-механических свойств.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян А. Ф., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П. — Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с. 3.
2. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, с. 8.
3. Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. — ВМС, 1974, А16, с. 616.
4. Тоноян А. О., Лейкин А. Д., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. — ВМС, 1974, А16, с. 1847.
5. Кударина Н. М., Тоноян А. О., Алексанян Г. Г., Прут Э. В., Давтян С. П., Жаров А. А., Ениколоян Н. С. — ВМС, А16, с. 1005.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

III. О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. Р. ХАЧАТРЯН, Д. С. ДАВТЯН, Н. Ф. СУРКОВ, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван
Институт химической физики РАН, Черноголовка
Ногинский научный центр

Поступило 20 VI 1992

В данной работе рассмотрены результаты численного анализа процесса получения толстостенных термопластов при управлении граничной температурой по основному закону управления, полученные в предыдущих работах [1, 2].

В зависимости от начальной концентрации инициатора, размеров реакционного объема и условий теплоотвода при постоянном значении температуры на внешней границе стенок оправки процесс полимеризации может протекать в двух разных режимах: высокотемпературном, т. е. сопровождающемся тепловым взрывом, когда абсолютные разогревы более чем в несколько раз превышают характеристическое значение $(\Delta T)_c = RT_0^2/E_{эфф}$, и низкотемпературном — изотермическом или близкими к нему, когда разогревы меньше характеристического. При начальном значении температуры $T_0 = 300\text{K}$ и эффективной энергии активации $E_{эфф} = 85 \cdot 10^3 \text{ кДж/моль}$ характеристический разогрев составляет от 9 до 6°.

Типичные распределения температуры и глубины превращения для полимеризации с тепловым взрывом были представлены в предыдущей работе [2]. Здесь необходимо отметить, что развитие теплового взрыва сопровождается некоторым индукционным периодом, величина которого растет по мере приближения к границам области теплофизических и кинетических параметров, определяющим тепловой взрыв. При этом, вследствие расходования мономера за время индукционного периода, область критических переходов несколько расширяется, а тепловой взрыв становится менее выраженным.

Очевидно, полное время полимеризации, протекающей со взрывом, является минимальным при заданных концентрациях и начальной температуре. В данном случае цель управления — за счет увеличения продолжительности процесса минимизировать температурные и конверсионные перепады по толщине пластины.

Важной характеристикой процесса является время тепловой релаксации:

$$\tau_t = \frac{l^2}{\chi}$$

где l — толщина слоя. При $l = 5$ см и коэффициенте температуропроводности $\chi = 10^{-3} - 10^{-4}$ см²/с характеристическое время тепловой релаксации имеет величину $\tau_t \sim 7 - 70$ ч. Это меньше времени индукционного периода в области вырождения теплового взрыва, но больше или того же порядка времени развития собственного теплового разогрева, которое тем меньше, чем ярче выражен тепловой взрыв.

Таким образом, получаем важное заключение, что относительно высокоскоростные (порядка нескольких времен тепловой релаксации) процессы являются неуправляемыми и слабо зависят от граничной температуры. Это означает, что оптимизацию с помощью управления температурой охладителя имеет смысл применять лишь к процессам, протекающим в отсутствие управления с сильным вырождением теплового взрыва; либо вообще близким к изотермическим. Следовательно, величина $T_c(t)$, помимо времени процесса, ограничена снизу значениями, характерными для сильно вырожденных тепловых взрывов (не более нескольких характеристических разогревов), когда время развития собственно теплового разогрева превышает время тепловой релаксации.

Чтобы выявить закономерности управляющего воздействия, проведем сравнение низкотемпературного режима полимеризации пластины при постоянной граничной температуре и при наличии управления температурой, когда исходные значения теплофизических и кинетических параметров одинаковы. Распределение температуры и глубины превращения по толщине реагирующего слоя и оболочки оправки для управляемого процесса полимеризации приведены на рис. 1. Как видно, основной температурный перепад (около 85%) приходится на оболочку оправки, перепад же по полимерному слою не превышает 1° с максимальным значением градиента температуры $\max_{0 < x < r_1} \frac{dT}{dx} < 0.5$ град/см.

Максимальные перепады температуры по полимеризующемуся слою достигаются при глубине превращения $\alpha \sim 50\%$ как для управляемого процесса, так и для низкотемпературного с малыми разогревами (рис. 2). По мере роста глубины превращения значение перепада температуры падает. Такое поведение температурного распределения для данных режимов должно благоприятно сказаться на уровне остаточных напряжений, т. к. релаксационный спектр при $\alpha = 50\%$ в области больших времен выражен слабо (подвижность системы еще велика) и температурные напряжения успевают релаксировать. К моменту же застеклования системы температурные градиенты уменьшаются в несколько раз. Малые перепады температуры при низкой глубине превращения уменьшают опасность возникновения естественной конвек-

ции, а наполовину заполимеризованная система уже обладает достаточной вязкостью при данных температурах, чтобы увеличение перепада не вызвало естественной конвекции. Пространственная неоднородность по глубине превращения может привести к расслоению системы и, в конечном счете, к возникновению естественной конвекции. Это явление представляет особую опасность при малых глубинах превращения, когда система представляет собой маловязкий раствор полимера в мономере. Сравнимые процессы отличаются тем, что полимеризация интенсивнее идет в центральных слоях, имеющих повышенную температуру. При этом максимум неоднородности по глубине превращения достигается при глубине превращения $\alpha = 65\%$ (рис. 26), когда система представляет собой сильно набухший полимер и практически является нетекучей.

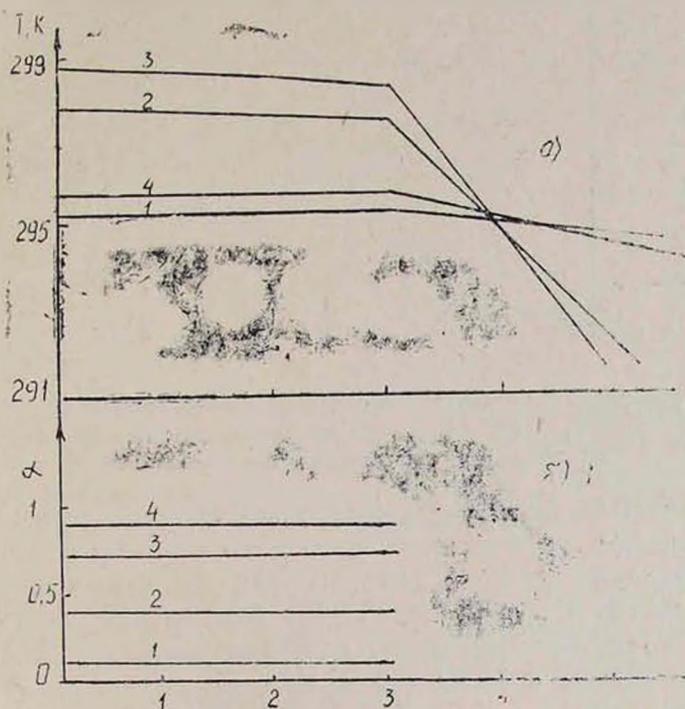


Рис. 1. Распределение температуры (а) и глубины превращения (б) для управляемого процесса при $T_0 = 290$ К; $I_0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л: 1 — 102 ч; 2 — 131 ч; 3 — 144 ч; 4 — 166 ч.

Обратим внимание, что пространственная неоднородность по глубине превращения и нагрев центральных слоев обладают противоположными эффектами на плотность смеси: за счет химической усадки плотность растет, а при нагревании — убывает. По-видимому, требует дальнейшего исследования возможность использования взаимной компенсации этих эффектов с целью устранения конвективных явлений при небольших глубинах превращения. Предложенный способ управления подобной возможностью не обладает.

Рассмотрим подробнее особенности управления температурой во времени.

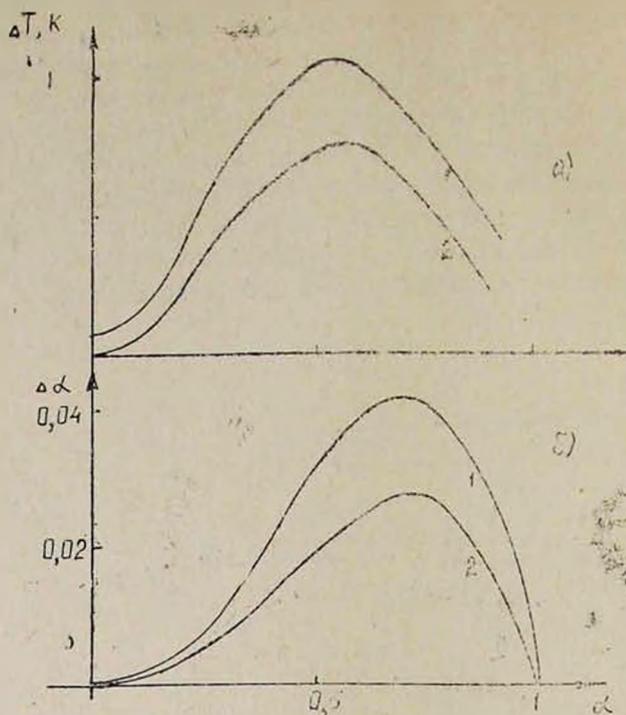


Рис. 2. Зависимость абсолютных перепадов температуры (а) и глубины превращения (б) от глубины превращения в центре: 1 — управляемый процесс; 2 — низкотемпературный процесс.

Задаваемый алгоритм управления позволяет сразу установить значение температуры теплоносителя на несколько градусов выше, чем для неуправляемого процесса (рис. 4а). Система прогревается за времена, близкие $t = 3\tau$, при этом управляемая температура медленно снижается. Далее устанавливается некоторое значение температурного перепада, которое остается практически неизменным за время почти в два раза большее, чем время прогрева. Вслед за резким повышением температуры из-за гель-эффекта начинается понижение управляемой температуры (рис. 3а, кр. 1, 2). При этом, поскольку скорость возрастания температуры меньше характеристического времени теплоотвода, то избыток тепла частично отводится. Отметим, что хотя максимальная температура для управляемого процесса на 2° больше, чем для неуправляемого, значение перепада температур возросло всего на $0,2^\circ$.

Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 3а) показывает, что средняя температура процесса при наличии управления повышается на несколько градусов. За счет этого средняя скорость полимеризации возрастает и время процесса уменьшается в 1,5 раза.

Возникает вопрос, нельзя ли установить такие значения параметров в алгоритме управления температурой, чтобы поднять начальные значения температуры теплоносителя и тем самым сохранить величину плато (рис. 3а, кр. 1), а следовательно, и полное время процесса.

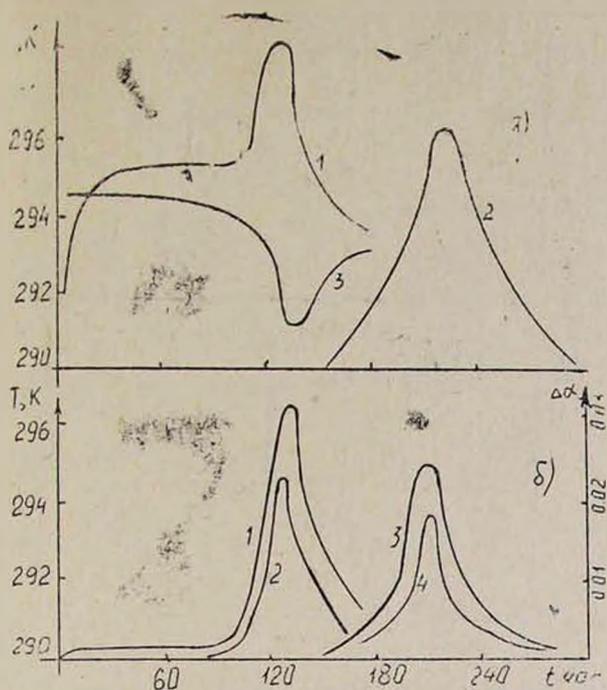


Рис. 3. а) Значения максимальной температуры в центре пластины: 1 — с управлением; 2 — без управления; 3 — управляемой температуры; б) Значения перепадов температуры; 1 — с управлением; 2 — без управления; значения глубины превращения; 3 — с управлением; 4 — без управления.

Следует считаться с тем, что повышение температуры приведет к сокращению плато, но скорость возрастания температуры из-за гелевого эффекта тоже возрастет, и существует опасность перехода в неуправляемое состояние, которое рассмотрено выше.

Можно, однако, потребовать более резкого снижения управляемой температуры, не ожидая окончания прогрева пластины. В этом случае возникает другая опасность. Поскольку пограничные со стеклом слои прогреты сильнее, увеличится неоднородность по глубине превращения, а это в свою очередь может вызвать конвективные потоки, г. к. глубина превращения и, следовательно, вязкость системы еще относительно невелики.

Из всего изложенного следует, что значения критериев, заложенных в алгоритм, должны тщательно согласовываться на основе экспериментальных данных для каждого конкретного вида системы, ее теплофизических и кинетических данных.

Рассмотрим влияние уменьшения концентрации инициатора с целью повысить среднюю температуру процесса и сократить его длительность. На этот раз проведем сравнение с процессом в отсутствие управления, но с близким значением средней температуры.

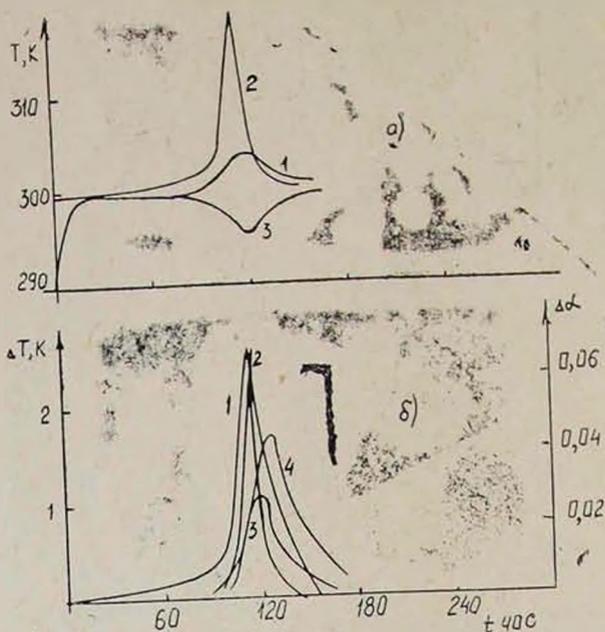


Рис. 4. а) Значения максимальной температуры в центре пластины: 1 — с управлением, 2 — без управления и управляемой температуры (3); при $I_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ моль л; б) значения перепадов температуры: 1 — с управлением; 2 — без управления, значения глубины превращения: 3 — с управлением; 4 — без управления.

Начальное значение управляемой температуры увеличилось тоже вдвое (рис. 4а. кр. 3). Однако при наложенных ограничениях на максимальное значение перепада температуры полное время процесса изменяется незначительно по сравнению с управляемым процессом на рис. 1 с вдвое большим значением концентрации инициатора.

Это означает, что существуют оптимальные значения взаимосвязанных величин (концентрации инициатора и управляемой температуры), обеспечивающих максимальную длительность процесса.

Полимеризация в отсутствие управления имеет длительный индукционный период, за которым следует резкое возрастание температуры на 20° (рис. 4а, кр. 2) — в два раза больше характеристического разогрева, т. е. данный процесс находится на границе области теплового взрыва. Следовательно, его длительность близка к минимальному значению.

Пограничный характер полимеризации без управления сказывается и на том, что увеличиваются абсолютные значения перепадов тем-

пературы (рис. 4б, кр. 2) и глубины превращения (рис. 4б, кр. 4). При этом максимальные значения как перепада температуры (рис. 6а, кр. 2), так и перепада глубины превращения (рис. 6б, кр. 2) смещаются в сторону больших глубин превращения. Поскольку при большой глубине превращения проявляется длиннопериодическая часть релаксационного спектра, то естественно ожидать, что в отсутствие управления уровень остаточных напряжений будет выше.

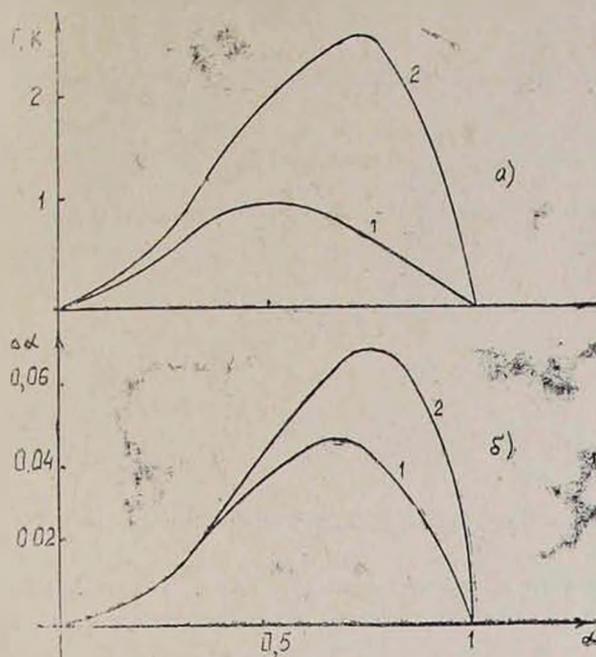


Рис. 5. Значения перепада температуры (а) и перепада глубины превращения (б) от глубины пр. в. ащения: 1 — с управлением, 2 — без управления.

Еще раз подчеркнем, что в данном случае управление температурой позволяет уменьшить оптимизируемые параметры. Однако, как следует из предыдущего случая, управляемый процесс всегда приводит к увеличению перепадов температуры и конверсии по сравнению с изотермическим процессом.

С целью сокращения полного времени полимеризации, достижения более полной конверсии и ускорения релаксационных процессов, снижающих уровень остаточных напряжений при большой глубине превращения, предполагается комбинированный метод управления температурой с так называемым «дожиганием».

В качестве примера этот метод рассмотрен для более тонких пластин с уменьшенной толщиной стенок оправки (рис. 6). Сущность дожигания заключается в том, что после достижения максимума гелевого эффекта ($\alpha = 50\%$) производится однородный подъем температуры до некоторого наперед заданного значения, которое в дальнейшем считается опорным для основного метода управления.

Дожигание позволяет на порядок сократить время окончания процесса. Следует однако отметить, что вопросы последующего охлаждения здесь не рассматривались.

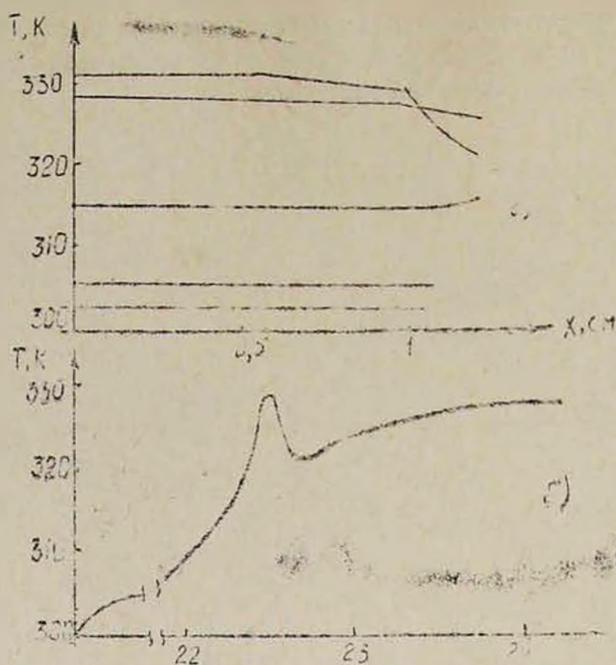


Рис. 6. Распределение температуры (а) и скорости полимеризации (б) для управляемого комбинированным методом процесса при $x_1 = 1$ см, $x_2 = 1,25$ см, $I_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T_0 = 290$ К.

З а к л ю ч е н и е

Таким образом, решение симметричной тепловой задачи оптимального управления с учетом наперед заданных ограничений по перепаду и градиенту температуры и конверсии позволяет существенно сократить времена полимеризации. Однако необходимо отметить, что остается открытой роль влияния свободной конвекции на тепловые режимы при оптимальном управлении процессом.

Анализ сделанной работы показывает, что более существенных результатов с точки зрения как минимизации конверсионных и температурных перепадов, так и уменьшения времени полимеризации можно ожидать при оптимальном управлении процессом, когда заданные тепловые режимы на поверхности стенок формы меняются по разным законам, т. е. при несимметричной постановке задачи. Здесь, очевидно, возникает вопрос относительно технологической целесообразности подобной постановки, т. к. она требует существенной переделки самой технологии получения толстостенных блочных образцов.

И, наконец, важным является возможность управления процессом не на уровне тепловой постановки задачи и минимизации перепадов и градиентов температуры и конверсии, а также совмещение постановки тепловой и механической задачи с целью минимизации уровня остаточных напряжений. Постановка подобной задачи, как и учет свободной конвекции, осуществлены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П.—Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с. 3.
2. Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Гельман Е. А., Давтян С. П.—Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с.15.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 31—38 (1996 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 63189

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДАЦИТОВЫХ ТУФОВ С ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, А. Б. МУРАДЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 IV 1994

Осуществлено взаимодействие риолит-дацитовых туфов и обожженного доломита в гидротермальных условиях. Исследовано влияние исходных продуктов, а также отношения Ж:Т на ход синтеза. Установлено, что в реакцию вступает в основном оксид кальция. Рентгенографическими исследованиями показано, что при соотношении $\text{CaO/SiO}_2 = 1.157 \div 0.798$ полученное новообразование в продукте можно характеризовать как моносилкатную структуру, сохраняющую структуру исходного туфа, интенсивная линия которой $3,342 \text{ \AA}$. При соотношении $\text{CaO/SiO}_2 = 1.064$ самой интенсивной линией является $d/n = 3,03 \text{ \AA}$, принадлежащая моносилкату кальция, вторая же по интенсивности соответствует туфу. ДТА подтверждает наличие в продукте Mg(OH)_2 при исследованных соотношениях MgO:SiO_2 .

Рис. 1, табл. 5, библиографические ссылки 6.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии риолит-дацитовых ультракалийевых туфов с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях повышается подвижность калия в туфе. Это позволило рекомендовать обработанный гидроксидом кальция туф в качестве нового труднорастворимого калийного удобрения, что подтвердилось в лабораторных и опытно-полевых условиях [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия туфа с обожженным доломитом с целью получения трудно-растворимого удобрения, содержащего калий, кальций и магний.

Для исследования использованы риолит-дацитовый туф Республики Армения [1, 3] и доломиты Владикавказского и Иджеванского месторождений, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав доломитов

Наименование	Содержание, масс. %							п.п.
	CaO _{об}	MgO _{об}	SiO ₂ + P ₂ O ₅	CaO _{ак}	MgO _{ак}	уд. вес., г/см ³	Насып. вес., г/см ³	
не обожженный								
Иджеванское месторождение	31,0	15,80	3,63	—	—	—	—	49,95
Владикавказское месторождение	29,37	19,71	3,68	—	—	—	—	66,84
обожженный при 900°								
Иджеванское месторождение	55,65	36,20	—	51,10	29,1	3,308	0,58	2,85
Владикавказское месторождение	53,63	36,20	6,7	51,10	31,25	2,77	—	3,13

Экспериментальная часть

Опыты проводились в автоклавах емкостью 0,5 и 25 л, снабженных мешалкой (240 об/мин) с электрическим обогревом.

При работе с 0,5 л автоклавом 80 г туфа, предварительно измельченного в шаровой мельнице и пропущенного через сито № 01, и 14,5 г обожженного доломита переносили в стакан, добавляли 300 мл воды и интенсивно перемешивали (соотношение CaO/SiO₂=0,157, Ж:Т=3:1), затем переносили в автоклав емкостью 0,5 л.

При работе с 25 л автоклавом (при включенной мешалке) пульпу, состоящую из 3,15 кг туфа, 0,55 кг обожженного доломита и 20 л воды (CaO/SiO₂=0,157, Ж:Т=5:1), выдерживали в автоклаве при заданных температурах и продолжительности опыта, фильтровали ее под вакуумом, осадок высушивали до постоянного веса при 105°.

Ход реакции контролировали по содержанию свободного оксида кальция в продукте этилглицератным методом.

Для установления наиболее благоприятных условий синтеза изучено влияние температуры, продолжительности обработки, соотношения исходных компонентов и Ж:Т на процесс. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из полученных результатов, при всех исследованных температурах отсутствует CaO_{св.}, т. е. гидроксид связывается на 100%. Полное связывание гидроксида кальция происходит через 30 мин.

При соотношениях CaO/SiO₂=1,064 и выше в продукте имеется свободная CaO (табл. 2).

Установлено 100% превращение при исследованных соотношениях Ж:Т (табл. 2).

Подвижность калия в продуктах, полученных при температурах 95, 110, 130, 160 и 180°, представлена в табл. 3. Продукт репульпирован водой при Ж:Т=10:1. В фильтрате определялось количество K_2O и Na_2O . Как следует из полученных результатов, увеличение температуры в автоклаве приводит к увеличению подвижности K_2O и Na_2O в полученном продукте.

Таблица 2

Влияние параметров опыта на процесс синтеза

CaO/SiO_2	Температура, °C	Продолжительность опыта, мин	Ж:Т	$CaO_{св}$, масс. %	Насыпной вес, г/см ³
-------------	-----------------	------------------------------	-----	----------------------	---------------------------------

Влияние температуры на содержание $CaO_{св}$ в продукте

0,157	95	120	12:1	отс	0,66
	110			отс	0,50
	130			отс	0,42
	160			отс	0,32
	180			отс	0,26

Влияние соот. ошения CaO/SiO_2 на содержание $CaO_{св}$ в продукте

0,157	130	120	12:1	отс	0,50
0,317				отс	0,40
0,532				отс	0,38
1,064				1,32	0,40
1,331				2,14	0,40
0,157	160	120	12:1	отс	
0,532				1,9	
0,798				2,3	

Влияние соотношения Ж:Т на содержание $CaO_{св}$ в продукте

0,157	130	120	25:1	отс	0,66
			12:1	отс	0,52
			6:1	отс	0,60
			3:1	отс	0,55

Влияние продолжительности опыта на содержание $CaO_{св}$ в продукте

0,157	130	10	12:1	2,9	0,56
		30		отс	0,38
		60		отс	0,34
		90		отс	0,32
		120		отс	0,30

Соотношение $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ в крупной фракции снижается в 10 раз

от 0,3 до 0,03, а в мелкой—увеличивается в 5 раз от 0,3 до 1,05. Молярное соотношение CaO/MgO в крупной и мелкой фракциях остается практически постоянным и равным 1,05, что соответствует химическому составу Владикавказского доломита (табл. 1) Эти данные дают осно-

вание предположить, что гидроокись магния, даже если не превратилась в гидросиликат, в продукте его нет в свободном виде. При работе с фракцией, пропущенной через сито—0,063, расслоения продукта на фракции не обнаружено.

Таблица 3
Содержание K_2O и Na_2O
в фильтрате, г/л

Температура, °С	K_2O	Na_2O
95	0,12	0,21
110	0,24	0,22
130	0,19	0,23
160	0,57	0,24
180	1,20	0,27

Содержание оксида кальция в различных фракциях продукта. Опыты проводились при соотношении $CaO/SiO_2=0,157$, температуре 130° . Использована фракция туфа, пропущенная через сито № 1, и оставшиеся на ситах фракции 0,63, 0,10, 0,063, а также прошедшая через сито 0,063.

После опыта пульпа отстаивалась, что позволило разделить легкую и тяжелую фракции.

Результаты химического анализа этих фракций представлены в табл. 4.

Как следует из таблицы, соотношение CaO/SiO_2 в крупной и мелкой фракциях неодинаково. В крупной фракции соотношение CaO/SiO_2 составляло 0,017 против 0,157 для усредненной фракции, т. е. ~ в 9 раз ниже среднего, а в мелкой фракции, наоборот, оно составляет 0,75—0,80, т. е. больше среднего в 5—6 раз.

Учитывая это обстоятельство, рекомендуется как оптимальное—тонина помола на сите № 01 не более 5%.

Рентгенографические исследования

Рентгенографическому исследованию подвергался продукт, полученный при соотношениях $CaO/SiO_2=0,157$, 0,798 и 1,064, температуре 160° , продолжительности опыта 2 ч. Установлено, что при соотношении $CaO/SiO_2=0,157$, а также 0,798, полученное в продукте новообразование можно охарактеризовать как моносилкатную структуру, в которой структура исходного туфа все еще сохраняется. Самая интенсивная линия $d/p=3,42 \text{ \AA}$ соответствует туфу. При соотношении $CaO/SiO_2=1,064$ самая интенсивная линия $d/p=3,03 \text{ \AA}$ принадлежит моносилкату кальция, а по интенсивности вторая линия принадлежит туфу.

Дифференциальный термический анализ. Термограммы продуктов, полученных при 160° и соотношениях $CaO/SiO_2=0,3$; 1,5 и 2, представлены на рисунке (кр 1—3). Установлены эндоэффекты при $360-440^\circ$.

Таблица 4

Химический состав крупной и мелкой фракций

Размер ячеек, микрон	Крупная фракция, масс. %					Мелкая фракция, масс. %							
	MgO	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}^*}{\text{SiO}_2}$	MgO	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}^*}{\text{SiO}_2}$	нас. вес г/см ³	CaO _{сш}	CaO/MgO
630	0,7	1,05	68,0	0,016	0,033	12,3	18,2	24,36	0,80	1,55	0,58	2,64	1,055
100	0,7	1,05	65,0	0,017	0,033	15,5	23,1	33,0	0,75	1,40	0,60	нет	1,06
63	0,7	1,05	65,5	0,017	0,033	18,01	27,7	37,9	0,78	1,49	0,70	нет	1,09

* При выделении соотношения $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ сделан соответствующий пересчет MgO в CaO.

750—825°; 374—436° и 785—850° (кр. 1); 362—440° и 796—867° (кр. 2, 3), а также экзоэффекты при температурах 796—867° (кр. 1), 785—850° (кр. 2) и 667—796° (кр. 3).

Эндоэффекты при низких температурах до 250° характеризуют потерю адсорбированной воды, а эндоэффекты при 360—374° характерны потерей воды между слоями гидросиликатов 440° соответствует потере гидросиликатной воды гидроксида магния [4].

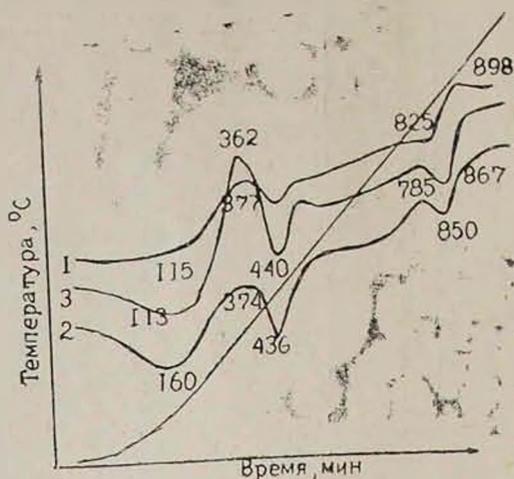


Рис. Термограммы продуктов, полученные при 160° и соотношениях $\text{CaO/SiO}_2=0,3$; 1,5 и 2 (кр. 1, 2, 3).

Эндоэффект при 700—800° характерен для потери химически связанной воды в гидросиликате. Температура 796° соответствует модификационному переходу гидросиликата.

Оптимальные параметры процесса и химический состав. На основании проведенных опытов и их анализа рекомендуется принять за оптимальные параметры следующие условия: тонина помола на сите № 01 не > 5%, температура 95—160°; Ж:Т=3:1; соотношение $\text{CaO/SiO}_2=0,3$ (с пересчетом MgO в CaO) или без учета MgO=0,157, количество туфа на сите № 01 не > 8%.

Химический состав продукта, полученного в этих условиях, приведен в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав продукта							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ппп
54,96	12,76	2,24	9,70	5,00	5,56	0,29	7,40

Полученный продукт (табл. 5) содержит CaO, MgO и K_2O соответственно 9,7; 5,00; 6,56 масс.%, которые являются ценным компонентом для растений, особенно для тех почв, где отсутствует оксид магния.

Обсуждение результатов

Как следует из ДТА продуктов обработки туфа обожженным до ломитом, при температуре 440° имеется эндоэффект, характерный для гидроокиси магния, а эндоэффект, характерный для гидроокиси кальция, отсутствует. Химический анализ также подтверждает отсутствие активной гидроокиси кальция. Эти данные дают основание подтвердить, что ион Ca^{2+} в процессе автоклавного синтеза вошел в каркасную структуру туфа, а Mg^{2+} —ион остается за пределами каркаса.

ИК спектр туфа до и после автоклавной переработки практически одинаков.

Известно, что в каркасные алюмосиликаты могут входить крупные катионы Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} и др. с большим координационным числом.

Отрицательный заряд, приходящийся на один O^{2-} в кремнеалюмо-кислородных тетраэдрах, очень мал, поэтому вхождение в каркас небольших катионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др. со сравнительно низким координационным числом невозможно из-за их более высокого заряда [5]. Подтверждением этому является эндоэффект на ДТА, характерный для $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Установлено, что в гидротермальных условиях гидроокись магния интенсивно взаимодействует с кремнеземом, образуя гидросиликаты [6]. Однако при взаимодействии обожженного доломита с туфом образования гидросиликата магния не установлено. На рентгенограмме и кривой ДТА отсутствуют характерные линии и эффекты гидросиликата магния, что объясняется низкой химической активностью кремнезема в туфах.

При автоклавной гидротермальной переработке туфов гидроксидом кальция [1] и обожженным доломитом установлено, что с повышением соотношения CaO/SiO_2 в исходном продукте и температуры процесса повышается подвижность одновалентных катионов натрия и калия, а при соотношении CaO/SiO_2 более 0,3 возможен их переход в раствор.

Для каркасных алюмосиликатов установлена возможность замены одного двухвалентного иона двумя одновалентными. Например, в цеолитах происходит обмен:



Согласно этому правилу, ионные радиусы одно- и двухвалентных катионов должны быть близки [5]. Однако в наших экспериментах в раствор переходит также катион калия с ионным радиусом 1,34Å, что объясняется повышением концентрации гидроксида кальция в исходной реакционной зоне и приводит также и к частичному разрушению структуры туфа и образованию гидросиликатов кальция.

ՀԻՊՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԴԱՑԻՏԱՅԻՆ ՏՈՒՅԵՐԻ ԵՎ ԹՐՄԱՆ
ԴՈԼՈՄԻՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Հ. ԿՐԻՎՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԿՐԻՎՈՐՅԱՆ, Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻՎՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են հիդրոթերմալ պայմաններում ռեոլիտ-դացիտային տուֆերի և թրծած դոլոմիտի փոխազդեցությունը: Հետազոտվել են ջերմաստիճանի, փորձի տևողության, ելանյութերի մոլյար հարաբերության, ինչպես նաև հեղուկ-պինդ հարաբերության ազդեցությունը պրոցեսի վրա:

Ինչպես ցույց են տալիս թերմոգրաֆիկ անալիզի տվյալները, ռեակցիայի մեջ մտնում է հիմնականում կալցիումի օքսիդը, իսկ մագնեզիումի օքսիդը վերջանյութում գտնվում է $Mg(OH)_2$ -ի ձևով:

Նմուշների ռենագենոգրամները ցույց են տալիս, որ $CaO/SiO_2 = 0,157 \rightarrow +1,06$ հարաբերությունների դեպքում վերջանյութում առաջացած նորագոյացությունները կարելի է բնութագրել որպես կալցիումի մոնոսիլիկատային կառուցվածքներ, որոնց մեջ ելանյութային տուֆի կառուցվածքը դեռևս պահպանված է:

DACITE TUFFS BURDT DOLOMITE INTERACTIONS UNDER
HYDROTHERMAL CONDITIONS

G. H. GRIGORIAN, O. W. GRIGORIAN, A. B. MURADIAN and K. G. GRIGORIAN

The Interaction process between realite-dacite tuffs and burnt dolomite under hydrothermal conditions was investigated. The influence of temperature, duration of process, molar ratio of initial substances as well as W : S correlation on the process has been studied.

DTA analysis helps us to establish that calcium oxide was found to be the basic agent and show that magnesium oxide in the final samples is in the form of $Mg(OH)_2$. X-ray data show that in the case when molar ratio of CaO/SiO_2 equals to 0,057—1,06 final new sample is produced which can be characterized as calcium monosilicate structure, in which initial tuff structure still remains.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մուրադյան Ա. Բ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Կ. Գ., Գրիգորյան Կ. Գ.—Արմ. քիմ. ժ., 1989, տ. 42, № 4, ս. 220.
2. Авт. свид. 1511252 (1988), СССР/Ерицян С. К., Гулян Э. Х., Бартикян П. М., Григорян Г. О., Костянян А. К., Харатян Э. Т., Карапетян А. Н., Гелчалян М. Б.—Бюлл. изобр., 1989, № 36.
3. Гулян Э. Х., Бартикян П. М.—ДАН СССР, 1987, т. 85, с. 35.
4. Григорян К. Г., Григорян О. В., Григорян Г. О.—Արմ. քիմ. ժ., 1993, տ. 46, № 3—4, ս. 133.
5. Пенка М.Т.—Очерки кристаллохимии. «Химия», Лен. отд., 1974, с. 296.
6. Божко П. И.—Технология автоклавных материалов. Лен. отд. стройиздат, 1978, с. 98.

СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ТРИДИМИТА

Г. О. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН, А. Б. МУРАДЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 X 1994

Изучен синтез волластонита из карбоната кальция и природного γ -тридимита. Исследования проводились в муфельной печи при температуре 1300—1400°, продолжительности опыта 0,5—1 ч и соотношении CaO/SiO_2 в шихте, равном единице. Опытные-заводские исследования проводились во вращающейся печи с $d=1,7$ м и $l=33$ м. Шихта подавалась в печь в виде пульпы с удельным весом 1,25 г/см³ и влажностью 58 масс.%. Температура в обжиговой зоне поддерживалась 1100—1250°. На термограммах образцов, взятых из печи в зоне обжига 1000—1250°, получены термические эффекты при 450—480°. Для системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (CS) в литературе отсутствуют данные об указанных эффектах, а рентгенограммы показывают в основном линии α -волластонита.

Установлено, что при работе с γ -тридимитом практически происходит 100% превращение шихты в α -волластонит, чего не удавалось при работе с β -кварцем как в лабораторных, так и в опытно-заводских условиях.

γ -Тридимит имеет более низкую плотность, чем β -кварц (2,26 против 2,65 г/см³), неустойчив, имеет грубые дефекты решетки, чем и объясняется высокая реакционная способность γ -тридимита при синтезе волластонита.

Рис. 3, табл. 7, библиограф. ссылки 11.

Высокотемпературный синтез волластонита из карбоната кальция и β -кварца происходит двухстадийно через двухкальциевый силикат при весьма низких скоростях реакции и высоких температурах процесса [1]. Нами было установлено, что при добавке оксидов металлов в количестве до 2 масс.% в исходную реакционную шихту становится возможным ускорить синтез α -волластонита из β -кварца и карбоната кальция и осуществить процесс при 1300—1350° и продолжительности обжига 0,5—1 ч [3—5]. Однако при этом не обеспечивается чистота продукта.

Ранее нами были изучены синтез моногидросиликата кальция из γ -тридимита и β -кристобалита в гидротермальных условиях и получение волластонита на их основе [6]. Было установлено, что γ -тридимит и β -кристобалит при гидротермальном синтезе весьма активны, что обеспечивает одностадийный синтез моногидросиликата, минуя образование фазы C_2SH . С учетом вышеуказанного с целью разработки одностадийного процесса высокотемпературного синтеза волластонита из карбоната кальция и диоксида кремния в данной работе в качестве кремнеземсодержащего компонента был использован природный γ -тридимит.

Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными при работе с β -кварцем в идентичных условиях.

Опыты проводились в лабораторных, а также в опытно-промышленных масштабах на непрерывнодействующей установке с тридимитом Сисианского района (плотность 2,26 г/см³) и известняком Араратского месторождения (плотность 2,48 г/см³), химический анализ и дисперсность которых приведены в табл. 1,2.

Таблица 1

Химический анализ тридимита и известняка, масс. %

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	ППП
Тридимит	92,5	1,14	0,51	0,56	0,30	0,14	4,09
Известняк	2,52	0,64	0,62	52,3	0,5	—	42,1

Таблица 2

Дисперсность тридимита и известняка, масс. %

Наименование	№№ смг						
	0,63	0,4	0,2	0,1	0,063	0,05	—0,05
Известняк	0,52	17,35	36,38	27,76	12,41	2,47	2,49
Тридимит	—	—	—	—	15,50	9,30	74,50

Опыты в лабораторных условиях. С целью установления оптимальной температуры синтеза опыты проводились при 1300, 1350 и 1400° и продолжительности обжига 0,5 ч. В тигель помещалась шихта, содержащая CaCO₃—108,21 г и SiO₂—60,6 г, соотношение CaO/SiO₂=1. Муфельная печь заранее подогревалась до заданной температуры, после чего в печь помещался тигель с шихтой и выдерживался при заданной температуре и продолжительности опыта.

В опытах при 1300° и продолжительности 0,5 ч наблюдались низкая степень превращения и весьма низкая плотность продукта 2,03 г/см³. В опытах при 1400° получен плав.

В опытах при 1350 получен спек практически с 100% превращением, содержащий свободную окись кальция (0,8 масс.%) и с плотностью 2,67 г/см³. Рентгенограмма полученного продукта имеет характерные линии α-волластонита с d/n=3,23; 2,80; 2,40; 1,98 и 1,73 Å [7].

С целью выявления влияния примесей в тридимите на скорость химической реакции проводились также опыты с обогащенным тридимитом. Примеси тридимита в основном находились в легкой фракции, для их удаления была использована вода, а разложение оксидов металлов осуществлялось соляной кислотой. Опыты проводились при 1300° и продолжительности 1 ч. Полученные продукты, не содержащие свободного оксида кальция, практически не отличались от продукта, полученного из необогащенного тридимита, и имели плотность 2,8725; 2,9156 и 2,8935 г/см³.

С целью выявления влияния модификации кремнезема на ход процесса проводились исследования также с β -кварцем. Опыты проводились при 1300° и продолжительности 1 ч с кварцевым песком, содержащим 99% SiO_2 . Степень превращения гидроксида кальция составляла 64,4 и 60 масс. % при работе с диоксидом кремния, просеянным через сита 0,05 и 0,63, что соответствует $\text{CaO}_{\text{акт}}$ в продукте 17,0 и 18,58 масс. %. При работе с γ -тридимитом имело место 100% превращение.

Таким образом, была установлена возможность при применении тридимита взамен β -кварца при высокотемпературном синтезе получить волластонит, практически не содержащий свободного оксида кальция.

Опытно-заводские исследования проводились на непрерывнодействующей установке. Обжиг проводился во вращающейся печи $\alpha = 1,7$ м; $l = 33$ м. Шихта—карбонат кальция Араратского и тридимит Сиенанского месторождений, подавалась в печь в виде пульпы с содержанием 58 масс. % влаги, с удельным весом $1,25$ г/см³. Снижение влажности ниже 58 масс. % не позволило обеспечить подвижность пульпы и перекачку с помощью центробежного пульпопососа.

Результаты химического анализа исходной пульпы а также шихты по длине печи 26, 14, 9 м и на выходе из печи представлены в табл. 3. Как следует из представленных результатов, соотношение CaO/SiO_2 в шихте составляло в среднем 0,885—0,90, что в основном не нарушается при обжиге по всей длине печи.

Технологический режим работы обжиговой печи представлен в табл. 4. Максимальная температура 1250° обеспечена на 5 м печи. В печь подавалась пульпа в количестве 0,7—1,0 м³/ч.

Содержание (масс. %) CaO св., ппн и плотность шихты по длине печи представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, при выходе практически отсутствует свободная окись кальция (1,2 масс. %), ппн составляет 0,18 масс. %, а плотность— $2,9372$ г/см³, что соответствует плотности волластонита, полученного из тоберморита, ксонотлита и неконта [2].

Пробы полупродукта и продукта по длине печи 26, 14, 9 и 5 м, а также после печи подвергались химическому, термическому и рентгенографическому методам анализа.

Данные термического анализа представлены на рис. 1.

ДТА образца, взятого из 26-метровой отметки печи (150 — 800°), показал эндоэффект 900° , вызванный разложением карбоната кальция, сопровождающимся потерей 22,5 масс. %, массы.

ДТА образцов, взятых на 14-метровой отметке печи (1050 — 1080°), 9-метровой (1150 — 1200°) и 5-метровой (1250°), и продукта представлены на рис. 1 (кр. 1, 2, 3 и 5).

На ДТА образца, взятого на 14 и 9-метровой отметке (кр. 1 и 2), имеются эндотермические эффекты при 480° и 780°C . С увеличением времени и температуры обжига (на 5-метровой отметке) эндоэффект при 480°C сохраняется, а эффект при 780° отсутствует (кр. 3). Даль-

нейшее увеличение температуры и экспозиции приводит к исчезновению эндоэффекта на ДТА (рис. 1, кр. 4)

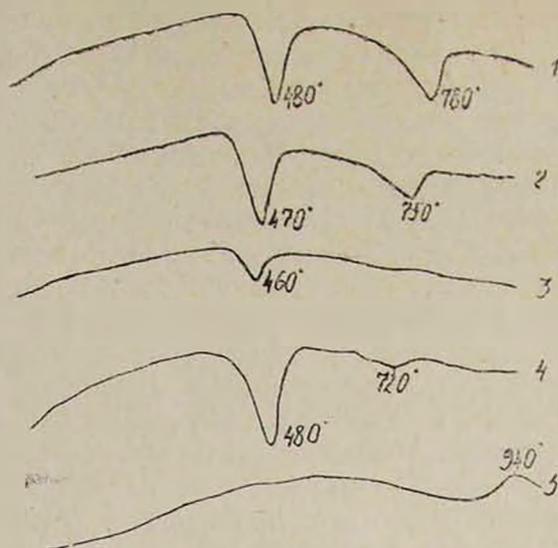


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, взятых по длине печи: 1 — 14 м, 2 — 9 м, 3 — 5 м, 5 — продукт, 4 — образец с 14 м после повторного обжига при 900°.

Таблица 3
Результаты химического анализа исходной пудры и шихты по длине печи 26,14 и 9 м и на выходе из печи

Место отбора	Химический состав в пересчете на сухой продукт, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	CaO/SiO ₂
Пудра с влажностью 34,6%									
На входе в печь	38,06	2,06	0,49	31,5	0,25	0,03	0,075	26,85	0,885
26 м от начала печи	50,3	3,97	0,53	42,6	0,50	0,81	0,118	3,29	0,995
14 м от начала печи	53,54	1,91	0,54	38,50	0,30	0,32	0,12	3,31	0,77
9 м от начала печи	53,47	2,08	0,52	42,00	0,40	0,30	0,113	1,78	0,84
5 м от начала печи	51,24	2,43	0,62	42,35	0,50	0,42	0,122	0,54	0,884
Выход из печи продукт	50,92	2,89	0,66	42,91	0,80	0,43	0,11	0,53	0,900
26 м от начала печи	39,0	1,78	0,42	32,94	0,54	0,39	0,08	25,16	0,990
14 м от начала печи	51,7	1,99	0,61	42,70	0,50	0,21	0,113	2,00	0,88
9 м от начала печи	52,00	2,43	0,57	43,46	0,70	0,24	0,118	0,22	0,84
5 м от начала печи	51,33	3,76	0,74	43,11	0,50	0,30	0,113	0,30	0,898
Выход из печи	52,26	2,59	0,66	42,81	0,80	0,265	0,113	0,30	0,880
Из ц клонов	45,26	3,32	0,58	31,70	0,50	0,5	0,122	14,26	0,750

Все вышеуказанные эндоэффекты сопровождаются потерей веса (табл. 6).

Таблица 4

Технологический режим работы обжиговой печи

Расход		Температура по длине печи, °С					Температура продукта после холодильника, °С
пульпы, м ³ /ч	природного газа, м ³ /ч	5 м	9 м	14 м	26 м	дымовых газов по длине печи	
0,70	277	1250	1150	1060	800	230	25
0,65	257	1230	1170	1070	850	210	25
0,65	245	1250	1180	1060	780	210	20
0,62	256	1260	1200	1070	780	200	20
0,90	164	1250	1200	1080	760	200	20
0,90	160	1250	1220	1090	760	200	25
1,00	240	1250	1220	1060	750	160	25
1,00	240	1250	1220	1060	750	160	25
1,00	240	1250	1200	1050	700	140	20

Таблица 5

Содержание (масс. %) СаО_{св.}, ппп и плотность шихты по длине печи

Место отбора пробы	СаО _{св.} , масс. %	ппп, масс. %	Плотность, г/см ³
26 м от начала печи	10,4	22,4	2,4725
14 м	7,1	4,85	2,7452
9 м	4,6	0,44	2,8216
5 м	1,9	0,36	2,8608
При выходе из печи	1,2	0,18	2,9372

Таблица 6

Потеря веса, масс. %

Эндоэффект, °С	14 м	9 м	5 м
480	1,33	1,62	0,557
780	2,66	1,08	—

Образец из 14-метровой отметки печи подвергался повторному обжигу в муфельной печи, ДТА которого представлен на кр. 4. После обжига эндоэффект при 480° сохраняется, а эндоэффект при 780° отсутствует. На кривой появился новый эндоэффект при 720°.

Эндоэффект при 780° можно отнести к температуре разложения СаСО₃ [8], а эндоэффект при 480° не расшифрован.

Рентгенограммы образцов представлены на рис. 2.

На рентгенограмме образца, взятого из 26-метровой отметки печи, имеются характерные линии карбоната кальция $d/n=3,84; 3,02; 2,48; 2,20; 1,86; 1,52 \text{ \AA}$ [10] и диоксида кремния. Образец из 14-метровой отметки печи состоит из смеси SiO_2 (γ -тридимита и β -кristобалита) с $d/n=4,05; 3,24; 2,15 \text{ \AA}$ [9] и вновь образовавшегося $\beta\text{-CaSiO}_3$ с $d/n=3,85; 3,51; 2,97; 2,47; 2,18 \text{ \AA}$. На рентгенограмме образца линии двухкальциевого силиката не идентифицируются.

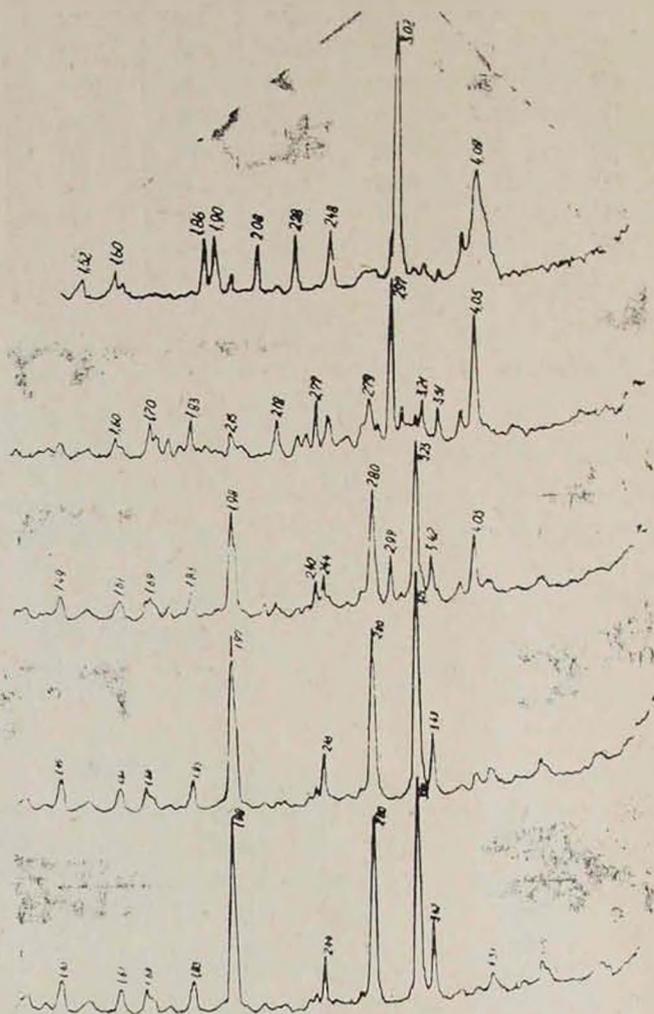


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, взятых по высоте печи.

Рентгенограмма образца, взятого из 9-метровой отметки, идентична рентгенограмме α -воластонита с $d/n=3,22; 2,80; 1,97; 1,47 \text{ \AA}$. Рентгенограмма образца из 5-метровой отметки печи, а также после печи соответствует $\alpha\text{-CaSiO}_3$ с характерными линиями $d/n=3,23; 2,80; 2,44; 1,98; 1,23 \text{ \AA}$ [7].

Для сравнения проводились опыты с шихтой из известняка и β -кварца, рекомендованной в работе [5] (табл. 7).

Таблица 7

Химический состав шихты, масс. %

Химический состав, масс. %	CaCO_3	SiO_2	CaO	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	27,60	40,60	19,20	12,60

Шихта гранулировалась на тарельчатом или барабанном грануляторе ($d=1$ м, $l=5$ м). Гранулы в печь подавались ленточным транспортером. Использование гранулированной шихты способствует резкому сокращению потери шихты (4 масс. %) с отходящими газами.

Рентгенограмма образца, взятого из 5-метровой отметки печи (1250°), показала, что продукт представляет собой смесь α - и β -волластонита и $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Интенсивные линии $\alpha\text{-CaSiO}_3$ на рентгенограмме с $d/p=3,23; 2,79; 2,44; 2,08; 1,97; 1,81; 1,68$ Å. Для $\beta\text{-CaSiO}_3$ характерными линиями являются $d/p=3,83; 3,33; 2,59; 2,18; 1,83; 1,75$ Å. На кривой ДТА отсутствует эндоэффект при 480° , а эндоэффект при 780° сохранился. Продукт представляет собой α -волластонит.

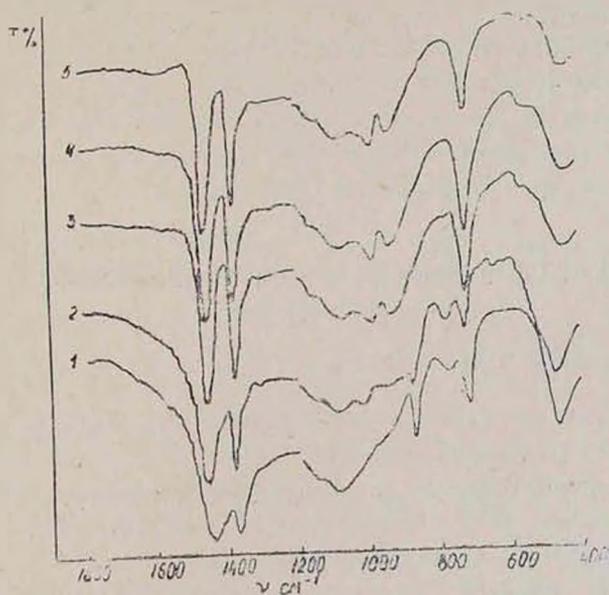


Рис. 3. ИКС образцов, взятых по длине печи: 1 — 26 м, 2 — 14 м, 3 — 9 м, 4 — 5 м, 5 — продукт.

Образцы, взятые по длине печи, подвергнуты также ИКС анализу. Результаты приведены на рис. 3. На ИК спектрах образца, взятого при длине печи 26 м, имеются полосы поглощения CaCO_3 при 850 cm^{-1}

и SiO_2 при 470, 775 и 1090 см^{-1} (кр 1). На ИК спектрах образца с 14-метровой отметки показано ослабление полосы при 1090 см^{-1} , полоса при 775 см^{-1} сохраняется, полосы поглощения CaCO_3 при 880 см^{-1} очень слабые (кр. 2) [8]. ИКС образца с 9-метровой отметки печи указывает, что получена смесь α - и β - CaSiO_3 . Полосы поглощения при 980 и 725 см^{-1} характерны для β и α - CaSiO_3 , соответственно (кр 3). Из 5-метровой отметки печи получен α - CaSiO_3 с полосами поглощения при 1010, 1060, 725 и 447 см^{-1} (кр. 4,5) [11]. Таким образом, ИК спектроскопия не выявила новых полос поглощения, которые могли бы объяснить происхождение эндоэффекта при 470° .

Химическим, ИК спектроскопическим, рентгенографическим и термографическим методами анализа шихты в зоне обжига, а также продукта, установлено, что при работе с γ -тридимитом происходит практически 100% превращение шихты в α -воластонит, что не удавалось при работе с β -кварцем как в лабораторных, так и в опытно-заводских условиях.

γ -Тридимит имеет более низкую плотность, чем β -кварц (2,16 против $2,65 \text{ г/см}^3$), неустойчив, имеет грубые дефекты решетки.

Благодаря сдвигу и трещинам элементы такой решетки обладают значительной подвижностью, чем и объясняется относительно большая скорость переноса вещества. Вышеуказанными факторами объясняется высокая реакционноспособность γ -тридимита при высокотемпературном синтезе воластонита.

При питании вращающейся печи нулевой только часть печи непосредственно используется как тепловой аппарат для обжига печи, а значительная часть ее применяется как сушильный агрегат. Этим объясняется низкая производительность 6—7 кг/м^3 ч воластонита против 20 при работе с гранулированной шихтой.

ՎՈՒԱՍՏՈՆԻՏԻ ԱՆԵԹԵԶԸ ԿՍԱՑԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻՑ ԵՎ γ -ՏՐԻԴԻՄԻՏԻՑ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԿՅԱՆ Ի. Ս. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են վոլաստոնիտի սինթեզը կալցիումի կարբոնատից, բնական β -կվարցից կամ γ -տրիդիմիտից:

Լաբորատոր պայմաններում հետազոտությունները կատարվել են մոֆելային վառարաններում, 1300 — 1400°C -ի, $0,5$ - 1 ժամ տևողությամբ և բովախառնուրդում $\text{CaO/SiO}_2=1$ պայմաններում:

Գործարանային փորձերը կատարվել են $d=1,7$ մ և $l=33$ մ պտտվող վառարանում: Բովախառնուրդը խոլուսի ձևով տրվել է վառարան 58 մաս. % խոնավությամբ և $1,25$ գ/սմ³ տեսակարար կշռով: Ջերմատիճանը թրժման զոնայում պահպանվել է 1100 — 1250°C :

Վերջանյութերի նմուշների քիմիական, ռենտգենոգրաֆիկ և թերմոգրաֆիկ անալիզի եղանակներով հաստատված է, որ γ -տրիդիմիտով աշխատելու դեպքում բովախառնուրդը 100%-ով փոխարկվում է α -վոլաստոնիտի, շրջան-

ցելով Ca_2S ֆազը, որը չի հաջողվում իրագործել β -կվարցի օգտագործման դեպքում: Վառարանի β րծման զոնայից ($900-1100^\circ\text{C}$) վերցրած նմուշների β երմոգրամների վրա ստացվել են էնդոէֆեկտներ $450-480^\circ\text{C}$, որոնք CS համակարգերի համար գրականության մեջ նկարագրված չեն:

SYNTHESIS OF WOLLASTONITE FROM CALCIUM KARBONATE AND TRIDYMITE

G. H. GRIGORIAN, K. G. GRIGORIAN, A. B. MURADIAN and O. V. GRIGORIAN

The process of synthesis of wollastonite from calcium carbonate and natural γ -tridymite and β -quartz has been studied: Laboratory studies have been carried out in a muffle furnace at a temperature of $1300-1500^\circ\text{C}$ with the process duration of 0,5–1 hour and the ratio of CaO/SiO_2 in the charge equal to one.

Blant experiments have been carried out in a rotary furnace with $d=1,7\text{ m}$ and $l=33\text{ m}$. The charge from of pulp with the specific weight of $1,25\text{ gm/cm}^3$ and humidity 53 mass % has been pumped into the furnace. The kilning zone temperature has been kept at $1100-1200^\circ\text{C}$.

Chemical, X-ray and thermographic analysis of both the charge and the product in the kilning zone have shown that treatment of γ -tridymite results in a practically 100% transformation of the charge into wollastonite, while treatment of β -quartz didn't give the same effect.

The thermograms of the samples taken from the kilning zone show thermic effects at $4.0-580^\circ\text{C}$. There are no such effects mentioned in studies on the $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (CS) system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jaider W., Hoffman E. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1934, v. 218, p. 211.
2. Григорян Г. О., Мурадян А. Б., Григорян К. Г.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43 № 5, с. 296
4. Авт. свид. № 1546423 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В.—Бюлл. 1989, № 7.
4. Авт. свид. № 1546423 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В.—Бюлл. изобр., 1990, № 8.
5. Авт. свид. № 1662929 (1989), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В.—Бюлл. изобр., 1991, № 26.
6. Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г.—Арм. хим. ж., 1996, т. 49, № 1—2, с. 31.
7. Heller J., Taub or H. F. W. — Crystallographic Data for the Calcium Silicates, London, 1956.
8. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г.—Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, с. 259.
9. Powder diffraction File Search manual Hanawalt method, JCPDS, 1973.
10. Михеев В. И.—Рентгенографический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 488.
11. Лазарев А. Н.—Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, с. 143, 185.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543+544+546

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ
ПРЕПАРАТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

II. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНА И ОТДЕЛЕНИЕ
ЕГО ОТ ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Д. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 X 1992

Разработана методика сорбционного концентрирования молибдена из молибденсодержащих растворов методом препаративной тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое оксида алюминия. Изучены условия концентрирования и параметры выделения молибдена, а также степень влияния различных факторов. Предлагаемый метод позволяет достичь десятикратного концентрирования.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7

Концентрирование следов элементов заняло в настоящее время существенное место в системе методов аналитической химии. Оно способствует препаративному получению необходимых компонентов и удалению вредных из растворов [1].

Известно много методов концентрирования микроколичеств элементов. При анализе медно-молибденовых руд и продуктов их переработки для концентрирования молибдена и отделения его (в частности, от ванадия и вольфрама) используются методы испарения, сублимации и сорбции, особенно ионный обмен [2—6].

Концентрирование молибдена с применением метода препаративной тонкослойной хроматографии (ПТСХ) является наиболее простым и быстрым методом среди других хроматографических (сорбционных) методов концентрирования, поскольку этот вариант ТСХ является легко регулируемым, не требует дорогостоящей аппаратуры и удобен при применении в полевых условиях. Между тем использование такого метода для концентрирования молибдена из разбавленных растворов в литературе не описано.

В предыдущем сообщении [7] был решен вопрос концентрирования и разделения рения от молибдена и др. В данном сообщении нами применен метод ПТСХ для концентрирования молибдена из разбавленных растворов с одновременным отделением его от ванадия и вольфрама.

Экспериментальная часть

В работе использованы стеклянные пластины, отшлифованные с одной стороны, с нанесенными незакрепленными слоями оксида алю-

миния марки «для хроматографии» различной толщины—1,0, 2,5 и 5,0 м.м. В качестве подвижных фаз (ПФ) использованы растворы минеральных кислот (HCl , H_2SO_4), оснований (NaOH , NH_4OH), солей [NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]. Исходные растворы молибдена, ванадия и вольфрама с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением солей ванадата молибдата аммония, а также вольфрамата натрия. «х.ч». Разбавленные растворы, содержащие 0,0001; 0,001, 0,01 и 0,1 мг/мл, готовили соответствующим образом из исходных растворов. Сорбент в соответствующей среде избирательно выделяет разделяемые элементы на незакрепленном слое, с которого легко удалять слои оксида алюминия, насыщенные молибденом. Концентрирование и разделение молибдена проводили методом восходящей ПТСХ. Время перемещения зависит от природы, состава и концентрации ПФ. Для контроля содержания элементов их элюировали после механического удаления фаз или определяли непосредственно на твердой фазе оксида алюминия методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Методика эксперимента

С помощью шприца или пипетки на пластинку с незакрепленным слоем оксида алюминия размерами $12,5 \times 20$ см на расстоянии 1,0 см от ее края по всей стартовой линии шириной 1,5; 3,0; 4,5; 6,0 или 7,5 см наносили стандартные растворы исследуемых элементов в отдельности или их смеси. Пластинки погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ, так, чтобы стартовая зона оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см. Контакт растворов с сорбентом обеспечивали с помощью фильтровальной бумаги. В случае летучих ПФ камеру герметично закрывали. После перемещения ПФ на 5; 7,5 или 10 см от начальной зоны нанесения пластинки извлекали из камеры, частично высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая их с помощью пульверизатора 35% раствором хлорида олова (II) в СМ HCl , а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зона молибдена окрашивается в розовый, ванадия—в желто-зеленый, а вольфрама—в сине-зеленый цвета. При выделении обогащенных зон, содержащих элементы, хроматограммы не проявлялись.

Результаты и их обсуждение

Исследовали хроматографическое поведение молибдена, ванадия и вольфрама на оксиде алюминия в зависимости от природы и состава ПФ (табл. 1). Концентрация растворов в ПФ составляла 0,1М, толщина незакрепленных слоев—1,0 м.м. Было установлено, что расстояние, проходимое ионами молибдена, зависит от состава ПФ. Так, например, в растворах оснований и солей, имеющих основной гидролиз, молибден проходит большее расстояние, чем в растворах кислот или нейтральных солей. При выборе подходящей ПФ мы исходили из того, чтобы ионы молибдата перемещались на слое сорбента максимально и

находились ближе к фронту, образуя узкую зону, а ионы ванадата и вольфрамата оставались, по возможности, близко к старту. Этим условиям удовлетворяет раствор карбоната аммония из-за относительно большей разницы между расположением зон разделяемых ионов, одной стороны, и удобства солевой среды, полученной после нейтрализации кислоты и оснований в ПФ—с другой.

Было изучено влияние концентрации ПФ на расположение зон этих ионов на хроматограмме (табл. 2). Как правило, с увеличением концентрации ПФ увеличивается пройденное ионами молибдена расстояние

Таблица 1

Зависимость пути, пройденного Mo (VI), V (V) и W (VI), от состава ПФ (0,1 М) на 1 мм незакрепленном слое оксида алюминия

ПФ	Пройденное расстояние, см		
	Mo	V	W
Основания			
NaOH	4,0—6,0	1,5—2,5	0,5—1,5
NH ₄ OH	4,5—7,0	0,5—1,0	1,0—1,3
Кислоты			
H ₂ SO ₄	1,0—4,8	6,3—9,0	0,7—1,5
HCl	0,5—2,0	8,3—10,0	0,3—1,4
Соли			
Na ₂ CO ₃	5,0—7,0	0,5—0,7	1,0—1,3
NaCl	0,3—3,5	0,5—1,0	1,0—2,5
NaNO ₃	1,0—3,5	0,2—0,5	1,0—1,5
Na ₂ SO ₄	2,3—3,2	0,5—1,0	1,5—1,6
(NH ₄) ₂ CO ₃	6,5—7,0	0,2—0,5	1,0—1,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,5—7,0	0,3—0,4	0,4—0,7
NH ₄ Cl	3,5—7,5	0,2—0,5	0,3—0,6

Оптимальной концентрацией ПФ является 0,1 М раствор испытанных солей (табл. 2).

В связи с необходимостью проведения концентрирования из по возможности более разбавленных растворов и нанесения больших объемов исследуемых растворов, изучено влияние ширины зон наносимых растворов (1,5; 3,0; 4,5; 6,0 и 7,5 см) на полноту разделения ионов. Вследствие хорошей сорбции на оксиде алюминия в процессе хроматографирования ионы ванадия и вольфрама перемещались мало и не перекрывались зоной молибдена. Такая закономерность наблюдается независимо от толщины (1,0; 2,5 и 5,0 мм) слоя оксида алюминия. Объем нанесенных растворов при этом составлял для 1,0; 1,5; 3,0; 4,5;

6,0 и 7,5 мм ширины слоев 0,8; 1,8; 3,0; 4,2 и 5,3 мл, соответственно, и для толщины 5,0 мм—2,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл.

Таблица 2

Зависимость пути, пройденного Mo (VI), V (V) и W (VI),
от концентрации ПФ (различных солей) на 1 мм
неакрепленном слое оксида алюминия

ПФ, разные соли		Пройденное расстояние, см		
природа	концентрация, М	Mo	V	W
Na ₂ CO ₃	0,1	5,0—7,0	0,5—0,7	1,0—1,3
	0,5	5,0—7,0	0,5—0,7	1,0—1,5
	1,0	6,5—8,0	0,5—0,7	1,0—1,6
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,1	6,5—7,0	0,2—0,5	1,0—1,5
	0,5	6,6—8,0	0,5—1,0	1,0—1,6
	1,0	7,5—8,7	0,5—1,0	1,0—1,7
NH ₄ Cl	0,1	3,5—7,5	0,2—0,5	0,3—0,6
	0,5	1,5—5,0	0,5—1,0	1,0—1,8
	1,0	1,5—4,5	0,5—1,0	1,0—1,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1	3,5—7,0	0,3—0,1	0,4—0,7
	0,5	3,2—5,0	0,5—0,7	1,0—1,5
	1,0	2,5—5,0	0,5—0,8	1,0—1,5
NaCl	0,1	0,3—3,5	0,5—1,0	1,0—1,5
	0,5	0,5—3,5	0,5—1,0	1,5—2,0
	1,0	1,5—3,5	0,5—1,0	1,5—2,0
NaNO ₃	0,1	1,0—3,5	0,2—0,5	0,5—1,5
	0,5	0,5—2,3	0,2—0,5	0,5—1,5
	1,0	0,3—2,2	0,3—0,5	0,5—1,5
Na ₂ SO ₄	0,1	2,3—3,2	0,5—1,0	1,5—1,6
	0,5	2,0—5,5	0—0,5	0,5—1,5
	1,0	2,0—5,0	0—0,5	0,5—1,5

Одним из путей увеличения степени концентрирования элементов является использование пластинок больших размеров, а также увеличение толщины слоя сорбента до 10,0 мм. Варьируя эти параметры, легко добиться 50—100-кратного и большего концентрирования.

Продолжительность процесса хроматографирования зависит от длины пути, пройденного ПФ, и от ее состава, а также концентрации растворов. Однако она не зависит от толщины слоя сорбента. Зависимость длины пути, пройденного ПФ, от времени не прямолинейна, поэтому для ускорения процесса необходимо было выяснить, чему равно минимальное расстояние перемещения ПФ, при котором обеспечивается полнота разделения молибдена, и насколько уменьшается при этом продолжительность процесса. Выяснилось, что при прохождении ПФ 7 см

от старта молибден полностью разделяется от ванадия и вольфрама при его невысокой концентрации, при этом продолжительность процесса составляет 4—5 мин взамен 8—10 мин для перемещения на 10 см.

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

Выполнение концентрирования

На десять (или больше) пластинок с 5,0 мм слоем оксида алюминия наносят разбавленный молибденсодержащий раствор. Ширина наносимого слоя и размер пластинок зависят от концентрации испытываемого раствора. Пластины погружают в ПФ [0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$].

Процесс хроматографирования заканчивают, когда ПФ проходит 6—7 см. Механически отделяют слои шириной 1,5—2,5 см у фронта для всех десяти пластинок, обогащенных молибденом, и, смешивая их, сушат при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 50°. Высушенный порошок, обогащенный молибденом, наносят на новую пластинку. На эту пластинку на 2 см с одного края и на 3 см с другого конца наносят свежий оксид алюминия, не содержащий молибден, и вторично хроматографируют в той же ПФ.

После перемещения ПФ на 10 см процесс заканчивают, собирают слой оксида алюминия шириной 1,5—2,0 см у фронта пластинки и определяют молибден непосредственно на твердом порошке сорбента атомно-эмиссионным методом. Для препаративного получения и выделения молибдена собранный порошок трижды обрабатывают 5,0 мл 1 М раствора аммиака и фильтруют. Весь молибден элюируется и концентрируется в указанном объеме элюата.

Предлагаемый метод является простым по выполнению и дешевым, т. к. оксид алюминия, находящийся на фильтре, после промывки не содержит молибдена и может быть использован повторно.

Правильность методики подтверждена анализом контрольных растворов, содержащих молибден, ванадий и вольфрам. Следует отметить, что при использовании оксида алюминия как сорбента и 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в качестве ПФ присутствие ванадия и вольфрама в исследуемом растворе не мешает выделению молибдена, т. к. они практически остаются на старте. Стартовую зону сорбента можно использовать для разделения и выделения ванадия от вольфрама. Об этом будет сообщено в дальнейшем.

ՏԱՐԲԵՐԻ ԽՏԱՑՈՒՄԸ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ԵՐՐԱՇԵՐՑ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

II. ԿՈՆՍՏԱՆԻ ԽՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԵՐԱ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ՎԱՆԱԴԻՎՈՒՄՑ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄՑ

Գ. Ս. ԿԱՅՐԱԿՅԱՆ Լ Ռ. Գ. ԿԱՅՐԱԿՅԱՆ

Աւտումնասիրվելի են մոլիբդենի պրեպարատիվ բանակները վանադիումից և վոլֆրամից բաժանելու և նրա լուծույթների խտացման պայմանները

ըրումատորաֆիայում օպտագործվող ալյումինիումի օքսիդի հաստ շերտերի միջոցով: Ճշտվել են առաջարկված եղանակի օպտիմալ պայմանները՝ ալ-սինթի շարժուն ֆազի բնույթը, նրա խտությունը, անցած ճանապարհի երկարությունը, շերտի հաստությունն ու պրոցեսի տեղությունը, և մոլիբդեն պարունակող նոսր լուծույթներից մոլիբդենի խտացման աստիճանը:

ELEMENTS CONCENTRATION BY PREPARATIVE TLC METHOD

II. THE CONCENTRATION OF MOLYBDENUM AND ITS SEPARATION FROM VANADIUM AND TUNGSTEN

D. S. GAIBAKIAN and R. D. GAIBAKIAN

The conditions for separation of preparative amounts of Mo from V and W and its concentration from solution using aluminum oxide thick layers have been studied.

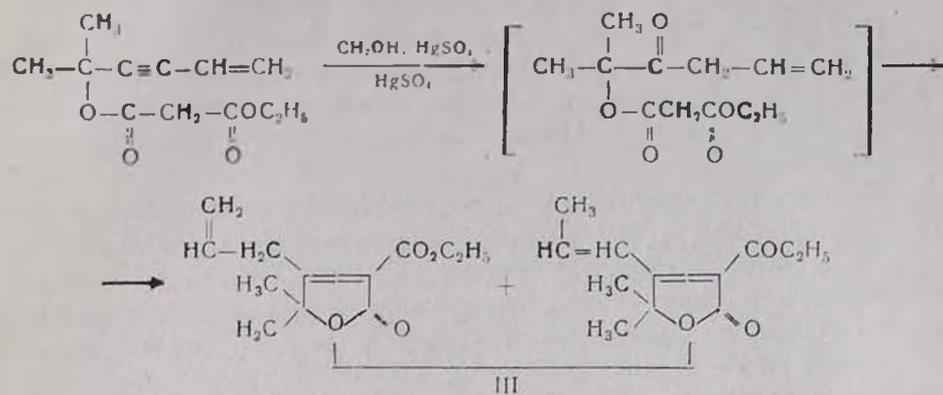
The optimal parameters of this method, e. q. the nature of mobile phase, its concentration and way passed, the thickness of the layers, the duration of process and the degree of saturation of Mo from Mo-containing dilute solutions have been specified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.—Концентрирование следов элементов. М., Наука, 1988, 268 г.
2. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.—Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982, 288 с.
3. Мицуике А.—Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М., Химия, 1986, 152 с.
4. Фраткин З. Г., Волхова М. И., Поливанова Н. Г.—Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 846.
5. Чащина О. В.—Ионообменное концентрирование в анализе микропримесей. Томск, ТГУ, 1980, 95 с.
6. Динчева Н., Цветанов К., Огнянова Е.—Годишн.НИИ цвет. металлургии, 1969, т. 7, с. 115.
7. Гайбакян Д. С., Гайбакян Р. Д.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 7—8, с. 411:

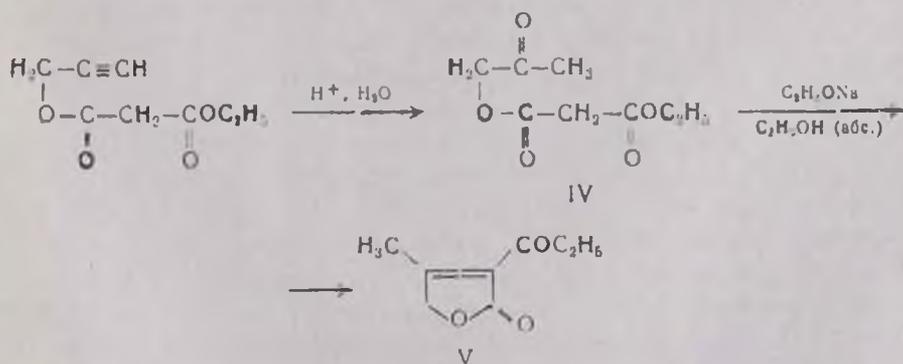
блюдалось резкое понижение выходов продуктов реакции (до 30—40%), по-видимому, вследствие конкурентного взаимодействия малоцихлорида со вторичными аминами.

При проведении гидратации тройной связи соединения I в 90% метаноле в присутствии сернокислой ртути и каталитических количеств серной кислоты при 60—65° нам удалось выделить продукт циклизации—2-этоксикарбонил-3-пропенил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III) с выходом 25%. Низкий выход связан, по всей вероятности, с частным осмолением продукта при вакуумной перегонке.



Наличие в ПМР спектре сигналов при 2,5 м. д. (2H, —CH₂—CH=CH₂) и 5,00—5,50 м. д. (3H, CH₂=CH—CH₂—), а также 2,2 м. д. (3H, —CH=CH—CH₃), и 4,0 м. д. (2H, CH₃—CH=CH—), наряду с другими, приведенными в экспериментальной части, говорит об образовании в результате циклизации двух изомерных соединений с аллильной или пропенильной группами.

Гладко протекает гидратация ацетиленовой связи в соединении II. Продукт IV выделен с выходом 60%, а затем подвергнут циклизации в присутствии этилата натрия в абсолютном этаноле с образованием 2-этоксикарбонил-3-метил-2-бутен-4-олида [V] с выходом 50%.



Строение соединений IV и V подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

ИК спектры снимались на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре „Varian T-60“ с рабочей частотой 60 МГц. Растворитель CCl_4 в качестве внутреннего стандарта использовался ГМДС. Чистота всех синтезированных соединений контролировалась методами ТС и ГЖ хроматографий. ТСХ проводилась на пластинках „Silufol UV-264“, проявление—парами йода или в УФ свете, ГЖХ—на приборе «ЛМХ 8-МД», катарометр, с использованием металлической колонки 3000×3 мм с наполнителем 2% QF-1 на носителе хроматон NAW-GMDS, при расходе гелия 40 мл/мин.

Применялся технический диметилвинилэтилкарбинол. Т. кип. $52^\circ/10$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4780$ [6]. Пропаргиловый спирт использовался после сушки над безводным сульфатом магния, т. кип. $109^\circ/680$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4305$ [7]. Малонилхлорид получен по известной методике [8].

Конденсация диметилвинилэтилкарбинола с малонилхлоридом.

а) К раствору 16,5 г (18,7 мл, 0,15 моля) диметилвинилэтилкарбинола в 75 мл абс. бензола добавляют 15,5 г (20,7 мл, 0,15 моля) триэтиламина и при интенсивном перемешивании и охлаждении прикапывают раствор 23 г (0,15 моля) малонилхлорида в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, приливают подкисленную воду до полного растворения образовавшейся соли, отделяют органический слой, водный трижды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния. Разгонкой получают 22 г (67%) соединения I, т. кип. $110^\circ/3$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4600$. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 1600 (CН=CН $_2$), 1720–1725 (C=O), 1750 (C=O лакт.), 2220 (C≡C), 3100 (CН=CН $_2$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,25 т (3H, J=7,5 Гц, OCH $_2$ CH $_2$), 2,60 с (6H, 2CH $_3$), 3,25 с (2H, -CH $_2$ -), 4,10 к (2H, J=7,5 Гц, OCH $_2$ CH $_2$), 5,30–5,80 м (2H, -CH=CН $_2$). Найдено, %: С 64,4; Н 7,3. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65,28; Н 7,14.

б) Аналогично из 7,15 г (8,1 мл, 0,065 моля) диметилвинилэтилкарбинола в 20 мл абс. бензола, 5,14 г (5,24 мл, 0,065 моля) пиридина и 9,8 г (0,065 моля) малонилхлорида в 15 мл абс. бензола получают 9,2 г (63,2%) соединения I с т. кип. $128\text{--}130^\circ/10$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4600$. По ГЖХ продукты, полученные методами а и б, полностью идентичны.

Конденсация пропаргилового спирта с малонилхлоридом. а) К раствору 9,24 г (9,7 мл, 0,165 моля) пропаргилового спирта в 50 мл абс. бензола добавляют 16,66 г (22,8 мл, 0,165 моля) триэтиламина и при интенсивном перемешивании и охлаждении прикапывают раствор 24,9 г (0,165 моля) малонилхлорида в 25 мл абс. бензола. Реакционную смесь перемешивают 2–3 ч при комнатной температуре. После обработки разгонкой в вакууме получают 22,5 г (80%) конденсированного продукта II с т. кип. $105^\circ/1$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4408$; ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 1720 (C=O сл. эф.), 1750 (C=O лакт.), 3280 (-C≡CH).

Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20 т (2Н, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3), 2,50 г (1Н, $J=4$ Гц, $\text{C}=\text{CH}$), 3,20 с (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 4,20 к (2Н, $J=4$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{O}-$). Найдено, %: С 56,62; Н 6,00. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,47; Н 5,83.

б) Аналогично из 8,4 г (8,86 мл, 0,15 моля) пропаргилового спирта в 40 мл абс. бензола, 11,95 г (12 мл, 0,15 моля) малонилхлорида в 20 мл абс. бензола получают 17,85 г (70%) соединения II с т. кип. 113—115°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4410, идентично о продукту, полученному по методу а (ГЖХ).

2-Этоксикарбонил-3-пропенил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III). Смесь 11,2 г (0,05 моля) I, 50 мл 90% метанола, 1 мл конц. серной кислоты и 1 г сернистой ртути (II) перемешивают при 60—65° 3—4 ч. Спирт отгоняют под небольшим вакуумом, остаток трижды промывают эфиром и фильтруют. Фильтраты сушат над сульфатом магния. Получают 2,8 г (25%) соединения III с т. кип. 162—165°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4680. ИК спектр, ν , см^{-1} : 910, 990 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1640 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1720, 1740 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эф.), 1760 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,2 т (3Н, $J=7,5$ Гц, OCH_2CH_3), 1,8 с (6Н, 2CH_3), 2,20 д (3Н, $J=6$ Гц, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,5 д (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,00 м (2Н, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,20 к (2Н, $J=7,5$ Гц, OCH_2CH_3), 5,00—5,0 м (3Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). Найдено, %: С 64,10; Н 7,35, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 94,28; Н 7,14.

2-Этоксикарбонил-2-метил-2-бутен-4-олид (V).

а) Смесь 3,2 г (0,0188 моля) соединения II, 0,5 мл конц. серной кислоты, 15 мл 90% этанола и 0,5 г сернистой ртути перемешивают при 60—65° 3—4 ч. Спирт отгоняют в небольшом вакууме, остаток трижды промывают эфиром и фильтруют. Фильтраты сушат над сульфатом магния. Разгонкой получают 3,7 г (60%) соединения IV с т. кип. 125°/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4330. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1740 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эф.), 1750 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,10 т (3Н, $J=16$ Гц, OCH_2CH_3), 2,05 с (3Н, CH_3), 3,2 с (2Н, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4,10 к (2Н, $J=16$ Гц, OCH_2CH_3), 4,60 с (2Н, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$). Найдено, %: С 51,25, Н 6,40, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 51,06, Н 6,33.

б) Смесь 5,6 г (0,03 моля) соединения IV и раствора 0,1 г натрия в 10 мл абс. этанола нагревают на кипящей водяной бане 5 ч. Отгоняют этанол, остаток подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Разгонкой в вакууме получают 2,5 г (50%) 2-этоксикарбонил-3-метил-2-бутен-4-олида с т. кип. 102—105°/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4745. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эф.), 1770 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,15 т (3Н, $J=16$ Гц, OCH_2CH_3), 2,05 с (3Н, CH_3), 3,2 с (2Н, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4,1 к (2Н, $J=16$ Гц, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 56,60, Н 6,10, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,47, Н 5,88.

ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԳԵՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ և Ա. Բ. ԴԱՎԻԹՅԱՆ

Դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի և մալոնիլքլորիդի կոնդենսման արդյունքի հիդրատացմամբ մեկ փուլով իրականացվել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-պրոպենիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի սինթեզը: Պրոպարգիլ սպիրտի և մալոնիլքլորիդի կոնդենսման արդյունքը հիդրատացնելիս ստացվել է ոչ ցիկլիկ արգասիք: Նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ վերջինիս ցիկլացումը բերել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-մեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի:

THE SYNTHESIS OF 2-BUTEN-4-OLID NEW DERIVATIVES ON
THE BASIS OF ACETYLENE BONDS CONTAINING SYSTEM

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

The synthesis of 2-etoxyacarbonyl-3-propenyl-4,4-dimethyl-2-buten-4-ol by the hydration of condensation product of dimethylvinylethyne alcohol with malonilchloride in one stage has been carried out. By the hydration of condensation product of propargyl alcohol and malonilchloride has been obtained noncyclic product, with further cyclization in sodium ethoxide leads to the formation of 2-etoxyacarbonyl-3-methyl-2-buten-4-ol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jones E. P. H., Whittham G. H., Whiting M. C. — J. Chem. Soc., 1957, № 11, p. 4625.
2. Bruson H. A., Irant F. W., Bobko E. — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 14, p. 365.
3. Leonard F., Waingant A., Horn H. — J. Org. Chem., 1956, v. 21, № 12, p. 1402.
4. Easton N. R., Dillard R. H. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 10, p. 3602.
5. Назаров И. Н., Гусев Б. Н., Куперов В. Ф. — Изв. АН СССР, 1965, т. 4, с. 688.
6. Назаров И. Н. — Усп. хим., 1945, т. 14, вып. 1, с. 3.
7. Reppe W. — Ann., 1955, B. 596, S. 32.
8. Brestew D. S., Paungarten E., Houser Ch. R. — J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1286.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КИНГА И ДРУГИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЯДУ 2-АЦЕТИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА.

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

Ереванский государственный университет

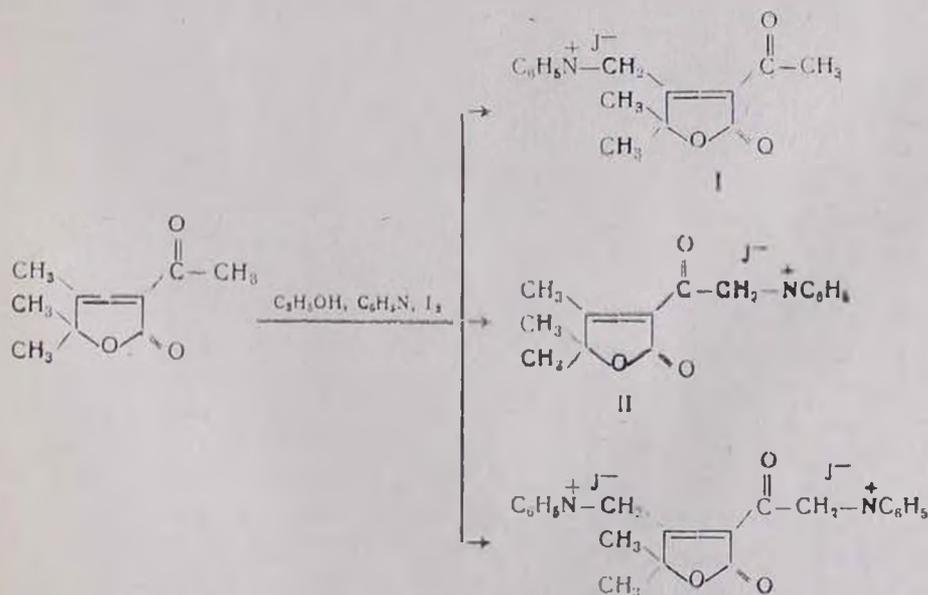
Поступило 21 IV 1995

Изучена реакция Кинга на примере 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. Показано, что реакция одновременно протекает как за счет метильной группы ацетила при C^2 атоме, так и за счет метильной группы при C^3 атоме бутенолидного кольца. На основе синтезированных йодпиридиниевых солей осуществлена реакция Крётке, приведшая к соответствующим N-оксидам, кислотным гидролизом которых получены ранее не известные формилпроизводные бутенолидного ряда.

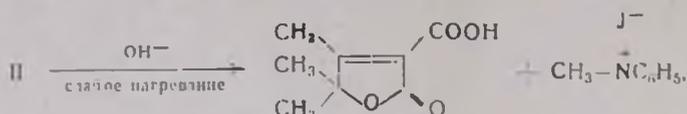
Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Ранее нами была изучена реакция Кинга [1] в ряду 2-бутен-4-олидов на примерах 2-этоксикарбонил- [2] и 2-циано-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов [3].

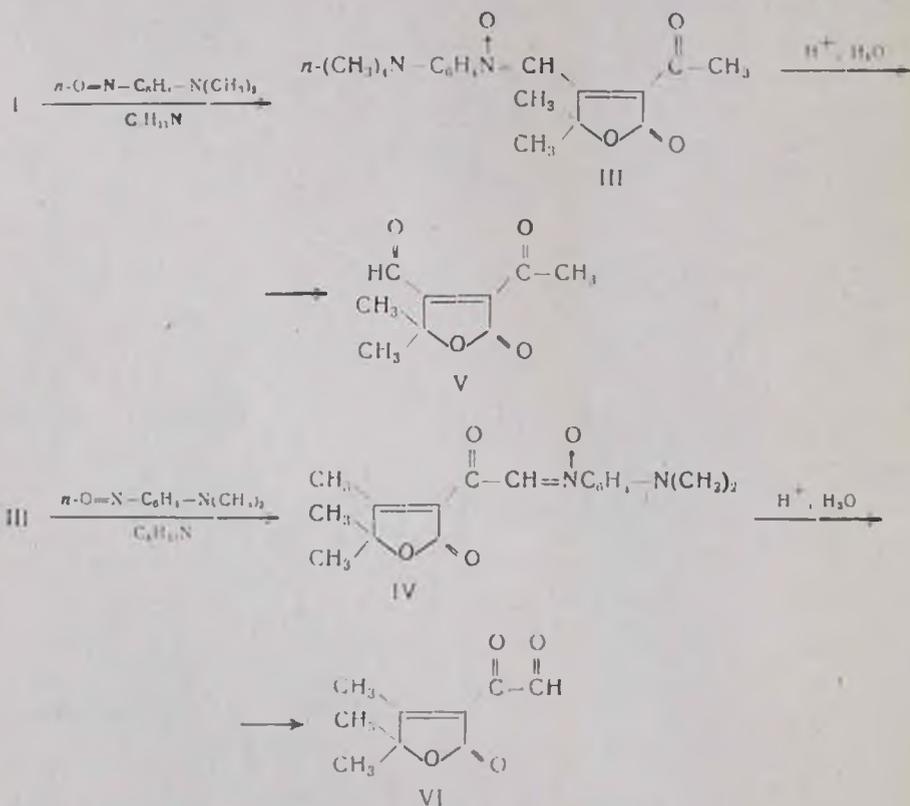
Осуществление этой реакции для 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [4] показало, что в результате ее образуются два вещества с разными физико-химическими свойствами — светло-коричневые игольчатые кристаллы с т. пл. 190° и кристаллы желтого цвета с т. пл. 235° . Поскольку в молекуле 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида присутствуют две активные метильные группы, можно было ожидать образования трех возможных продуктов согласно следующей схеме:



Данные элементного анализа, ИК и ПМР показали, что оба полученных вещества имеют один и тот же состав, соответствующий моноидопиридиновым солям I и II. В окончательном установлении структур полученных соединений решающим оказалось проведение их основного гидролиза. В случае светло-коричневых кристаллов основной гидролиз не привел к каким-либо изменениям (как и в случае с йодидом 2-этоксикарбонил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида [2]), а желтые кристаллы в аналогичных условиях, согласно работам [5, 6], трансформировались в 2-карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид [7]. Это позволило приписать им структуру йодида 2-пиридилийацил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (II), а светло-коричневым кристаллам — йодида 2-ацетил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I).



С солями I и II осуществлена реакция Кренке [8], т. е. взаимодействие с *p*-нитрозодиметиланилином в основной среде, приведшее к соответствующим *N*-оксидам III и IV с удовлетворительными выходами, дальнейшим кислотным гидролизом которых получены формальные производные V и VI.



Строение полученных соединений доказано элементным анализом, ИК и ПМР спектральными данными, а в случае продуктов V и VI получены также соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре «UR-20» в тонком слое вазелинового масла, спектры ПМР—на приборах „Varian T-60“ с рабочей частотой 60 МГц и „Tesla BS-497“ с рабочей частотой 100 МГц с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Чистота синтезированных соединений проверялась методом ТСХ на пластинках „Silufol UV-254“, проявление—парами йода или в УФ—свете.

Иодиды 2-ацетил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) и 2-пиридинийацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (II). К раствору 2,54 г (0,01 моля) йода в смеси 10 мл пиридина и 40 мл этанола приливают раствор 1,68 г (0,01 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида в 10 мл этанола. Реакционную смесь кипятят 10 ч. После отгонки растворителей кристаллический остаток 10 мин кипятят с 50 мл этанола, нерастворившиеся кристаллы быстро отфильтровывают. После высушивания получают соединение II в виде желтых кристаллов (табл. 1, 2). Из фильтрата выпадают светло-коричневые игольчатые кристаллы соединения I (табл. 1, 2).

2-Карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид [7]. К раствору 0,37 г (0,001 моля) II в 3,5 мл смеси этанол-вода, 1:1 добавляют 0,16 г сухого едкого натра и в течение 15—20 мин нагревают на водяной бане при 50—55°. После подкисления реакционной смеси разбавленной соляной кислотой (1:1) экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом магния, после отгонки эфира получают 0,1 г (58,8%) белых игольчатых кристаллов с т. пл. 190° (из ксилола), которые по ТСХ идентичны ранее полученным кристаллам 2-карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [7].

N-Оксид 2-ацетил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (III). К суспензии 0,37 г (0,001 моля) соединения I в 10 мл этанола, добавляют 0,15 г (0,001 моля) п-нитрозодиметиланилина и 0,084 г (0,001 моля) пиперидина. Реакционную смесь перемешивают 4—5 ч при комнатной температуре, затем добавляют 10 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, получают соединение III (табл. 1, 2).

N-Оксид 2-пиридинийацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (IV). Аналогично взаимодействием 0,37 г (0,001 моля) соединения II, 0,15 г (0,001 моля) п-нитрозодиметиланилина и 0,084 г (0,001 моля) пиперидина получают IV (табл. 1, 2).

2-Ацетил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (V). 0,47 г (0,0015 моля) N-оксида III растворяют в 50 мл горячей воды и добавляют 4 мл конц. соляной кислоты. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 ч, экстрагируют эфиром, эфирные экстракты сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира получают соединение V (табл. 1, 2), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190—192°.

2-Формилкарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-1-олид (VI). 0,47 г. (0,0015 моля) N-оксида IV растворяют в 50 мл горячей воды и добавляют 4 мл конц. соляной кислоты. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получают соединение VI (табл. 1, 2). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 183—185°.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений I—IV

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R _f *
			С	Н	N		С	Н	N	
I	40,4	190	44,6	6,04	4,0	C ₁₁ H ₂₁ O ₃ Nl	44,41	5,55	3,7	0,52
II	48,5	235	44,8	6,05	3,9	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ Nl	44,44	5,55	3,7	0,50
III	63	180	65,20	6,0	9,0	C ₁₇ H ₂₃ O ₁ N ₂	64,56	6,33	8,86	0,63
IV	65	200	65,0	6,78	8,5	C ₂₂ H ₃₀ O ₁ N ₂	64,56	6,33	8,86	0,60
V	43	34—36	60,0	6,05	—	C ₉ H ₁₀ O ₄	59,34	5,49	—	0,72
VI	36	40—41	56,3	5,75	—	C ₉ H ₁₀ O ₂	59,34	5,49	—	0,68

* — бензол:ацетон, 2:1.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений I—VI

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д. (в ДМСО-d ₆)
I	1640 (C=C), 1730 (C=O, кет.), 1775 (C=O лакт.) 2500—2800	1,7 с (6H, 2CH ₃), 2,65 с (3H, COCH ₃), 6,65 с (2H, —CH ₂ —), 8,40—9,20 м (5H)
II	1645 (C=C), 1720 (C=O, кет.), 1780 (C=O, лакт.), 2550—2800	1,75 с (6H, 2CH ₃), 2,7 с (3H, COCH ₃), 6,65 с (2H, —CH ₂ —), 8,50—9,50 м (5H)
III	1530 (C=C, аром.), 1620 (=CH), 1640 (C=C), 1720 (C=O, кет.), 1780 (C=O, лакт.)	1,4 с (6H, 2CH ₃), 1,75 с [6H, N(CH ₃) ₂], 2,0 с (3H, COCH ₃), 6,20—6,45 д (2H, J=9), 7,90 д (2H, J=9), 8,30 с (1H)
IV	1595 (C=C, аром.), 1620 (=CH), 1640 (C=C), 1730 (C=O, кет.), 1790 (C=O, лакт.)	1,2 с (6H, 2CH ₃), 1,75 с [6H, N(CH ₃) ₂], 2,03 с (3H, CH ₃), 6,75 д (2H, J=9), 7,90 д (2H, J=9), 8,60 с (1H)
V	1640 (C=C), 1660 (C=O, альд.), 1720 (C=O, кет.), 1770 (C=O, лакт.)	1,75 с (6H, 2CH ₃), 2,75 с (3H, COCH ₃), 10,0 с (1H, CHO)
VI	1630 (C=C), 1650 (C=O, альд.), 1710 (C=O, кет.), 1775 (C=O, лакт.)	1,75 с (6H, 2CH ₃), 2,65 с (3H, 10,0 с (1H, CHO)

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԿԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԿԱՎԱՌՈՒՄ

2-ԱՑԵՏԻԼ-3,4,4-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԳԻ ՇԱՔՔՈՒՄ
ԲԻՆԿԻ ԻՆԱԿՑԻԱՅԻ ԵՎ ԱՅԼ ՎՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՌԵՍՈՒՄԱՍԵՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԴԱՎԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-ացետիլ-3,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի Քինգի ռեակցիան: Ցույց է տրվել, որ փոխազդեցությունը միաժամանակ ընթանում է ինչպես բուտենոլիդային օղակի C² ատոմի մոտ գտնվող ացետիլի մեթիլ խմբի, այնպես էլ C³ ատոմի մոտ գտնվող մեթիլ խմբի հաշվին: Սինթեզված յոդպիրիդինիումային աղերի հիման վրա իրականացվել է կրյունկեի ռեակցիան, որը բերել է համապատասխան N-օքսիդների առաջացմանը: Վերջինների թթվային հիդրոլիզը բերել է բուտենոլիդային շարքի նախկինում անհայտ ֆորմիլ ածանցյալների ստացմանը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

INVESTIGATION OF KING'S REACTION AND OTHER TRANSFORMATIONS ON THE BASIS OF 2-ACETYL-3,4,4-TRIMETHYL-2-BUTEN-4-OLYD

A. A. AVEISSIAN, G. G. TOKMAJIAN and A. B. DAVIAN

King's reaction of 2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-buten-5-olylid has been investigated. It has been shown that interaction takes place simultaneously at the expense of acetyl methyl group by C² atom of butenolyde ring and of methyl group by C³ atom. On the basis of synthesized iodopyridine salts corresponding N-oxides were obtained by Krönke reaction. The acid hydrolysis of the latter results in formation of new, formerly unknown, formyl derivatives of butenolyde series.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции. М., Химия, 1976, с. 304.
2. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б., Аветисян И. Г. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 9—10, с. 539.
3. Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С., Шапошникова Г. Н. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 5, с. 293.
4. Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т. — ЖОРХ, 1971, т. 7, № 5, с. 962.
5. Krönke F. — Angew. Chem., 1963, Bd. № 75, № 4, S. 181.
6. Hart G., Potts K. T. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, — 8, p. 2940.
7. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 688.
8. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции. М., Химия, 1976, с. 238.

β -N-СИММ-ТРИАЗИНИЛАМИНОЭТИЛДИТИОКАРБАМАТЫ

К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 13 XI 1992

Синтезированы β -N-симм-триазиныламиноэтилдитиокарбаты триалкиламмония цинка и осуществлены их некоторые превращения.

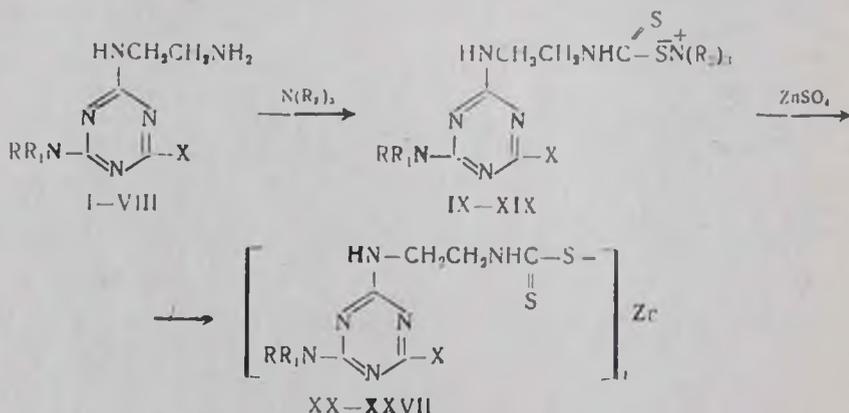
Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Известно, что на основе этилендиамина получен ряд дитиокарбаматов, некоторые из которых рекомендованы к массовому применению в сельском хозяйстве в качестве высокоактивных фунгицидов [1—3].

Поскольку триазиновое кольцо является одним из важнейших структурных фрагментов новых пестицидных препаратов, в том числе и фунгицидов, представляли определенный интерес синтез и изучение N-симм-триазиныламиноэтилдитиокарбаматов. Способ получения необходимых исходных β -симм-триазиныламиноэтиламинов I—VIII был описан нами ранее и основан на взаимодействии четвертичных аммониевых солей симм-триазинового ряда с этилендиамином [4]. В той же работе было показано, что полученные таким образом амины по месту первичной аминогруппы вступают в реакции с арилсульфохлоридами и изоцианатами.

В настоящей работе установлено, что в отличие от этилендиамина, амины I—VIII под действием водного раствора едкого натра и сероуглерода не образуют соответствующих дитиокарбаматов, что, по видимому, следует объяснить неустойчивостью их солей в водной среде.

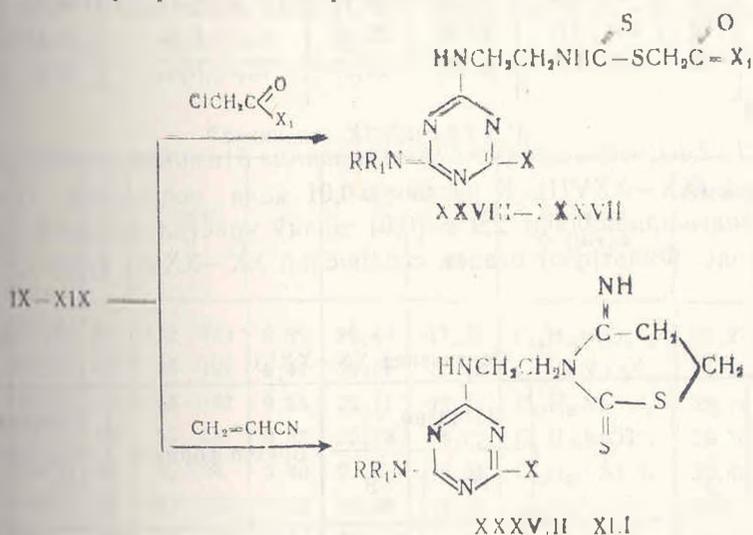
В подтверждение сказанному, соединения I—VIII в среде абсолютного бензола под действием третичного амина и сероуглерода легко и с хорошими выходами переходят в ожидаемые дитиокарбаты триалкиламмония IX—XIX. Последние были переведены в не растворимые в воде цинковые дитиокарбаты XX—XXVII.



I, IX, XX. $R=R_1=CH_3$, $X=OCH_3$; II, X, XXI. $R=R_1=CH_3$, $X=SCH_3$;
 III, XI, XXII. $R=R_1=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$; IV, XII, XXIII. $R=R_1=C_2H_5$, $X=N(C_2H_5)_2$;
 V, XIII, XXIV. $R=H$, $R_1=C_2H_5$, $X=NHC_2H_5$; VI, XIV, XXV. $R=H$, $R_1=iso-C_3H_7$,
 $X=NHC_2H_5$; VII, XV, XXVI. $R=H$, $R_1=C_2H_5$, $X=OCH_3$;
 VIII, XVI, XXVII. $R=H$, $R_1=C_2H_5$, $X=SCH_3$; XVIII. $R=R_1=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$;
 XIX. $R=R_1=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$;
 IX—XVI. $R_2=CH_3$; XVII—XIX. $R_2=C_2H_5$.

Известно, что в ряде случаев наличие остатка уксусной кислоты придает соединениям высокую физиологическую активность, поэтому нами было изучено взаимодействие карбаматов IX—XIX с производными монохлоруксусной кислоты.

Установлено, что если амид и эфир указанной кислоты образуют ожидаемые S-карбонметокси (амидо)метилдитиокарбаматы, то акрилонитрил вместо ожидаемых S-цианэтилдитиокарбаматов дает продукты их внутримолекулярного иминирования.



XXVIII, XXXIII, XXXVII. $R=R_1=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$;
 XXIX, XXXIV, XXXIX. $R=R_1=CH_3$, $X=OCH_3$; XXX, XXXV, XL. $R=R_1=CH_3$,
 $X=SCH_3$; XXXI, XXXVI. $R=H$, $R_1=C_2H_5$, $X=NH-iso-C_3H_7$;
 XXXII, XXXVII, XLI. $R=H$, $R_1=iso-C_3H_7$, $X=OCH_3$.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. Индивидуальность веществ проверяли методом ТСХ на пластинках «Silufol UV254», элюен-ацетон-гексан, проявление раствором 0,4% бром-фенола синего.

β -N-(2,4-Дизамещенные-симм-триазинил-6)аминоэтилдитиокарбаматы триалкиламмония (IX—XIX). К суспензии 0,025 моля соединения 1—VIII в 5 мл абс. бензола при 0° и перемешивании по порциям добавляют 0,031 моля триалкиламина в 5 мл абс. бензола, затем 2,3 г (0,031 моля) сероуглерода. Реакционную смесь оставляют при 20—25° на 4 ч, фильтруют и получают соединения IX—XIX (табл. 1).

Соединения IX—XIX

Соедине- ние	Выход, %	Т. пла, °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
IX	80	78—80	28,47	18,12	$C_{12}H_{12}N_7OS_2$	28,24	18,44
X	77	107—108	26,87	26,81	$C_{12}H_{12}N_7S_3$	27,00	26,45
XI	83	116—118	30,54	17,32	$C_{13}H_{12}N_8S_2$	30,85	17,63
XII	77	103—105	27,01	15,61	$C_{17}H_{12}N_8S_2$	26,73	15,27
XIII	83	60—62	31,23	17,84	$C_{11}H_{12}N_8S_1$	30,75	17,63
XIV	85	48—50	26,11	15,03	$C_{11}H_{10}N_8S_2$	25,87	14,78
XV	80	50—52	28,02	18,76	$C_{12}H_{12}N_7OS_2$	28,24	18,44
XVI	95	95—97	27,31	26,06	$C_{12}H_{12}N_7S_3$	27,00	26,45
XVII	85	43—45	21,59	16,17	$C_{10}H_{13}N_7OS_2$	24,32	15,88
XVIII	80	115—117	23,96	23,32	$C_{16}H_{11}N_7S_3$	24,20	23,70
XIX	90	215—217	27,49	16,27	$C_{11}H_{11}N_8S_2$	27,86	15,92

β -N-(2,4-Дизамещенные-симм-триазинил-6)аминоэтилдитиокарбаматы цинка (XX—XXVII). К раствору 0,01 моля соединения IX—XIX в 20 мл воды прибавляют 2,9 г (0,01 моля) кристаллического сернокислого цинка. Фильтруют осадок соединений XX—XXVII (табл. 2).

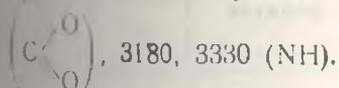
Таблица 2

Соединения XX—XXVII

Соедине- ние	Выход, %	Т. пла, °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
XX	98	148—150	26,51	19,74	$C_{18}H_{30}N_{12}O_2S_4Zn$	26,29	20,03
XXI	86	161—163	25,40	28,94	$C_{18}H_{20}N_{12}S_6Zn$	25,04	28,61
XXII	95	213—215	29,76	19,48	$C_{20}H_{30}N_{14}S_4Zn$	29,47	19,25
XXIII	56	125—127	25,39	16,81	$C_8H_{12}N_{14}S_4Zn$	25,23	16,47
XXIV	72	153—155	29,69	19,57	$C_{20}H_{30}N_{14}S_4Zn$	29,47	19,25
XXV	69	160—162	24,97	16,08	$C_{22}H_{40}N_{14}S_4Zn$	25,23	16,47
XXVI	96	148—150	26,44	19,69	$C_{18}H_{20}N_{12}O_2S_4Zn$	26,29	20,03
XXVII	68	136—138	25,37	29,01	$C_{18}H_{30}N_{12}S_6Zn$	25,04	28,61

β -N-(2,4-Дизамещенные-симм-триазинил-6)аминоэтил-s-карбонметоксиметилдитиокарбаматы (XXVIII—XXXII). Соединение XXVIII (R = R₁ = CH₃, X = N(CH₃)₂). К суспензии 4 г (0,01 моля) соединения XIX в 10 мл воды при 0° и перемешивании прибавляют по каплям 1,1 г (0,01 моля) метилхлорацетата. Реакционную смесь перемешивают при

70—25° 3 ч., приливают 10 мл воды и фильтруют соединение XXVIII. Выход 3,3 г (89%), т. пл. 132—134° (50% этанол). Найдено, %: N 26,02; S 17,39. $C_{13}H_{23}N_7O_2S_2$. Вычислено, %: N 26,27; S 17,15. R_f 0,39. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1540, 1560, 1580 (C=N сопр.), 1740



Соединения XXIX—XXXII получены аналогично.

β -N-(2,4-Дизамещенные-симм триазинил-6)аминоэтил-S-карбонамидо-метилдитиокарбаматы (XXVIII—XXXVII). Соединение XXXIII (R = R₁ = CH₃, X = N(CH₃)₂). Аналогично предыдущему описанию из 4 г (0,01 моля) соединения XIX и 0,94 г (0,01 моля) хлорацетамида получают 3,1 г (86%) соединения XXXIII, т. пл. 197—199°. Найдено, %: N 31,43; S 18,09. $C_{12}H_{22}N_8OS_2$. Вычислено, %: N 31,28; S 17,87. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1540, 1550, 1570 (C=N сопр.), 1670 (C=O амид), 3290, 3410 (NH).

Таблица 3

Соединения XXVIII—XXXVII

Соединение	X ₁	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					C	H		N	S
XXVIII	OCH ₃	89	132—134	0,39	26,40	17,38	C ₁₃ H ₂₃ N ₇ O ₂ S ₂	26,27	17,16
XXIX	OCH ₃	85	196—197	0,41	23,51	17,49	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₃ S ₂	23,33	17,77
XX	OCH ₃	50	165—167	0,55	22,11	25,34	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₂ S ₃	22,34	25,53
XXXI	OCH ₃	89	53—55	0,53	25,63	16,82	C ₁₄ H ₂₅ N ₇ O ₂ S ₂	25,32	16,54
XXXII	OCH ₃	86	52—54	0,40	22,67	16,91	C ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₃ S ₂	22,46	17,11
XXXIII	NH ₂	86	197—199	0,38	30,98	18,20	C ₁₂ H ₂₂ N ₈ OS ₂	31,28	17,88
XXXIV	NH ₂	89	125—127	0,52	28,32	18,21	C ₁₁ H ₁₉ N ₇ O ₂ S ₂	28,41	18,55
XXXV	NH ₂	88	128—130	0,44	26,84	27,00	C ₁₁ H ₁₉ N ₇ OS ₃	27,15	26,59
XXXVI	NH ₂	82	79—81	0,40	27,60	17,57	C ₁₂ H ₂₄ N ₇ OS ₃	27,37	17,88
XXXVII	NH ₂	69	70—72	0,37	27,58	18,17	C ₁₂ H ₂₁ N ₇ O ₂ S ₂	27,30	17,83

2-Тио-3-[N(2,4-бис-диметиламино-симм-триазинил-6)]-4-иминотриазин (XXXVIII). 2 г (0,005 моля) соединения XIX в 10 мл акрилонитрила при перемешивании нагревают при 55—60° 3 ч. Отгоняют избыток акрилонитрила, к остатку приливают 10 мл воды и фильтруют соединение XXXVIII. Выход 1,5 г (86%), т. пл. 246—248°. Найдено, %: N 31,82; S 18,37. $C_{13}H_{22}N_8S_2$. Вычислено, %: N 31,64; S 18,08. R_f 0,38 (ацетон-гексан, 10:13), ИК спектр, ν , см⁻¹: 1520, 1540, 1560 (C=N сопр.), 1630 (C=NH), 3160 (NH), M⁺ 354 (—86).

Физико-химические характеристики соединений этого ряда приведены в табл. 4.

Соединения XXXIX—XLI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
XXXIX	93	185—187	0,50	28,91	18,94	C ₁₂ H ₁₉ N ₂ OS ₂	28,74	18,76
XL	90	242—245	0,40	27,26	27,10	C ₁₂ H ₁₉ N ₂ S ₃	27,45	26,89
XLI	70	178—180	0,42	27,89	18,31	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ OS ₃	27,61	18,02

β-N-SYM-TRIAZINILAMINOETHYLDITHIOCARBAMATES

Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Սինթեզվել են տրիալկիլամինների և ցինկի β-N-սիմ-տրիազինիլամինալթիլդիթիոկարբամատները և իրականացվել են նրանց որոշ փոխարկումները:

β-N-SYM-TRIAZINILAMINOETHYLDITHIOCARBAMATES

K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and V. V. DOVLATIAN

The synthesis of trialkylamino and Zinc salts of N-sym-triazinil amino-ethylthio carbamates has been carried out and some of their transformations have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н., Белобризов Ю. И.—Хим. пром., 1966, с. 569.
2. Мельников Н. Н., Соколова Е. М.—Хим. пром., 1967, с. 652.
3. Андреева Е. И., Мельников Н. Н.—В сб. «Химические средства защиты растений», М. ВНИИХСЗР, 1970, вып. 1, с. 135.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. М.—ХГС, 1993, № 6 (312), с. 818.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНО(ОКСИ)ФЕНОКСИ-СИММ-ТРИАЗИНОВ

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

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 27 VII 1993

Показано, что симм-триазилтриметиламмоний хлориды при взаимодействии с аминофенолами в присутствии щелочи образуют аминофеноксисимм-триазины, которые легко ацилируются, при diazотировании переходят в оксифеноксисимм-триазины. Синтезированные также взаимодействием хлор-симм-триазинов со смесью гидроксиона и щелочи. Полученные соединения алкилированы диметилсульфатом и этиловым эфиром α -бромпропионовой кислоты.

Взаимодействием указанных ЧАС с 4-оксифеноксинацетамидом получены симм-триазинилоксифеноксинацетамиды.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

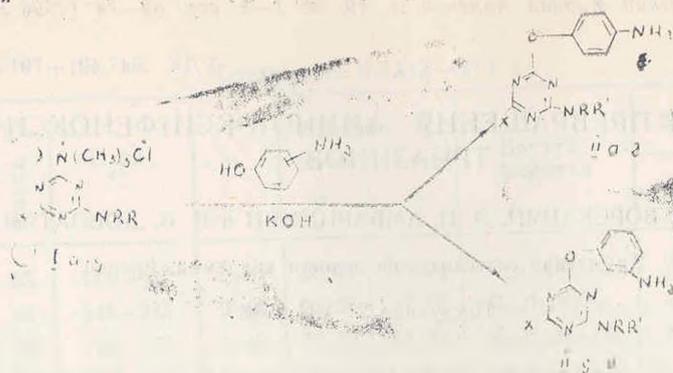
Арилоксипропионовые кислоты, в частности 2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота, широко применяются для защиты зерновых культур от двудольных сорняков [1], а их ближайшие аналоги—арилоксифеноксипропионовые кислоты весьма эффективны в борьбе с однодольными сорняками [2]. Некоторые представители этого ряда соединений, например, препарат «Дихлофоп»—метилловый эфир α -4-(2,4-дихлор)феноксипропионовой кислоты [3], нашли практическое применение для борьбы с овсюгом, клевером и просянками в посевах пшеницы и двудольных культур.

Указанная особенность биологических свойств арилоксифеноксипропионовых кислот характерна также для соответствующих гетерил-оксифеноксипропионовых, содержащих в основном пиридиновое, бензоксазолное и бензотиазолное кольца [4—6].

В поисках новых противозлаковых гербицидов нами осуществлен синтез производных симм-триазинилоксифеноксипропионовых кислот. Ключевыми промежуточными продуктами для синтеза намеченных соединений могли послужить 4-амино(окси)феноксисимм-триазины.

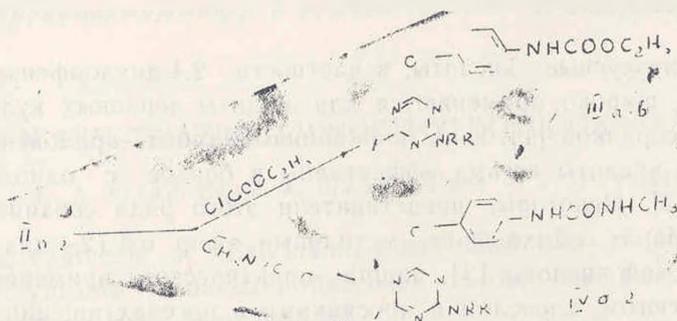
Нами осуществлено взаимодействие четвертичных аммониевых солей симм-триазинового ряда (Ia-d) с аминофенолами.

Поскольку при этом следовало ожидать образования как O-, так и N-производных, синтез был проведен в щелочной среде. В результате получены в основном *n*- и *m*-аминофеноксисимм-триазины (II a-i).



Ia, IIa, R=R'=CN₂; **Iб, IIб, R=C₂H₅, R'=H**; **Iв, IIв, R=i-C₃H₇, R'=H**;
Iг, IIг, R=CH₃, R'=H; **Iа, IIд, R=R'=CH₃**; **Iб, IIе, R=C₂H₅, R'=H**;
Iв, IIж, R=i-C₃H₇, R'=H; **Iг, IIз, R=CH₃, R'=H**; **Iд, IIи, R=CH₃, R'=CH₃**.

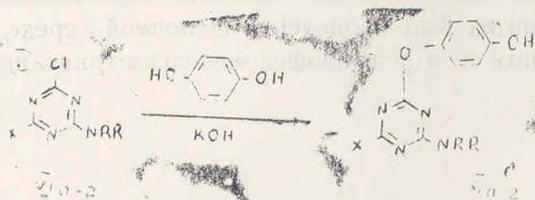
Полученные соединения ацилированы хлоругольным эфиром и метилизоцианатом.



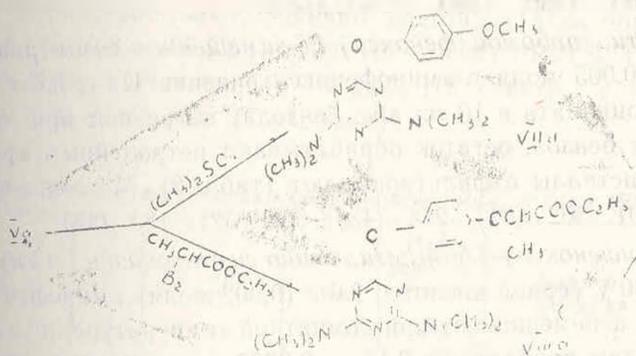
Из соединения II а в условиях реакции диазотирования получен 4-оксифенокен-симм-триазин (V а).



Соединения Va-г были получены также взаимодействием хлор-симм-триазинов (VIa-г) [7] с гидрохиноном в присутствии щелочи.



Наличие в полученных соединениях свободного фенольного гидроксидла подтверждено их алкилированием диметилсульфатом и этиловым эфиром α -бромпропионовои кислоты.



Показана принципиальная возможность синтеза амидов симметричных триазилилфеноксиалканкарбоновых кислот путем конденсации симметричных триазилилтриметиламмоний хлоридов I а-в с 4-оксифеноксиацетамидом



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «Specord—UR—75» в вазелиновом масле или в виде брикетов с КВг, ТСХ проведена на пластинках «Silufol, UV—254», элюент—ацетон-гексан, 1:2, проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4$ БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(*n*-Аминофенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IIа-г). Смесь 0,7 г (0,01 моля) 84% порошкообразного едкого кали, 1,1 г (0,01 моля) *n*-аминофенола, 5 мл диоксиана перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем при охлаждении льдом порциями добавляют 0,01 моля четвертичной соли Iа-д. Перемешивают при комнатной температуре 5—6 ч, оставляют на ночь. Удаляют диоксан, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3330, 3450 (NH_2), 1200, 1130 (COC). Масс-спектр, m/z , %: M^+ 274, (100), 245 (48); 183 (80), 109 (32).

Аналогично получают 2-(*m*-аминофенокси)-4,6 замещенные—симм-триазины (IIд-и) (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300, 3400 (NH_2), 1150, 1200 (COC).

2-(*n*-Карбэтоксиаминофенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IIIа-д). К смеси 0,01 моля *n*-аминофенокси-триазина IIа-в и 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10—15 мл абс. бензола при охлаждении льдом и не-

ремешивании по каплям прибавляют 1,1 г. (0,01 моля) этилового эфира хлоругольной кислоты. Смесь нагревают при 60—70° 5—6 ч, удаляют бензол, прибавляют 10 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300—3350 (NH), 1660, 1680 (C=O), 1500, 1550, 1590 (C=C аром).

2-(*п*-Метилкарбамоилфенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IV-а-г). Смесь 0,005 моля *п*-аминофенокситриазина IIа-г, 0,3 г (0,005 моля) метилизоцианата в 10 мл абс. бензола нагревают при 50—55° 5—6 ч. Удаляют бензол, остаток обрабатывают петролейным эфиром и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 2). Масс-спектр, m/z , %: M^+ 331 (100), 302 (81), 274 (43), 258 (22), 183 (18):

2-(*п*-Оксифенокси)-4,6-диметиламино-симм-триазин (Va) из IIа. Смесь 1 мл 40% серной кислоты, 0,6 г (0,002 моля) аминофенокси-симм-триазина IIа перемешивают при комнатной температуре 30 мин. При охлаждении льдом прибавляют 0,15 г (0,0022 моля) нитрата натрия. Продолжают перемешивание при 0—5° в течение 3 ч, оставляют на ночь, нейтрализуют карбонатом натрия до pH 8, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход Va 0,42 г (66,0%), т. пл. 208—210°, R_f 0,43. Найдено, %: N 24,9. $C_{13}H_{17}N_5O_2$. Вычислено, %: N 25,4.

Таблица 1

2-(*п*-Аминофенокси)-4,6-замещенные-симм-триазины (IIа-и)

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Най-	Брутто-	Вычис-
					дено, %		формула
					N		N
IIа	$N(CH_3)_2$	77	148—149	0,37	30,40	$C_{13}H_{18}N_6O$	30,65
IIб	NHC_2H_5	62	216—217	0,48	30,20	$C_{13}H_{18}N_5O$	30,65
IIв	NHC_2H_5-t	86	253—255	0,44	27,61	$C_{15}H_{22}N_6O$	27,81
IIг	CH_3O	79	188—189	0,47	28,05	$C_{11}H_{13}O_2N_6$	28,79
IIд	$N(CH_3)_2$	90	142—143	0,53	30,20	$C_{13}H_{18}N_6O$	30,65
IIе	NHC_2H_5	95	164—165	0,42	31,15	$C_{13}H_{18}N_5O$	30,65
IIж	NHC_2H_5-t	80	201—203	0,5	28,18	$C_{15}H_{22}N_6O$	27,81
IIз	OCH_3	66	143—145	0,41	28,03	$C_{11}H_{13}N_5O_2$	28,34
IIи	OCH_3	77	166—169	0,37	26,30	$C_{12}H_{15}N_5O_2$	26,72

2-(*п*-Оксифенокси)-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (Va-г) из VIа-г. Смесь 0,01 моля симм-триазина VIа-г, 1,75 г (0,16 моля) гидроксина, 1,12 г (0,16 моля) 84% едкого кали в 10 мл диметилсульфоксида нагревают при 125—130° 5—6 ч. Охлаждают, осаждают 20—25 мл водой, полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3170—3200 (OH), 1470, 1500, 1600 (C=C аром), 1080—1100 (COC):

2-(*п*-Метоксифенокси)-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (VIIа). К 0,7 г (0,01 моля) 84% мелкоизмельченного едкого кали в 15 мл аце-

тона прибавляют 2,75 г (0,01 моля) *p*-(оксифенокси)-симм-триазина Va. Перемешивают 1—2 ч при комнатной температуре. К полученной соли при охлаждении льдом прибавляют 1,3 мл (0,01 моля) диметилсульфата, перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Отфильтровывают, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой. Выход Va 2,8 г (96,5%), т. пл. 107—109°; R_f 0,4; Найдено, %: N 23,9, $C_{14}H_{19}N_5O_2$. Вычислено, %: N 24,2. ИК спектр, ν , cm^{-2} : 1080, 1100 (C=O), 1470, 1580, 1600 (C=C аром).

Таблица 2

2-*p*-Карбокси (2-*p*-метилкарбамоил)аминофенокси-симм-триазины (IIIa-б, IVa-г)

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
					N		N
IIIa	$N(CH_3)_2$	98	118—120	0,45	23,90	$C_{14}H_{17}N_5O_3$	24,27
IIIб	NHC_2H_5	94	183—184	0,5	25,10	$C_{15}H_{22}N_5O_3$	24,27
IIIв	NHC_3H_7-l	80	238—240	0,55	21,98	$C_{15}H_{26}N_5O_3$	22,46
IVa	$N(CH_3)_2$	89	206—208	0,45	29,24	$C_{16}H_{21}N_7O_2$	29,60
IVб	NHC_2H_5	88	168—170	0,35	29,91	$C_{16}H_{25}N_7O_2$	29,60
IVв	NHC_3H_7-l	97	210—212	0,5	26,9	$C_{17}H_{30}N_7O_2$	27,3
IVг	CH_3O	93	132—134	0,37	27,45	$C_{13}H_{16}N_5O_3$	27,63

Таблица 3

2-(*p*-Оксифенокси)(4,6-бис-замещенные-симм-триазины (Va-г) и *p*-оксифеноксиацетамиды (IXa-в))

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
					N		N
Va	$N(CH_3)_2$	86	210—212	0,46	25,1	$C_{12}H_{17}N_5O_2$	25,4
Vб	NHC_2H_5	75	224—225	0,35	25,8	$C_{13}H_{21}N_5O_2$	25,4
Vв	NHC_3H_7-l	90	218—220	0,4	23,47	$C_{15}H_{25}N_5O_2$	23,1
Vг	NHC_3H_7-i	55	220—222	0,55	24,05	$C_{15}H_{25}N_5O_2$	24,22
IXa	$N(CH_3)_2$	87	180—182	0,5	25,18	$C_{13}H_{20}N_5O_3$	25,33
IXб	NHC_2H_5	63	228—230	0,4	25,22	$C_{15}H_{25}N_5O_3$	25,33
IXв	NHC_3H_7-l	77	240—242	0,38	22,98	$C_{17}H_{31}N_5O_3$	23,33

Этиловый эфир α -(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил)-2-*p*-оксифенокси)пропионовой кислоты (VIIIa). Смесь 2,75 г (0,01 моля) оксифенокситриазина Va, 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 5—7 мл ацетона перемешивают 0,5—1 ч. Прибавляют 5—6 мл диметилформамида, затем 2 г (0,01 моля) этилового эфира α -бромпропионовой кислоты. Смесь нагревают при 60—70° 6—8 ч. Удаляют ацетон, прибавляют 20—25 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают. Выход соедине-

ния VIIa 3 г (80%), т. п.л. 70—72° Rf 0,35 Найдено, %: N 20,6; C₁₈H₂₅N₅O₄. Вычислено, %: N 20,9. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (C=O), 1470, 1500, 1580 (C=C аром), 1200, 1130 (COC).

4,6-Замещенные симм-триазины-2-(п-оксифенокси)ацетамиды (IХав). Смесь 0,7 г (0,01 моля) едкого кали. 3—4 мл диоксиана, 1,67 г (0,01 моля) оксифеноксиацетамида перемешивают при комнатной температуре, затем прибавляют 0,01 моля Iа-в. Перемешивают при комнатной температуре 1—2 ч и оставляют на ночь. Удаляют диоксан, обрабатывают водой и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3330, 3450 (NH₂), 1200, 1130 (COC).

ԱՄԻՆԱ (ՕՔՍԻ) ՖԵՆՕՔՍԻ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ս. ՈՐՄԿԱՆՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Յույն է տրված, որ սիմ-տրիազինների շորրորդային ամոնիումային աղերը հիմքի ներկայությամբ ամինաֆենոլների հետ առաջացնում են ամինաֆենօքսի-սիմ-տրիազիններ, որոնք հեշտությամբ ացիլվում են, իսկ դիազոտացման ռեակցիայի պայմաններում փոխակերպվում են օքսիֆենօքսի-սիմ-տրիազինների: Վերջիններս սինթեզվել են նաև հիմքի ներկայությամբ քլորսիմ-տրիազինների և հիդրոխինոնի փոխազդեցությամբ:

Ստացված միացությունները ալկիլվելի են դիմեթիլսուլֆատով և α -բրոմպիրոպիռոնաթթվի էթիլ էսթերով:

Նշված սիմ-տրիազինային շորրորդային ամոնիումային աղերը օքսիֆենօքսիացեթամիդի հետ առաջացնում են սիմ-տրիազինիօքսիֆենօքսիացեթամիդներ:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF AMINO (OXY)-PHENOXY-S-TRIAZINES

A. S. VORSKANIAN, E. N. HAMBARTZUMIAN and V. V. DOVLATIAN

It has been shown that the salts of *s*-triazinyl-ammonium chlorides with uminophenol are formed corresponding aminophenoxy-*s*-triazins. On the basis of that triazines are obtained *p*-acylamino and *p*-oxy-phenoxy derivatives. The latter *p*-oxy-phenoxy derivatives are obtained by inter-reaction of chloro-*s*-triazines with hydroquinone too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н.—Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 271.
2. Мельников Н. Н., Аронова Н. И.—Хим. пром., 1990, № 3, с. 137.
3. Мельников Н. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 53.
4. Баскаков Ю. А.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1988, т. 33, № 6, с. 31.
5. Мельников Н. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 106.
6. Gichltheim В.—Chem. Ind., 1984 Bd 107, № 2, p. 574.
7. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А.—Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 647.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ α -ЗАМЕЩЕННЫХ D-АМИНО- КИСЛОТ АЛКИЛИРОВАНИЕМ ГЛИЦИНА И АЛАНИНА В ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ Ni (II).

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

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 15 XII 1993

Алкилированием аланина и глицина в их Ni(II) комплексах оснований Шиффа с хиральным реагентом D-2-N-(N'-бензилпролил)-аминобензофеноном с последующим хроматографическим разделением диастереоизомеров осуществлен асимметрический синтез α -замещенных D-аминокислот- α -метил-D-фенилаланина, α -аллил-D-аланина, α -аллил-D-глицина.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 9.

α -Замещенные аминокислоты в оптически активных L- и D-формах обладают широким спектром биологического действия и находят практическое применение в медицине в качестве лекарственных препаратов [1]. Кроме этого, введение α -замещенных аминокислот в состав пептидов существенно повышает их устойчивость к действию протолитических ферментов, что приводит к сильному пролонгированию действия лекарственных препаратов пептидного строения [2]. α -Замещенные аминокислоты не могут быть получены микробиологическим синтезом, поэтому разработка эффективного метода их асимметрического синтеза представляет особый интерес. Известен ряд путей диастереоселективного асимметрического синтеза α -алкилзамещенных L- и D-аминокислот с высокими химическими и оптическими выходами [3-5]. Недостатками этих методов являются многостадийность и трудность отделения вспомогательных хиральных реагентов от продуктов реакции.

Описан также метод асимметрического синтеза α -метил-L-фенилаланина и α -аллил-L-аланина алкилированием аланина бензилбромидом и аллилбромидом в Ni(II) комплексе основания Шиффа с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)-аминобензофеноном (L-БПБФ) [6]. Асимметрические выходы превышают 90%, а энантиомерная чистота полученных аминокислот после их выделения составляет 99,8%.

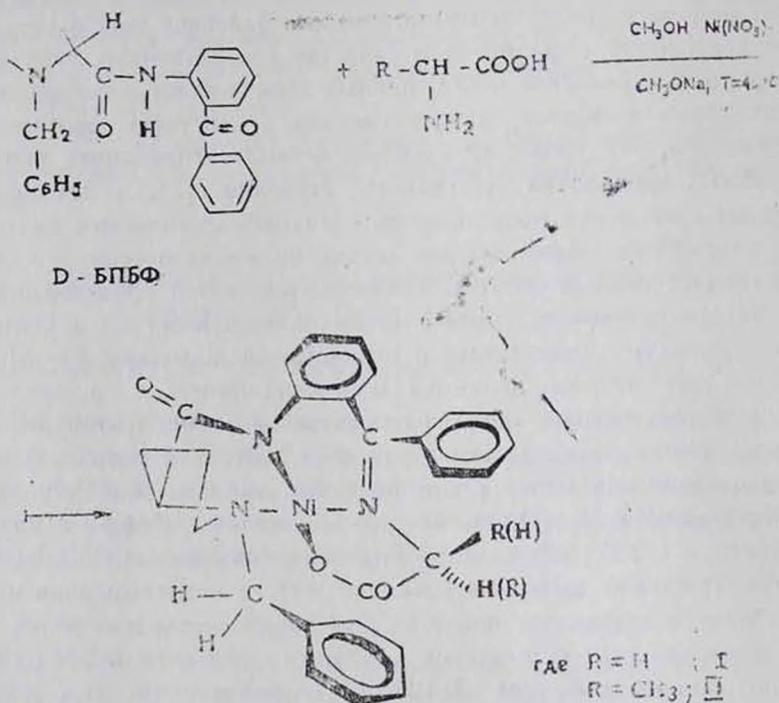
Мы полагаем, что применение хирального реагента D-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона (D-БПБФ) позволит с высоким асимметрическим выходом осуществить асимметрический синтез α -замещенных аминокислот с D-абсолютной конфигурацией.

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе α -метил-D-фенилаланина, α -аллил-D-аланина и α -аллил-D-глицина алкилированием аланина и глицина в их Ni(II) комплексах оснований Шиффа

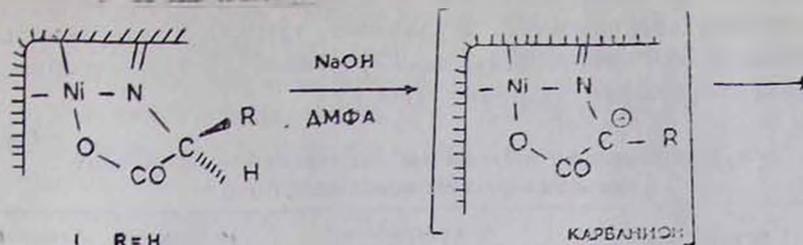
с хиральным реагентом D-БПБФ. Хиральный реагент D-БПБФ синтезирован по методике синтеза L-БПБФ [7] с использованием D-пролина на взамен L-пролина.

Обсуждение результатов

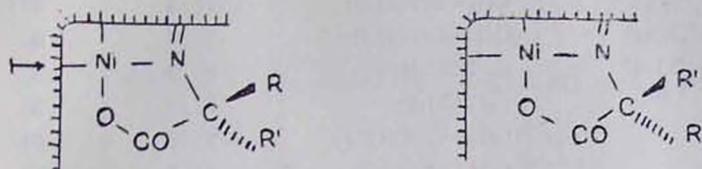
Обсуждение результатов. D-БПБФ взаимодействует в CH_3OH в присутствии CH_3ONa с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и аминокислотой (глицин или D,L-аланин), с образованием окрашенных в красный цвет комплексов (схема 1). В то время как глицин с D-БПБФ образует один диастереомерный комплекс (I), аланин образует два диастереомерных комплекса, содержащих D-аланин (D,D-II) и L-аланин (D,L-II). Они легко разделяются на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (5:1). Строение и абсолютная конфигурация комплексов I и II установлены на основании данных элементного анализа, поляриметрических измерений ($[\alpha]_D^{25}$, кривые ДОВ), электронных и ^1H -ЯМР спектров. Данные в абсолютном значении совпадают с данными аналогично построенных комплексов глицина и аланина с хиральным реагентом L-БПБФ, представленных в [6], однако данные поляриметрических измерений (молекулярное вращение, кривые ДОВ) имеют противоположный знак вращения.



Полученные комплексы I и II в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии твердой NaOH вступают в реакцию C-алкилирования галлонными алкилами с образованием смеси D,D- и D,L-диастереомерных комплексов, содержащих α -замещенные D-аминокислоты (схема 2).



I R = H
II R = CH₃



R' = C₆H₅CH₂ ; CH₂-CH=CH₂

D,L III R = CH₃ R' = C₆H₅CH₂

D,D III R = CH₃ R' = C₆H₅CH₂

D,L IV R = CH₃ R' = CH₂-CH=CH₂

D,D IV R = CH₃ R' = CH₂-CH=CH₂

D,L V R = H R' = CH₂-CH=CH₂

D,D V R = H R' = CH₂-CH=CH₂

Диастереомерные комплексы легко разделяются на SiO₂ в системе CHCl₃-(CH₃)₂CO (5:1). Строение и абсолютная конфигурация диастереомеров установлены с помощью элементного анализа, поляриметрических измерений, кривых ДОВ, ¹H-ЯМР и электронных спектров. Как и следовало ожидать, изомерные комплексы D,D- и D,L-отличаются химическими сдвигами сигналов в спектрах ¹H-ЯМР и видами кривых ДОВ и имеют практически идентичные элементные анализы и электронные спектры.

Для определения абсолютной конфигурации диастереомеров сравнивали их поляриметрические данные с данными ранее полученных аналогично построенных L,L-диастереомеров—комплексов Ni(II) оснований Шиффа α-метил-L-фенилаланина, α-аллил-L-аланина и α-аллил-L-глицина с хиральным реагентом L-БПБФ. Сравнение показало, что синтезированные нами основные фракции являются зеркальными изображениями соответствующих L,L-диастереомеров. Это свидетельствует о том, что во всех трех случаях алкилирования образующейся основной фракцией является диастереомер D,D-абсолютной конфигурации. Соотношения полученных D,D- и D,L-диастереомеров комплексов III—V после их разделения на SiO₂ представлены в таблице.

Как видно из таблицы, избыток D,D-диастереомера полученных комплексов в смеси после алкилирования составляет 95—97% вне зависимости от абсолютной конфигурации исходного комплекса.

Наличие высоких энантиоселективных эффектов в этих комплексах обусловлено тем, что алкилирование глицина и аланина в комплексах

I и II протекает преимущественно в направлении атаки электрофила на Re сторону прохирального карбаниона, так как Si сторона сильно экранирована объемистой бензильной группой N-бензилпролинового фрагмента хирального реагента (рис.).

Таблица

Химический выход и соотношение диастереомеров полученных при алкировании комплексов I и II

№	Исходный комплекс	Алкилирующий реагент	Соотношение D,D и D,L, %	Химический выход %
1	I	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	97:3	91
2	D,D-II + D,L-II	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	96:4	93
3	D,D-II + D,L-II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	97:3	92
4	D,D-II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	97:3	95
5	D,D-II	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	95:5	94
6	D,D-II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	95:5	95
7	D,D-II	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	95:5	95

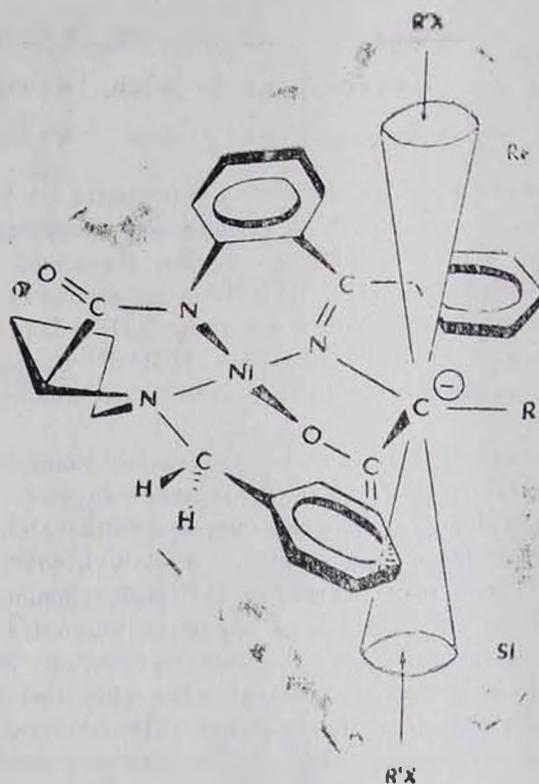
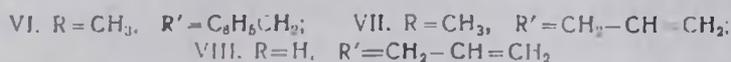
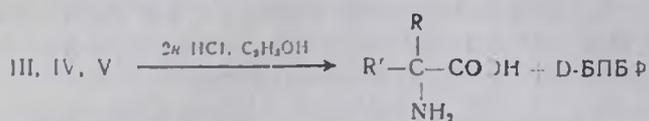


Рис. Приближение $\text{R}'\text{X}$ к прохиральному карбаниону. $\text{R}=\text{CH}_3$, H .
 $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$.

Это приводит к селективному алкированию α -углеродного атома аминокислотного фрагмента комплексов со стороны Re с преимущественным образованием диастереомеров D,D-абсолютной конфигурацией.

Разложение диастереомерных комплексов III—V в среде метанола действием 2*n* HCl дает с 94—96% выходом исходный хиральный реагент D-БПБФ, который выделяется из реакционной среды без потери исходной хиральности, и энантиомерно чистую α -замещенную D-аминокислоту— α -метил-D-фенилаланин (VI), α -аллил-D-аланин (VII) и α -аллил-D-глицин (VIII) (схема 3). Полученные α -замещенные D-аминокислоты перекристаллизованы из этанола, высушены и охарактеризованы физико-химическими методами анализа—¹H-ЯМР, элементный анализ, поляриметрические измерения. По данным ГЖХ энантиомерного анализа, оптическая чистота полученных аминокислот превышает 99,8%.



Экспериментальная часть

В работе использованы аминокислоты, Ni(NO₃)₂·6H₂O, NaOH, ДМФА, ионообменная смола Ку 2-8, HCl, NH₄OH, CHCl₃, (CH₃)₂CO («Реахим» СССР), силикагель L-40/100 (ЧССР),

Спектры ¹H-ЯМР снимали на спектрометре «Bucker-WP-200» (200 MHz), электронные спектры—на спектрофотометре «Specord M-40», кривые ДОВ—на спектрополяриметре «Jasco J-5», удельное вращение—на поляриметре «Perkin Elmer-241». Энантиомерный состав аминокислот определяли методом ГЖХ на хиральной фазе [8]. ДМФА перед использованием очищали согласно [9].

Хиральный реагент D-БПБФ синтезирован согласно методике [9], с использованием D-пролина взамен L-пролина.

Синтез комплексов I и II. К 15 г (0,039 моля) D-БПБФ и 22,5 г (0,078 моля), Ni(NO₃)₂·6H₂O в 120 мл CH₃OH добавляли раствор 14,5 г (0,19 моля) глицина или 17,4 г (0,19 моля) D,L-аланина в 120 мл 1,2*n* CH₃ONa. Перемешивали при температуре 50° 2 ч. За ходом комплексообразования следили методом ТСХ на силикагеле в системе хлороформ—ацетон (5:1) по исчезновению пятна исходного D-БПБФ под УФ облучением. Смесь нейтрализовали 5% водным раствором CH₃COOH и содержимое колбы выливали в 2 л стакан с дистиллированной водой. Через 2 ч выпавшие кристаллы комплекса I или II отделяли от воды фильтрованием и сушили над P₂O₅. Получено 16,8 г комплекса I или 17,5 г комплекса II.

Небольшую часть комплексов (по 0,1 г) дополнительно очищали на «Sephadex LH-20» в системе C₆H₆—C₂H₅OH (2:1) и охарактеризовывали спектральными методами анализа.

Комплекс I. Т. пл. 207—209°. Найдено, %: С 64,82; Н 5,15; N 8,34. $C_{27}H_{25}N_3O_3Ni$. Вычислено, %: С 65,09; Н 5,06; N 8,44. УФ спектр (CH_3OH), λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 540 (2,2); 420 (3,5); 330 (3,7); 220 (4,4). Спектр ПМР ($CDCl_3$, ГМДС), δ , м. д.: 1,85—3,4 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H PrO); 3,75 д (2H, CH_2 -глицина); 3,5 и 4,2 2 д (2H, АВ, CH_2N -Бз, $J=12,5$ Гц); 6,8—8,02 м (14H, Ar).

Комплекс II. Т. ил. 228—230°. Найдено, %: С 63,41; Н 5,50; N 8,42. $C_{25}H_{27}N_3O_3Ni$. Вычислено, %: С 63,32; Н 5,31; N 8,2. УФ спектр (CH_3OH), λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 262 (4,23); 328 (3,78); 408 (3,55); 526 (2,42). Спектр ПМР ($CDCl_3$, ГМДС), δ , м. д.: 1,56 д (3H, CH_3 -Ала, $J=7,5$ Гц); 1,95—3,68 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H PrO); 3,85 кв (1H, α -H, Ала); 3,46 и 4,34 2 д (2H, $-CH_2$ -Бз, $J=12,5$ Гц); 6,54—8,11 (14H, Ar). $[\alpha]_{589}^{25} = +2928,0$ ($c = 0,05$ г/мл CH_3OH).

Синтез комплексов III, IV, V. 16,7 г (0,034 моля) комплекса I или 17,4 г (0,034 моля) комплекса II растворяли в 60 мл ДМФА, добавляли (0,017 моля) галондного алкила (29 г $C_6H_5-CH_2Br$ —или 19,5 г $CH_2=CHCH_2Br$), 6,8 г (0,017 моля) мелко растертого NaOH и перемешивали при комнатной температуре в токе аргона 2 ч. За ходом алкилирования следили методом ТСХ на силикагеле в системе растворителей хлороформ—ацетон (5:1) по исчезновению пятен исходных комплексов аланина или глицина. По окончании реакции реакцию смесь нейтрализовали 5% раствором CH_3COOH , добавляли 100 мл H_2O и экстрагировали полученный комплекс хлороформом, экстракт упаривали. Остаток растворяли в минимальном количестве $CHCl_3$ и хроматографировали на SiO_2 в системе растворителей хлороформ—ацетон (2:1), выделяя D,D-(первая фракция) и D,L-(вторая фракция) диастереомеры полученных комплексов III, или IV, или V. Выход комплексов в соотношения D,D и D,L диастереомеров представлены в таблице.

Полученные диастереомерные комплексы охарактеризовывали спектральными методами анализа.

Комплекс D,D—III. Найдено, %: С 69,5; Н 5,4; N 7,2. $C_{25}H_{23}N_3O_3Ni$. Вычислено, %: С 69,78; Н 5,52; N 6,96. УФ спектр (CH_3OH), λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 266 (4,1); 336 (3,6); 421 (3,4); 527 (2,4). Спектр ПМР ($CDCl_3$, ГМДС), δ , м. д.: 1,1 с (3H, $-CH_3$); 1,75—3,3 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H PrO); 3,53 и 4,3 2 д (2H, -AB, $-CH_2$ -Бз, $J=12$ Гц); 2,85 и 3,16 д (AB, CH_2 -фенилаланина, $J=12$ Гц); 6,8—8,2 м (19H, Ar). $[\alpha]_{589}^{25} = 1820$ ($c = 0,04$ г/мл, CH_3OH).

Комплекс D,D—IV. Найдено, %: С 66,9; Н 5,5; N 7,48. $C_{31}H_{31}N_3O_3Ni$. Вычислено, %: С 67,4; Н 5,67; N 7,6. УФ спектр (CH_3OH), λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 263 (3,46); 331 (3,0); 415 (2,8); 500 (1,4). Спектр ПМР ($CDCl_3$, ГМДС), δ , м. д.: 1,24 с (3H, $-CH_3$); 3,7 и 4,8 2 д (2H, АВ, $-CH_2$ -Бз, $J=12$ Гц); 5,4 т (2H, $H_2C=$, $J_{trans} = 17$ Гц, $J_{cis} = 9$ Гц, $J_{gem} = 1$ Гц); 2—3,7 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H PrO); 6,8—8,1 м (14H, Ar).

Комплекс D,D—V. Найдено, %: С 67,01; Н 5,62; N 8,12. $C_{30}H_{29}N_3O_3Ni$. Вычислено, %: С 66,94; Н 5,42; N 7,8. УФ спектр

(CH_3OH)₂, $t_{\text{пл}}$, мм (lg ϵ): 261 (4,23); 332 (3,74); 410 (3,55); 510 (2,44); Спектр ПМР (CDCl_3 , ГМДС), δ , м. д.: 2,1—3,6 (7H, α -, β -, γ -, δ -H Pro); 3,6 д (2H, - CH_2 -глицин); 4 т (1H, α -H): 4,25 и 3,6 2 д (2H, АВ, CH_2 -Бз, $J=12$ Гц), 5,2 и 5,4 2 д (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$); 6,3—8,3 м (14H, Ar).

Разложение комплексов и выделение аминокислот VI, VII и VIII.

Комплексы разлагали по общей методике. К 60 мл кипящего 2 н раствора HCl добавляли по каплям растворы 19,4 г (0,032 моля) комплекса III, или 17,7 г (0,032 моля) комплекса IV, или 16,4 г (0,032 моля) комплекса V в 60 мл этанола и перемешивали 10—15 мин. После исчезновения окраски комплекса раствор упаривали досуха, добавляли примерно 20 мл дистиллированной воды, нейтрализовали 5% раствором аммиака до pH 8—9 и экстрагировали исходный хиральный реагент хлороформом. Выход D-БПБФ 85—95%. Аминокислоту из водного слоя выделяли на катионообменной смоле КУ-2-8 в H^+ -форме, элюируя 5% раствором аммиака, кристаллизовали из водно-спиртовых растворов. Получены 5,33 г (92%) α -метил-D-фенилаланина (VI), или 3,99 г (94%) α -аллил-D-аланина (VII), или 3,17 г (90%), α -аллил-D-глицина (VIII). Строение и абсолютную конфигурацию полученных аминокислот устанавливали спектральными методами.

α -Метил-D-фенилаланин (VI). Т. пл. 298—299°. Найдено, %: C 66,32; H 6,87; N 7,8. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 67,02; H 7,31; N 7,8. Спектр ПМР (0,1 н DCl), δ , м. д.: 1,65 с (3H, α - CH_3); 3,03 и 3,49 2 д (2H, АВ, - CH_2 , $J=14$ Гц); 7,47 м (5H, Ar) [α]₅₈₉²⁵ = +4,2° ($c=0,5$ г, 1 н, HCl).

α -Аллил-D-аланин (VII). Т. пл. 308°. Найдено, %: C 55,6; H 8,6; N 10,61. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 55,8; H 8,59; N 10,84. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. д.: 1,6 с (3H, α - CH_3); 2,7 м (2H, - CH_2 -); 5,3 м (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$); 5,7 м (1H, - $\text{HC}=\text{C}$). [α]₅₈₉²⁵ = +14,4° ($c=1,3$ г, 1 н HCl).

α -Аллил-D-глицин (VIII). Т. пл. 263—265°. Найдено, %: C 52,41; H 7,96; N 12,16. $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 52,21; H 7,87; N 12,16. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. д.: 2,5 д (2H, - CH_2); 4,2 т (1H, α -H); 5,4 м (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$); 5,8 м (1H, - $\text{HC}=\text{C}$). [α]₅₈₉²⁵ = +43,8° ($c=0,55$ г, H_2O).

По данным ГЖХ энантиомерного анализа, оптическая чистота полученных аминокислот превышает 99%.

α -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ D-ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ N+2-ի ԽԻՐԱԼ ԿՈՄՊԼԵԿՍՆԵՐԻ ԳԼԻՑԻՆԻ ԵՎ ԱԼԱՆԻՆԻ ԱԼԿԻԼՄԱՄԲ

Ա. Ս. ՍԱԳՅԱՆ, Ս. Մ. ԺԱՄՇԱՆՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ռ. ՂԱԸՐԱՄՅԱՆ,
Գ. Ց. ՀՈՎՍԵԳՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ե. ՅԱՆ. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ

Իրենց Ni^{+2} կոմպլեքսներում Շիֆի հիմքի ձևով զանվող ալանինը և զիլ-ցինը D-2-N- (N^1 -բենզիլպրոպիլ) ամինաբենզոֆենոնի միջոցով ալկիլելով և ստացված դիաստերոիզոմերները քրոմատոգրաֆիկ եղանակով բաժանելով իրականացվել է օպտիկական մաքուր α -տեղակալված D-ամինաթթուների α -մեթիլ-D-ֆենիլալանինի, α -ալիլ-D-ալանինի, α -ալիլ-D-զիլցինի սինթեզը:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF α -SUBSTITUTED D-AMINO ACIDS VIA ALLYLATION OF GLYCINE AND ALANINE CHIRAL COMPLEXES

A. S. SAGYAN, S. M. DJAMGARYAN, G. L. GRIGORIAN, S. R. KAGRAMANIAN,
G. Ts. HOVSEPIAN, S. K. GRIGORIAN and Yu. N. BELOKON'

An asymmetric synthesis of optically pure α -substituted D-amino acids: α -methyl-D-phenylalanine, α -allyl-D-alanine, α -allyl-D-glycine has been carried out via the alkylation of alanine and glycine in their Ni^{2+} Schiff's base complexes with the chiral D-2-N-(N'-benzylpropyl)aminoazobenzophenone reagent followed by chromatographic separation of diastereoisomers.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чипенс, В. А. Славинская, Д. Э. Сим, Д. Р. Крейм, Э. Х. Корчалоза, А. К. Страутина—Изв. АН Латв. ССР, 1985, с. 259.
2. Г. И. Чипенс, Л. К. Полевая, Н. И. Вертенникова, А. Ю. Крикис—Структура и функции низкомолекулярных пептидов. Знание, 1980 г.
3. Schollkopf U.—Pure appl. Chem., 1983, v. 55, p. 1806.
4. Seebach D., Boes M., Nacfi R., Schweizer W. B.—J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 5390.
5. Kolb M., Barth J.—Liebigs. Ann. Chem., 1983, p. 1688.
6. Belokon Yu. N., Chernoglazova N. I.—Perkin Trans., 1988, p. 305.
7. Belokon Yu. N., Bulychev A. G.—J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 107, p. 4552.
8. М. Б. Сапоровская, Л. М. Волкова, В. Н. Павлов—ЖАХ, 1989, т. 14, № 3, с. 525.
9. А. Гордон, Р. Форд—Спутник химика. М., Мир, 1976.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1-3, стр. 82-93 (1996 г.)

УДК 541.63+542.91+541.49+546.742+547.466

СИНТЕЗ, УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ ДЕГИДРОАМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С ИОНОМ Ni^{2+} .

А. С. САГИЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН, Ю. Н. БЕЛОКОНЬ, А. Э. АВЕТИСЯН,
В. И. БАХМУТОВ, СТРУЧКОВ Ю. Т. и С. К. ГРИГОРЯН

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван
Институт элементоорганических соединений РАН, Москва
Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 1996

Синтезирован комплекс Ni^{2+} основания Шиффа D-треонина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпропил)аминобензофеноном. Через промежуточное O-ацетилирование треонинового фрагмента и α,β -элиминирование уксусной кислоты из ацетилтреонинового комплекса получены Ni^{2+} комплексы Шиффа Z- и E-дегидроаминомасляной кислоты с L-2-N-(N'-бензилпропил)аминобензофеноном, Z и E изомеры разделены на SiO_2 и установлено их строение методами рентгеноструктурного анализа.

зи и ^1H -ЯМР спектроскопии высокого разрешения. Изучены стереохимия α,β -элиминирования уксусной кислоты из ацетилтреонинового фрагмента и реакционная способность фрагментов комплексов Z- и E-дегидроаминомасляной кислоты.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 13.

Дегидроаминокислоты и их производные представляют собой важный класс природных соединений. Образование дегидроаминокислот в качестве промежуточных частиц постулируется во многих реакциях пиридоксалевого катализа: через промежуточное образование шиффовых оснований дегидроаминокислот в природе осуществляется синтез триптофана, тирозина, треонина, цистеина [1—2].

В последние годы успешно развивается биомиметика как наука, занимающаяся реализацией принципов пиридоксалевого катализа в простых химических системах [3—4]. Это позволяет создать эффективные реагенты и катализаторы асимметрического синтеза аминокислот, основанные на способности нуклеофилов присоединяться к активированной двойной связи дегидроаминокислот в их основаниях Шиффа.

Ранее нами были получены октаэдрические комплексы иона Co^{8+} шиффовых оснований дегидроаминомасляной кислоты с салициловым альдегидом и его производными [5]. Показано, что эти комплексы образуются в виде смеси Z и E изомеров, которые были разделены на Al_2O_3 , и установлено их строение физико-химическими методами. Была изучена также стереохимия и кинетика образования Z и E изомеров дегидроаминомасляной кислоты в этих комплексах [6]. Показано, что двойная связь фрагмента дегидроаминомасляной кислоты в комплексах обладает высокой электрофильностью и легко присоединяет сильные нуклеофилы, например тиолы и т. д. Однако из-за низких энантиоселективных эффектов ($\sim 50\%$) эти комплексы не пригодны для осуществления асимметрического синтеза оптически активных аминокислот.

В настоящей работе сообщается о синтезе плоско-квадратных комплексов иона Ni^{+2} шиффовых оснований дегидроаминомасляной кислоты с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном путем элиминирования аналогичного комплекса треонина, об установлении строения их Z и E стереоизомеров, а также о стереохимии элиминирования комплекса треонина.

Естественно, получение стабильных комплексов дегидроаминомасляной кислоты с активированной $\text{C}=\text{C}$ связью откроет путь к синтезу небелковых β -замещенных аминокислот, которые являются важными составными компонентами многих антибиотиков и других лекарственных препаратов [7—8].

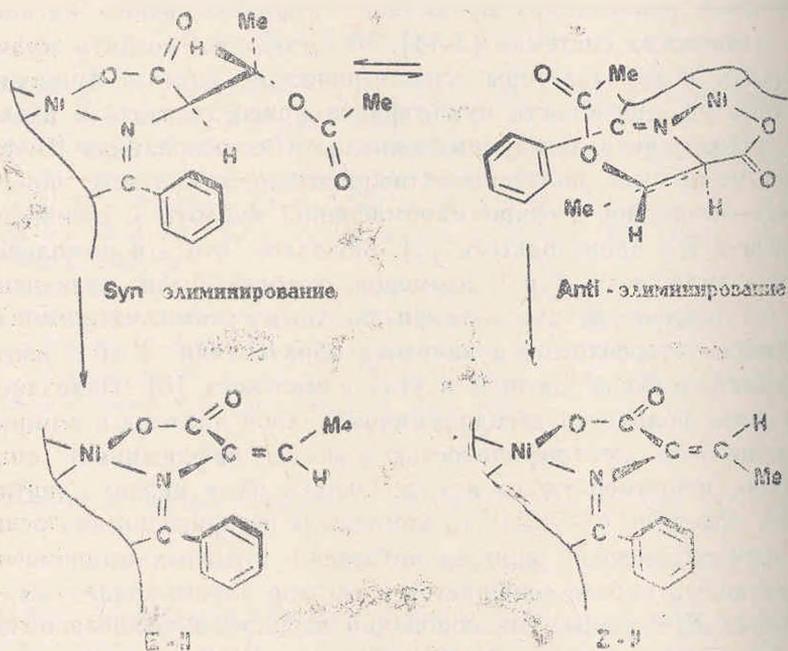
Исходный комплекс иона Ni^{+2} оснований Шиффа D-треонина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (I) был получен по ранее разработанной методике [9].

Обсуждение результатов

В связи с тем, что гидроксильная группа треонина является трудноотщепляемой группой и ее отщепление обычно приводит к частичному

ретроальдольному распаду (разрыв связи С—С) [10], возникла необходимость заменить ОН группу легко уходящей ацетокси группой путем О-ацетилирования треонинового фрагмента комплекса.

Ацетилирование гидроксильной группы треонинового фрагмента в комплексе I легко осуществляется под действием уксусного ангидрида в ацетонитриле с образованием О-ацетилтреонинового комплекса. Деацетилирование О-ацетилтреонинового фрагмента проходит под действием ацетата натрия в диметилформамиде (ДМФА) при 150° с образованием комплексов дегидроаминомасляной кислоты (II) в виде Z и E изомеров с суммарным выходом 50% (схема 1). За ходом реакции О-ацетилирования и деацетилирования следили методом ТСХ на SiO₂ в



системе растворителей хлороформ—ацетон (5:1) или хлороформ—этилацетат (3:1), т. к. исходный треониновый, О-ацетилтреониновый и деацетилированный комплексы отличаются друг от друга по значению R_f. Z и E изомеры комплексов дегидроаминомасляной кислоты легко разделяются на SiO₂ в системе растворителей бензол—ацетон. Соотношение Z и E изомеров в реакционной среде после их хроматографирования на SiO₂ составляет E/Z=5/1. Для установления строения полученных изомеров дегидроаминомасляной кислоты были использованы методы ЯМР спектроскопии (200 МГц) и рентгеноструктурного анализа. В спектрах ПМР наблюдается существенное различие в химических сдвигах сигналов метильных групп дегидроаминомасляного фрагмента этих соединений. Изомер, обладающий наибольшим R_f на SiO₂ дает сигнал при 1,65 м. д., что характерно для химического сдвига сигнала протонов метильной группы у связи С=C [11]. Сигнал метильной группы дегидроаминомасляного фрагмента в комплексе бис[N-салицил-

лидендегидроаминобутирато]кобальтат (III) натрия как в Z, так и в E-изомере располагается в диапазоне 2,15—2,20 м. д. [5]. Интересно отметить, что в нашем случае аналогичный сигнал для второго изомера располагается при 0,84 м. д. Такой сильный сдвиг в сильные поля свидетельствует о значительном магнитном экранировании протонов метильной группы этого изомера за счет магнитной анизотропии фенильного заместителя у связи C=N (рис. 1), что является сильным аргументом в пользу Z-конфигурации изомера с малым значением R_f на SiO_2 .

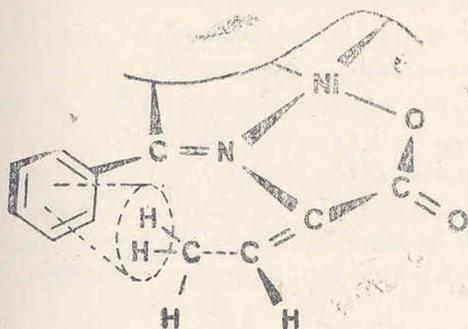


Рис. 1. Магнитная анизотропия фенильной группы у связи C=N в комплексе E-II.

Окончательным подтверждением правильности такого отнесения служат данные рентгеноструктурного анализа изомера, имеющего наибольшую подвижность на силикагеле. Как видно из рис. 2а и из данных табл. 1—3, этот комплекс содержит фрагмент дегидроаминомасляной кислоты. E-конфигурации. Длины связей, величины валентных углов и искажения хелатных колец близки найденным ранее для других соединений подобного типа [9]. Атом никеля имеет слегка искаженную плоско-квадратную координацию: изменения от $O(1) N(1) N(2) N(3)$ соответствуют 0,10 Å для $O(1)$ и $N(2)$, 0,10 Å для $N(1)$ и $N(3)$ и 0,05 Å для Ni. Бензильная группа имеет обычную эндо-ориентацию (т. е. повернута к атому Ni), а пролиновый гетероцикл—конформацию C_s —конверта. Особый интерес представляет хелатное кольцо, построенное фрагментом дегидроаминомасляной кислоты. Этот металлоцикл имеет хиральную конформацию конверта с отгибом атома $N(1)$ на 0,45 Å от фактически плоского фрагмента $NiO(1)C(1)C(2)$. Такая конформация близка найденной ранее для аналогично построенного комплекса с L-серином [9] и ответственна, по-видимому, за сходство кривых ДОВ этих двух комплексов. Наблюдается некоторая скрученность C=C связи дегидроаминомасляного фрагмента: торсионный угол $C(1)C(2)C(22)C(23)$ составляет 11 градусов. Однако длина связи C=C, равная 1,35 Å, типична для двойной углерод-углеродной связи [5]. Фенильное кольцо у связи C=N наклонено относительно плоскости этой связи (диэдрический угол $N(1)C(3)C(24)C(29)$ равен 66 градусам) и селективно экранирует Re-Re сторону связи C=C фрагмента дегидроаминомасляной кислоты.

Под действием диазабиклооктана (ДАВСО) в ацетонитриле происходит установление термодинамического равновесия между E и Z диастереомерами. В равновесных условиях соотношение этих изомеров равно 1:1.

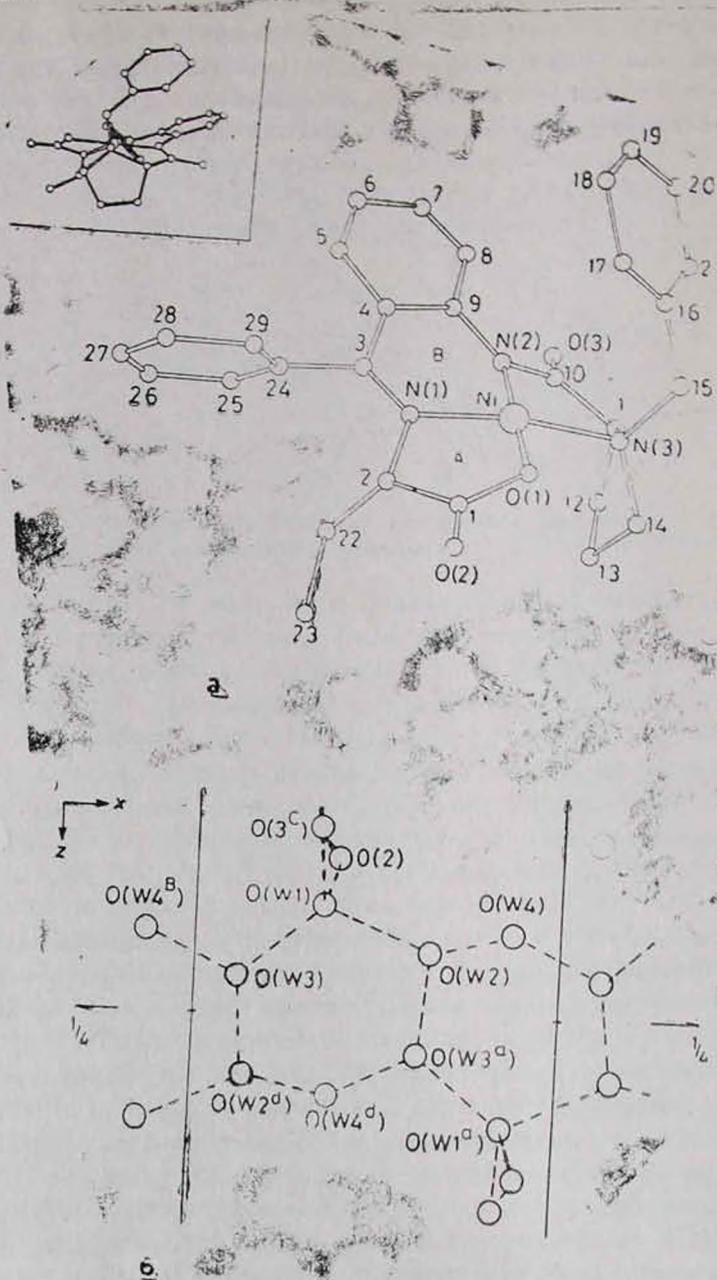
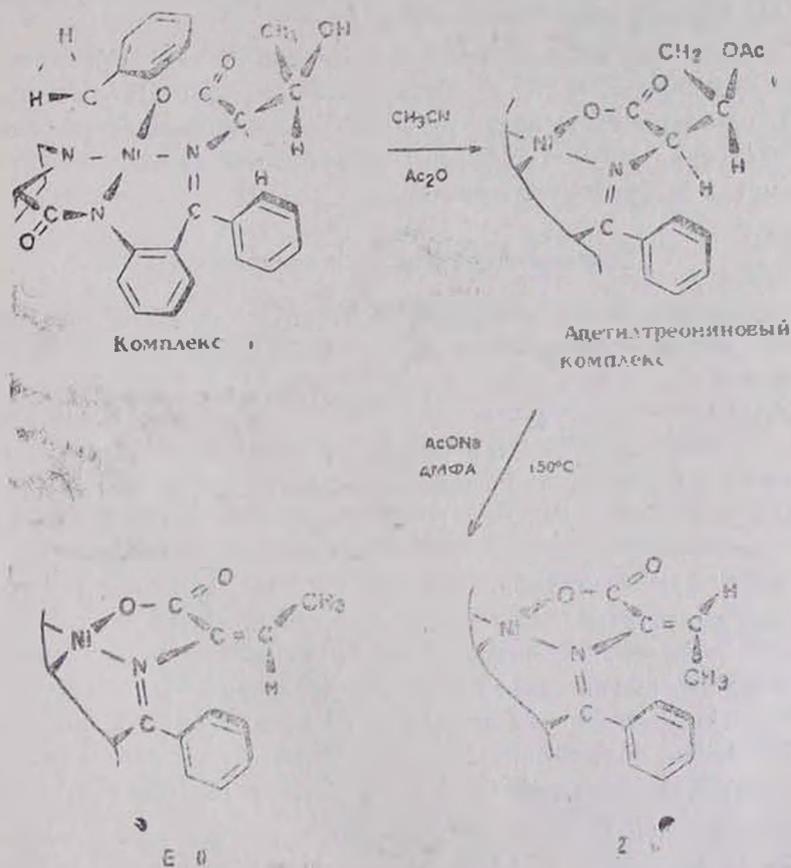


Рис. 2. а) Структура Ni(II) комплекса оснований Шиффа E дегидроаминномасляной кислоты с хиральным реагентом D-BIBF; комплекс E-II. б) Водородные связи в комплексе E-II.

После установления строения изомеров дегидроаминомасляной кислоты была исследована стереохимия элиминирования остатка уксусной кислоты из ацетилтреонинового фрагмента, приводящего к образованию Z и E-изомеров дегидроаминомасляной кислоты. Показано, что элиминирование остатка уксусной кислоты из ацетилтреонинового комплекса под действием основания проходит, главным образом, как Syn-процесс с образованием изомера E-конфигурации. Так как равновесное соотношение Z и E-изомеров близко к 1:1, то только кинетические факторы, а не различие в энергии конечных изомеров могут объяснить наблюдаемую предпочтительность элиминирования. Причина предпочтительности Syn-элиминирования заключается в относительно больших стерических затруднениях Trans-элиминирования вследствие возникающего в переходном состоянии этого процесса стерического несвязывающего взаимодействия между метильной группой ацетилтреонинового фрагмента и фенильным заместителем у связи C=N (схема 2). Следствием предпочтительности Syn-элиминирования является превалирующее образование E-изомера дегидроаминомасляной кислоты (E/Z = 5/1).



Поскольку электронные спектры комплексов дегидроаминомасляной кислоты отличаются от комплексов аминокислот по поглощению

в видимой области ($\lambda = 320-980$ н.м), нами исследована реакционная способность фрагмента дегидроаминомасляной кислоты в реакциях нуклеофильного присоединения спектрофотометрическим методом. Как и следовало ожидать, двойная связь дегидроаминомасляного фрагмента комплексов Z—II и E—II способна присоединять такие нуклеофилы, как алколят- и тиолят- ионы. Однако фенолят-ион и амины не присоединяются к этой связи.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: аминокислоты— „Reanal“ (Будапешт); аминокбензофенон и силикагелевые пластинки 60F₂₅₄ „Merck“ (США); 1,4-дизабциклооктан⁶ (Dabco)— „Fluka“ (Швейцария); ДМФА, CH₃COONa, (CH₃CO)₂O, CH₃CN, CH₃CHO, Na, CH₃OH, CH₂Cl₂, CH₃COCH₃, C₆H₆— „Рехим“ (СССР).

Реагенты и растворители были очищены обычным способом. Раствор метилата натрия готовили растворением металлического натрия в метаноле под аргоном. Ацетат натрия перед использованием высушивали плавлением в керамическом тигле.

UV—VIS спектры записаны на „Spekord M 40“. ПМР спектры— „Brucker WP-200“ (200 МГц), кривые ДОВ— „Jasco ORD UV-5“.

ПМР спектры были получены в CDCl₃ с использованием гексаметиладисилоксана (HMDS) в качестве внутреннего стандарта, использовался метод двойного резонанса.

Рентгеноструктурное исследование

Красные кристаллы комплекса E-II·4H₂O получены из водного этанола. Кристаллографические данные C₂₂H₂₂N₂NiO₂·4H₂O, M = 569,3, ромбический $a = 9,153$ (2), $b = 11,675$ (1), $c = 26,533$ (3) Å, $V = 2905,2$ (7) Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,36$ г·см⁻³, пространственная группа P 2₁2₁2₁, F(000) = 1160, Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (t = 20°, излучение Mo-Kα, $\lambda = 0,71069$ Å, 0/20 сканирование, 20° < 50°, 1118 независимых наблюдаемых отражений с F² > 2σ). Структура расшифрована методом Патерсона и Фурье. Ввиду недостатка отражений уточнение методом наименьших квадратов проведено в анизотропном приближении только для атома Ni и 11 периферийных атомов С, а для остальных неводородных атомов— в изотропном. Учтены вклады в F² от атомов H молекулы E-II (в рассчитанных положениях), атомы H молекул воды не выявлены.

Использована весовая схема $w = [s^2 | F | + 0,0001 F_0^2]^{-1}$. Уточнение сошлось при R = 0,056 (R_w = 0,050) для абсолютной конфигурации структуры, соответствующей известной (S)-конфигурации пролина, и при R = 0,064 (R_w = 0,060) для инвертируемой. Таким образом, согласно тесту Гамильтона [12], первая структура соответствует действию

тельности с вероятностью более 99,5%. Координаты атомов приведены в табл. 1. Расчеты проведены на мини-ЭБМ «Eclipse S/200» по программам INEXTL (модификация EXTL) [13]. В структуре имеются бесконечные каналы вдоль осей $2 [x, 3/4, 1/2]$, $[x, 1/4, 0]$ и т. п., в которых расположены двойные цепи из молекул кристаллизационной воды (рис. 26). В этих цепях контакты $O(W1)...O(W2)$ 2,90(2), $O(W1)...O(W3)$ 2,81(2), $O(W2)...O(W3)$ $(x+1/2, 3/2-y, 1-z)$, 2,70(3), $O(W2)...O(W4)$ 2,63(3) А, очевидно, соответствуют водородным связям. Цепь соединяется со структурой хозяина (3) связями $O(W1)...O(2)$ 2,76(2) и $O(W1)...O(3)$ $(x, y+1, z)$ 2,75(2) А. Очень большие тепловые факторы атомов $O(W2)$, $O(W3)$ и $O(W4)$ (17, 9(7), 20,6 (8) 30(1) А², против 8,8(4) А для $O(W1)$ и весьма короткие контакты с участием атома $O(W4)$, возможно, связаны с разупорядоченностью или нестехиометрическим количеством воды.

Синтез исходного лиганда L-БПБФ и исходного глицинового комплекса осуществляется по описанной ранее методике [5]. Синтез комплекса D-треонина (комплекс I) конденсацией ацетилальдегида с комплексом глицина в присутствии CH_3ONa проводился по методике [5]. Строение и чистота полученного комплекса I установлены физико-химическими методами анализа.

Комплекс I. Т. пл. 165–167°. Найдено, %: С 64,46; Н 5,4; N 8,3. $C_{20}H_{29}N_3NiO_4$. Вычислено, %: С 64,23; Н 5,39; N 7,94. УФ спектр CH_3OH (λ_{max} , н.и. (lg ϵ): 266 (4,24), 328 (3,72); 423 (3,52), 525 (3,27). $[\alpha]_{589}^{25} = +609^\circ$ ($c=2$; CH_3OH). Спектр ПМР ($CDCl_2$), δ , м. д.: 1,62 д (3H, $-CH_3$, $J=7$ Гц); 3,7 м (1H, β -H, $J=5$ и 6 Гц), 1,62–3,9 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H Pro); 4,0 д (1H, α -H, $J=5$ Гц); 3,7 д и 4,46 д (2H, $-CH_2$ -Bz-Pro, AB, $J=12$ Гц), 6,8–8,5 м (14H, Ar).

Синтез Ni^{2+} комплексов Z и E-дегидроаминомасляной кислоты с хиральным реагентом L-БПБФ (Z—II, E—II).

К раствору 6,9 г (0,0127 моля) I в 20 мл безводного ацетонитрила добавляли 23 мл (0,243 моля) уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали до 70–75° и выдержали при этой температуре в течение 2 ч. Контроль за ходом ацетилирования осуществляли методом ТСХ на силикагеле в системе хлороформ—ацетон 5:1 по исчезновению исходного продукта. По окончании реакции смесь упаривали, добавляли 20 мл ДМФА и 5,36 г (65 ммоль) безводного ацетата натрия. Реакционную смесь нагревали до 150° под аргоном и выдерживали при указанной температуре в течение 1 ч. Затем реакционную смесь выливали в 2 л охлажденного 1% раствора уксусной кислоты в воде. Осадок отфильтровывали, растворяли в хлороформе, хлороформный экстракт промывали водой и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (30–5 см) в системе бензол—ацетон (1/1). Первая фракция, содержащая E—II, получена в количестве 2,82 г (5,34 ммоль; 42,4%), вторая фракция, содержащая Z-изомер,—в количестве 0,51 г (0,96 ммоль; 7,6%).

Координаты атомов комплекса E-II

Таблица 1

Атом	x	y	z
Ni	32737 (22)	27464 (14)	31653 (6)
O (1)	3809 (9)	4224 (7)	3134 (3)
O (2)	3912 (10)	5884 (8)	3506 (3)
O (3)	3490 (11)	510 (7)	3203 (4)
N (1)	2374 (11)	3270 (8)	3346 (3)
N (2)	2660 (11)	1291 (8)	3364 (4)
N (3)	4513 (11)	2207 (9)	2713 (3)
C (1)	3645 (16)	4896 (11)	3528 (5)
C (2)	3057 (15)	4280 (10)	3989 (4)
C (3)	1313 (13)	2818 (12)	4093 (4)
C (4)	678 (14)	1742 (10)	3952 (4)
C (5)	- 627 (15)	1429 (11)	4175 (5)
C (6)	-1296 (16)	438 (12)	4068 (5)
C (7)	-638 (16)	-287 (12)	3722 (5)
C (8)	619 (15)	- 26 (11)	3500 (5)
C (9)	1362 (15)	1013 (11)	3605 (4)
C (10)	3507 (16)	530 (11)	3143 (5)
C (11)	4791 (16)	962 (12)	2832 (5)
C (12)	6244 (16)	963 (12)	3108 (5)
C (13)	6737 (18)	2123 (12)	3163 (5)
C (14)	5986 (15)	2719 (12)	3729 (5)
C (15)	3806 (15)	2401 (11)	2216 (4)
C (16)	2323 (16)	1938 (12)	2157 (5)
C (17)	1080 (16)	2589 (15)	2283 (5)
C (18)	-271 (16)	2103 (24)	2236 (6)
C (19)	- 514 (23)	1062 (26)	2064 (8)
C (20)	730 (23)	477 (20)	1974 (7)
C (21)	2108 (20)	870 (14)	199 (6)
C (22)	3605 (16)	4510 (11)	4451 (5)
C (23)	4523 (22)	5138 (14)	4628 (6)
C (24)	635 (15)	3386 (11)	4550 (5)
C (25)	746 (16)	2880 (12)	5020 (6)
C (26)	-12 (19)	3401 (14)	5426 (5)
C (27)	-708 (21)	4353 (14)	5352 (6)
C (28)	-850 (22)	4856 (14)	4899 (7)
C (29)	- 82 (16)	4347 (13)	4502 (5)
O (W1)	3542 (14)	7934 (10)	3985 (4)
O (W2)	6472 (22)	8068 (18)	4377 (7)
O (W3)	1251 (22)	7581 (19)	4652 (7)
O (W4)	8737 (30)	7164 (24)	4213 (10)

Строение и абсолютная конфигурация комплексов Z—II и E—II установлены физико-химическими методами анализа.

Таблица 2

Длина связей (А) комплекса E-II

Ni—O (1)	1,868 (9)	C (6) — C (7)	1,40 (2)
Ni—N (1)	1,856 (9)	C (7) — C (8)	1,33 (2)
Ni—N (2)	1,849 (9)	C (8) — C (9)	1,45 (2)
Ni—N (3)	1,961 (9)	C (10) — C (11)	1,53 (2)
O (1) — C (1)	1,33 (2)	C (11) — C (12)	1,52 (2)
O (2) — C (1)	1,21 (2)	C (12) — C (13)	1,47 (2)
O (3) — C (10)	1,26 (2)	C (13) — C (14)	1,52 (2)
N (1) — C (2)	1,41 (2) /	C (15) — C (16)	1,47 (2)
N (1) — C (3)	1,29 (2)	C (16) — C (17)	1,42 (2)
N (2) — C (9)	1,39 (2)	C (16) — C (21)	1,37 (2)
N (2) — C (10)	1,33 (2)	C (17) — C (18)	1,37 (2)
N (3) — C (11)	1,54 (2)	C (18) — C (19)	1,35 (4)
N (3) — C (14)	1,48 (2)	C (19) — C (20)	1,36 (3)
N (3) — C (15)	1,49 (2)	C (20) — C (21)	1,35 (8)
C (1) — C (2)	1,53 (2)	C (22) — C (23)	1,47 (2)
C (2) — C (22)	1,35 (2)	C (24) — C (25)	1,39 (2)
C (3) — C (4)	1,46 (2)	C (24) — C (29)	1,34 (2)
C (3) — C (24)	1,52 (2)	C (25) — C (26)	1,43 (2)
C (4) — C (5)	1,38 (2)	C (26) — C (27)	1,32 (2)
C (4) — C (9)	1,42 (2)	C (17) — C (28)	1,35 (2)
C (5) — C (6)	1,37 (2)	C (18) — C (19)	1,40 (2)

Комплекс E-2. Т. пл. 128—130°. Найдено, %: С 67,1; Н 5,6; N 8,1. $C_{20}H_{27}N_3NiO_8$. Вычислено, %: С 66,44; Н 5,19; N 8,01. УФ спектр CH_3OH (ν_{max} , нм ($lg \epsilon$): 270 (4,19), 339 (3,84), 430 (3,47), 531 (2,65). $[\alpha]_{589}^{25} = +2500^\circ$ ($c=2$, CH_3OH). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,65 д (3H, $-CH_3$, $J=6$ Гц); 1,95—3,75 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H Pro); 3,35 д и 4,3 д (2H, $-CH_2$ -Bz-Pro, AB, $J=12$ Гц); 5,05 кв (1H, HC=C, $J=6$ Гц); 6,65—8,0 м (14H, Ar).

Комплекс Z-II. Т. пл. 128—130°. Найдено, %: С 67,95; Н 5,40; N 7,9. $C_{21}H_{27}N_3NiO_8$. Вычислено, %: С 66,44; Н 5,19; N 8,1. УФ спектр CH_3OH (ν_{max} , нм ($lg \epsilon$): 268 (4,18), 335 (3,75), 428 (3,47), 542 (2,65). $[\alpha]_{599}^{25} = +2070^\circ$ ($c=2$, CH_3OH). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0,84 д (3H, $-CH_3$, $J=6$ Гц); 1,9—4,0 м (7H, α -, β -, γ -, δ -H Pro); 3,32 д и 4,28 д (2H, $-CH_2$ -Bz-Pro, AB, $J=12$ Гц); 5,8 кв (1H, HC=C, $J=6$ Гц); 6,91—8,18 м (14H, Ar).

O (1) - Ni - N (1)	87,2 (4)	C (6) - C (7) - C (8)	121 (1)
O (1) - Ni - N (2)	1,765 (4)	C (7) - C (6) - C (9)	122 (1)
O (1) - Ni - N (3)	91,2 (4)	N (2) - C (9) - C (4)	122 (1)
N (1) - Ni - N (2)	93,8 (4)	N (2) - C (9) - C (8)	121 (1)
N (1) - Ni - N (3)	170,9 (4)	C (4) - C (9) - C (8)	117 (1)
N (2) - Ni - N (3)	88,3 (4)	O (3) - C (10) - N (2)	128 (1)
Ni - O (1) - C (1)	113,5 (8)	O (3) - C (10) - C (11)	114 (1)
Ni - N (1) - C (2)	108,4 (8)	N (2) - C (10) - C (11)	117 (1)
Ni - N (1) - C (3)	127,9 (9)	N (3) - C (11) - C (10)	108 (1)
C (2) - N (1) - C (3)	124 (1)	N (3) - C (11) - C (12)	104 (1)
Ni - N (2) - C (9)	121,4 (8)	C (10) - C (11) - C (12)	115 (1)
Ni - N (2) - C (10)	113,9 (8)	C (11) - C (12) - C (13)	109 (1)
C (9) - N (2) - C (10)	122 (1)	C (12) - C (13) - C (14)	103 (1)
Ni - N (3) - C (11)	105,1 (7)	N (3) - C (14) - C (13)	104 (1)
Ni - N (3) - C (14)	111,8 (8)	N (3) - C (15) - C (16)	116 (1)
Ni - N (3) - C (15)	111,4 (7)	C (15) - C (16) - C (17)	120 (1)
C (11) - N (3) - C (14)	104,1 (9)	C (15) - C (16) - C (21)	121 (1)
C (11) - N (3) - C (15)	113,8 (9)	C (17) - C (16) - C (21)	118 (1)
C (14) - N (3) - C (15)	110,8 (9)	C (16) - C (17) - C (18)	118 (2)
O (1) - C (1) - O (2)	122 (1)	C (17) - C (18) - C (19)	105 (2)
O (1) - C (1) - C (2)	112 (1)	C (18) - C (19) - C (20)	113 (2)
O (2) - C (1) - C (2)	126 (1)	C (19) - C (20) - C (21)	127 (2)
N (1) - C (2) - C (1)	111 (1)	C (16) - C (21) - C (20)	118 (2)
N (1) - C (2) - C (22)	126 (1)	C (2) - C (22) - C (23)	131 (1)
C (1) - C (2) - C (22)	120 (1)	C (3) - C (24) - C (25)	120 (1)
N (1) - C (3) - C (4)	122 (1)	C (3) - C (24) - C (29)	121 (1)
N (1) - C (3) - C (24)	121 (1)	C (25) - C (24) - C (29)	119 (1)
C (4) - C (4) - C (5)	116 (1)	C (24) - C (25) - C (26)	117 (1)
C (3) - C (4) - C (9)	118 (1)	C (25) - C (26) - C (27)	120 (1)
C (3) - C (4) - C (9)	122 (1)	C (26) - C (27) - C (27)	124 (2)
C (5) - C (4) - C (9)	120 (1)	C (27) - C (28) - C (29)	115 (2)
C (4) - C (5) - C (9)	122 (1)	C (24) - C (29) - C (28)	124 (1)
C (5) - C (6) - C (7)	119 (1)		

Ni²⁺ իոնի շեճ Գեշտրոնաֆիզիկական թվի շեճի շեճի ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՊԱՐՋԱՐԱՆՈՒՄԸ ԵՎ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԱՏՆՐԵՈՓԻՄԻԱՆ

Ա. Ա. ՍԱԳՅԱՆ, Ա. Մ. ԶԱՄԶԱՐՅԱՆ, Յու. Ե. ԲԵԼՈՎՈՆ, Ա. Է. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ.

Վ. Ի. ԲԱՆԻՄՈՒՏՈՎ, Յու. Տ. ՍՏՐՈՒԶՆՈՎ Լ. Ա. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ.

Սինթեզվել է D-արևոնինի և L-2-N-(N¹-բենզիլպրոլիլ)ամինաբենզոֆե-
նոնի Շիֆֆի հիմքի հետ Ni²⁺ իոնի առաջադրած կոմպլեքսը և այդ կոմպլեքսի

տրեոնինային մնացորդի O-ացետիլացման և ացետիլտրեոնինի մնացորդից քաղախաթթվի α, β -էլիմինացման եղանակով ստացվել է Z- և E-դեհիդրոամինակարազաթթվի ու L-2-N-(N'-բենզիլպրոպիլ)ամինաբենզոֆենոնի Շիֆֆի հիմքերի հետ Ni²⁺-իոնի առաջացրած կոմպլեքսները: Z- և E-իզոմերները բաժանվել են SiO₂-ի վրա և ունեցնոստրուկտուր անալիզի և H-ՄՄԻ սպեկտրոսկոպիայի եղանակներով պարզարանվել է նրանց կառուցվածքը: Հետազոտվել է ացետիլտրեոնինի մնացորդից քաղախաթթվի α, β -էլիմինացման ստերեոքրիմիան և կոմպլեքսներում Z- և E-դեհիդրոամինակարազաթթվի ունեցնող ունակությունը:

THE SYNTHESIS OF Ni²⁺ ION COMPLEX WITH SHIFF'S BASE OF DEHYDROAMINOLUTANOIC ACID, ITS STRUCTURE DETERMINATION AND STERECHEMISTRY OF FORMATION

A. S. SAGIYAN, S. M. DJAMHARYAN, Yu. N. BELOKON, A. E. AVETISYAN,
V. I. BAKHMUTOV, Yu. S. STRUCHKOV, S. K. GRIGORIYAN

The complex formed by Ni²⁺ ion with Shiff's base of D-threonine and L-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone has been synthesized. O-acetylation of threonine moiety of complex and α, β -elimination of acetic acid from acetylthreonine moiety result in formation of Ni²⁺ ion complexes with Z- and E-dehydroamino butanoic acid and L-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Braunstein A. E. — The Enzymes Eds. Boyer P. D., Lardy H., Mirback K. N. Y.: Acad. Press, 1960. v. 2, p. 113.
2. Braunstein A. E. — The Enzymes Eds. Boyer P. D., Lardy H., Mirback K. N. Y.: Acad. Press, 1973, v. 9, p. 379.
3. Dunathan H. C. — Advan Enzymes. 1971, v. 35, p. 79.
4. Bruce T. C., Bencovic S. I. — Bio-Organic mechanism Ed. Benjamin W. A. N. Y.: Acad. Press, 1966, v. 2, chapter 8.
5. Белоконов Ю. Н., Сагиян А. С., Пономоренко И. В., Бахмутов В. И., Беликов В. М. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1985, № 2, с. 395.
6. Bellkon Yu. N., Sagiyan A. S., Ponomorenko I. V., Bakhmutoy I. V., Belikov V. M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1985, p. 21.
7. Fowden L., Leu P. — Adv. Enzymol., 1979, v. 50, p. 117.
8. Wagner I., Musso H. — Angew. chem., Int. Ed. Engl., 1983, v. 22, p. 816.
9. Belokon' Yu. N., Bulichev A. G., Vilt S. V., Struchkov Yu. T., Bafranov A. V., Bakhmutoy V. I., Bellkon V. M. — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 4352.
10. Белоконов Ю. Н., Сагиян А. С., Сапоровская М. Б., Беликов В. М. — ЖБОХ, 1985, т. 11, № 2, с. 162.
11. Silverstein R., Barsler G., Murrill T. — Spectrometria Identification of organic Compounds, 4-th Ed., John Wiley and Sons, New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
12. Hamilton W. S. — Acta Cryst., 1965, v. 18, p. 502.
13. Герр Р. Г., Яновский А. Н., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 1092.

THE DIASTEREOSELECTIVITY OF VARIOUS ROUTES TO ISOFLAVAN-4-OLS(3-PHENYL-CHROMAN-4-OLS)

HENRI CHIDIACK and SERGE KIRKIACHARIAN*

Laboratoire de Chimie Thérapeutique-Faculté de Pharmacie-Université de
PARIS-SUD 5, rue J. B. Clément, 92296 CHATEDAY-MALABRY Cedex (France)

Abstract—The reduction of isoflavan-4-ones (3-phenyl-chroman-4-ones) by nucleophilic hydrides (sodium borohydride, lithium aluminium tri-tert-butoxyhydride, lithium tri-sec-butylborohydride), leads to mixtures of *cis*- and *trans*-diastereoisomers of isoflavan-4-ols. Their reduction with electrophilic hydrides (borane-tetrahydrofuran, bis-tert-butylthioethane diborane (BTED) or 9-borabicyclo[3,3,1]nonane (9-BBN) is stereoselective and forms *cis* diastereoisomers with excellent yields. The hydroboration followed by alkaline hydroperoxide oxidation of 3-phenyl-4-hydroxy-coumarins is also a stereoselective route to *trans* diastereoisomers of isoflavan-4-ols.

I n t r o d u c t i o n

Isoflavonoids constitute an homogenous group of naturally occurring oxygen heterocyclic compounds and their biosynthesis is elaborated from a $C_6C_3C_6$ common precursor to flavonoids [1]. They behave as Phytoalexins and are capable to inhibit the growth of parasites and the enzymes involved in parasitic reactions [2-9]. Furthermore, isoflavones present hormonal receptor binding affinity [10-14] and isoflavanes or isoflavenes anti-rhinovirus activity [15].

During the course of an ongoing program in relation with the study of the potential biological properties of isoflavan-4-ols, we were looking for convenient preparation routes of these derivatives. An extensive survey of the literature showed the lack of interesting stereoselective methods for their preparation. The reduction of isoflavones with sodium borohydride [16-18], the catalytic hydrogenation or the application of the MEERWEIN-PONDORF-VERLEY method to isoflavan-4-ones showed the lack of their stereoselectivity and the formation of mixtures of *cis* and *trans* derivatives [19, 20]. Although the preparation of *trans* isoflavan-4-ols is reported, it involves a number of steps and give low overall yields (20).

Our needs for large amounts of *cis* and *trans* isoflavan-4-ols and the lack of availability of simple and easy stereoselective methods led us to the systematic investigations of the following routes:

—reduction of isoflavan-4-ones by nucleophilic hydrides: sodium borohydride and further lithium aluminium tri-tert-butoxyhydride and lithium tri-sec-butylborohydride, in order to study the influence of the steric hindrance of these reducing agents,

* Author for correspondance and reprints.

—reduction of isoflavan-4-ones with electrophilic hydrides with the same objectives: borane-tetrahydrofuran complex, bis-tert-butylthioethane diborane (BTED) and 9-bora-bicyclo-[3,3,1]-nonane (9-BBN).

—hydroboration followed by hydroperoxide oxidation [22, 23] of 3-phenyl-4-hydroxy-coumarins according to previous known results in his field [27–33].

The stereochemistry of isoflavan-4-ols was already established. The *cis* diastereoisomers present an equatorial 3-phenyl and an axial 4-hydroxyl groups: $J_{H3}(ax), H4(eq) = 2.9–3.0$ Hz, while the *trans* isoflavan-4-ols present a 3-phenyl equatorial and a 4-hydroxyl equatorial groups: $J_{H3}(ax), H4(ax) = 7.9–8.0$ Hz [18–20].

Results

1. Reduction of isoflavan-4-ones by nucleophilic hydrides

The reduction of the isoflavan-4-ones 1a-d performed with sodium borohydride led in all cases to mixtures of *cis* and *trans* diastereoisomers of isoflavan-4-ols: a set of *cis* 3a-d and another major *trans* 4a-d derivatives (scheme 1) and confirmed the previously obtained results with this reducing agent [18]. The use of the sterically hindered hydrides lithium aluminum tri-tert-butoxyhydride and lithium tri-sec-butylborohydride improved the stereoselectivity and higher amounts of *trans* diastereoisomers were obtained (table 1).

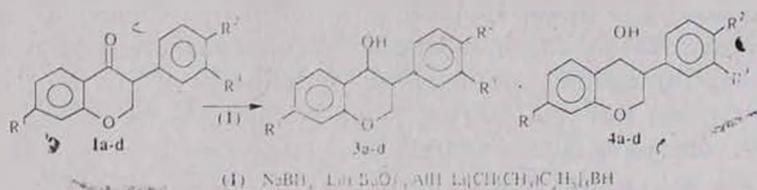


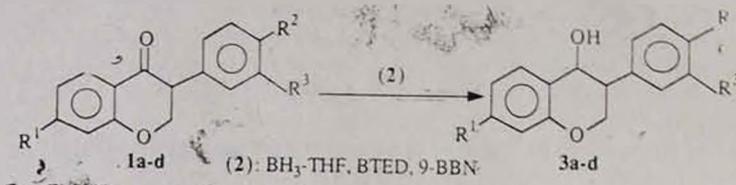
Table 1

Isoflavan-4-ones	Reducing agent	% <i>cis</i> -isoflavan-4-ols		% <i>trans</i> isoflavan-4-ols	
		3a	4a	4a	5b
isoflavan-4-one	NaBH_4	3a	42	4a	58
	$\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$	3a	34	4a	66
7-methoxyisoflavan-4-one	NaBH_4	3b	44	4b	56
	$\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$	3b	33	4b	67
	$\text{Li}[\text{C}(\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BH}$	3b	37	4b	63
	NaBH_4	3c	43	4c	57
7,4'-dimethoxyisoflavan-4-one	$\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$	3c	34	4c	66
	NaBH_4	3d	36	4d	64
7,3',4'-trimethoxyisoflavan-4-one	$\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$	3d	32	4d	68

2. Reduction of isoflavan-4-ones by electrophilic hydrides

The lack of stereoselectivity of the reduction of isoflavan-4-ones by nucleophilic hydrides led us to the investigation of their reduction with electrophilic hydrides: borane-tetrahydrofuran complex, bis-tert-butylhydroethane diborane (BTED) and the sterically hindered 9-bora-bicyclo-[3,3,1]-nonane (9-BBN).

The reactions performed in anhydrous tetrahydrofuran led to the corresponding *cis* diastereoisomers of isoflavan-4-ols 3a-d with excellent yields (scheme 2).

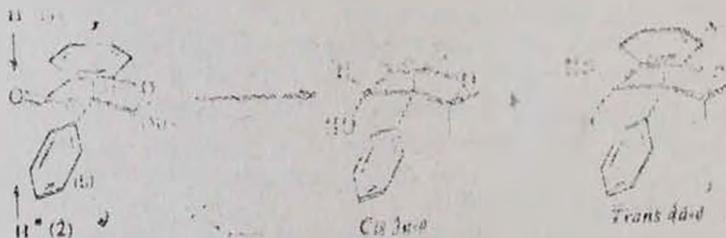


Discussion

Various transition state models and rules have been already reported in order to explain and predict the reduction of chiral carbonyl compounds by nucleophilic and electrophilic hydrides [34–41].

Reductions of isoflavanones by nucleophilic hydrides

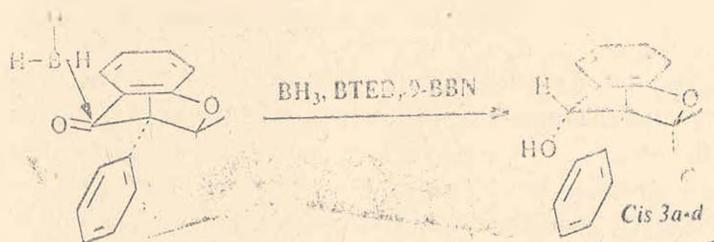
In the case of isoflavan-4-ones (3-phenyl-chroman-4-ones) the phenyl group is most probably in the equatorial thermodynamically more stable conformation. Taking into consideration the influence of the steric effects of the middle (M) and the large (L) phenyl groups the attack of the carbonyl by the nucleophilic hydride H^- should be done from the less hindered and antiparallel face to the phenyl group (L) [35–40]. These conditions would be in favour of an attack from the face (1) instead of the face (2), leading to higher proportions of *cis* diastereoisomers (scheme 3). Examination of Table 1 shows however different results from those expected and suggest that the transition state of the reacting isoflavan-4-one is an equilibrium of two conformers with the phenyl group in axial or equatorial position with different reduction rates for each conformer, leading to the formation of the diastereomeric mixture.



Reductions of isoflavan-4-ones by electrophilic hydrides

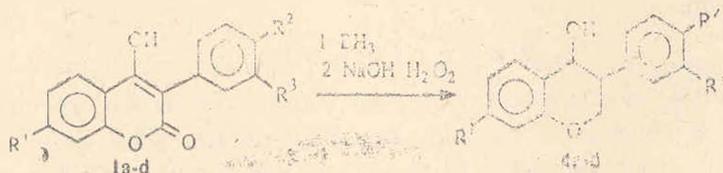
In the case of electrophilic hydrides a model applicable to ethylenic compounds was already proposed [40].

It is important to note that reductions performed with any of the electrophilic hydrides borane-tetrahydrofuran complex, BTED, which generates BH_3 - and 9-BBN are stereoselective and lead only to *cis* diastereoisomers. The scheme 4 gives an interpretation to these reductions of isoflavanones with an anti-CRAM already proposed reduction scheme [40] (scheme 4).



3-Hydroboration oxidation of 3-phenyl-4-hydroxy coumarins

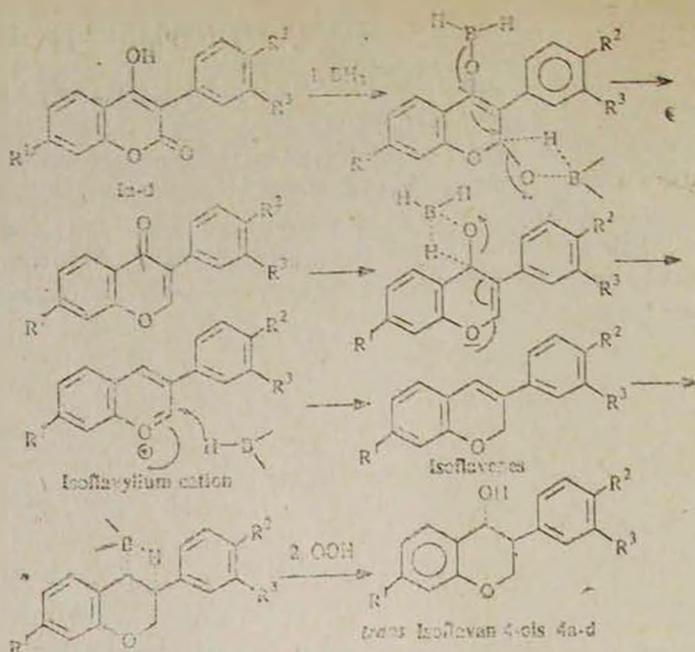
The hydroboration followed by alkaline hydroperoxide oxidation [22, 23] of coumarins and 4-hydroxycoumarins either substituted or not on positions 3 constitutes a previously developed general synthetic route [27–32] to the corresponding chroman-3-ols or 4-ols. It was therefore interesting to know the stereoselectivity of this reaction in the case of a set of substituted 3-phenyl-4-hydroxy-coumarins which are more easily available derivatives than isoflavan-4-ones [24–26]. Indeed, the application of this reaction to the 4-hydroxycoumarins 2a-d led to the corresponding expected isoflavanols and only the *trans*-diastereoisomers 4a-d were isolated (scheme 5).



This reaction is therefore a facile diastereoselective route to *trans*-isoflavan-4-ols.

The stereoselectivity of this reaction can be interpreted according to the scheme 6 with the formation of 3-phenyl-2H-1-benzopyran intermediate during the last step.

The steric hindrance brought by the 3-phenyl group is important and explains the stereoselectivity of the preparation of *trans*-isoflavan-4-ols.



C o n c l u s i o n

This study leads to the following conclusions:

- the reduction of substituted isoflavan-4-ones by various nucleophilic hydrides shows the absence of stereoselectivity of these reactions. However the sterically hindered hydrides improve this stereoselectivity,
- the reduction of isoflavanones by electrophilic hydrides are always stereoselective and lead exclusively to the formation of the *cis*-diastereoisomers with excellent yields,
- finally, the hydroboration followed by oxidation of 3-phenyl-4-hydroxy-caumarins offers an excellent diastereoselective route to *trans*-isoflavan-4-ols.

E x p e r i m e n t a l

Infrared spectra are recorded on a Perkin-Elmer 117 spectrometer. The ^1H NMR spectra are recorded in CDCl_3 solutions on Varian T60 or Bruker AC200 spectrometers. Chemical shifts δ (ppm) are taken in comparison to TMS used as internal standard. Melting points are uncorrected.

The isoflavan-4-ones (3-phenyl-chroman-4-ones) are prepared according to described methods [42-43].

The determination of the percentages of the diastereoisomers is achieved by high pressure liquid chromatography (HPLC) using a Waters chromatograph, UV detection and a silica C18 grafted column.

The diastereoisomers were always separated by column chromatography over silica gel. Their structure was established by elemental analysis, Infrared and ^1H NMR spectroscopy.

The borane-THF complex and 9-bora-bicyclo-[3,3,1]-nonane (9-BBN) are commercially available from Aldrich. The bis-tert-butylthioethane di-borane (BTED) is a gift from EXPANSIA.

For hydroborations all glass equipment is dried at 100° in an oven prior to their use. Anhydrous tetrahydrofuran is obtained by distillation over benzophenone ketyl.

1. Reduction of isoflavan-4-ones (3-phenyl-chroman-4-ones) by nucleophilic hydrides

1.1. Reductions with sodium borohydride

**Isoflavan-4-ols cis 3a and trans 3b* (general method). In a 100 ml double necked round bottom flask provided by a magnetic stirring bar isoflavan-4-one (0.224 g, 1.0 mmol) is dissolved in a 60 ml of methanol-THF (8/2) mixture. To this solution sodium borohydride (0.076 g, 2.0 mmol) is added in small portions at room temperature under stirring (the progress of the reaction is monitored by TLC). After 3 hours 5 ml of cold water are added and the solvent evaporated. The residue is then extracted by Et₂O (3 × 50 ml portions). The ethereal extracts are washed with water until neutrality, dried over sodium sulfate, filtered and evaporated. The residue (0.226 g) is dissolved in acetonitrile (5 ml) and the percentage of *cis* and *trans*-diastereoisomers was determined by injection of 10 µl by HPLC. The remaining solution was evaporated and the residue was used for the separation of the diastereoisomers by column chromatography over silica gel (solvent chloroform-methanol:9/1). Two compounds are separated for each reaction: (% yield for each diastereoisomer by HPLC, weight after separation by column chromatography, m. p., ¹H NMR spectroscopy).

Isoflavan-4-ol cis 3a: (42%, 0.92 g), 75°, (0.011 g); ¹H RMN: 1.85 (d, 1H, OH), 3.18 (sex, 1H, H-3), 4.35 (m, 2H, H-2), 4.6 (d, 1H, H-4, J 3.4=2.9 Hz), 6.9—7.6 (m, 9H, arom.) and

Isoflavan-4-ol trans 4a: (58%, 0.126 g), 98°, ¹H RMN: 1.97 (d, 1H, OH), 3.2 (sex, 1H, H-3), 4.32 (m, 2H, H-2), 4.92 (d, 1H, H-4, J 3.4=8.1 Hz), 6.85—7.5 (m, 9H, arom.).

The application of the general method to the other isoflavan-4-ones using the same molar ratio of reacting agents led to the following derivatives:

**7-Methoxy-isoflavan-4-ol cis 3b*: (43%, 0.101 g) 144°, ¹H RMN: 1.7 (d, 1H, OH), 3.26 (sex, 1H, H-3), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 4.46 (m, 2H, H-2), 4.64 (d, 1H, H-4), J 3.4=3.0 Hz) 6.4—7.4 (m, 8H, arom.) and

**7-Methoxy-isoflavan-4-ol trans 4b*: (56%, 0.137 g), 135°, ¹H RMN: 1.78 (d, 1H, OH), 3.09 (sex; 1H, H-3), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 4.23 (m, 1H, H-2), 4.88 (d, 1H, H-4, J 3.4=7.4 Hz), 6.4—7.45 (m, 8H, arom.).

*7,4'-Dimethoxy Isoflavan-4-ol *cis* 3c: (43%₀, 0.12 g), 144°; ¹H RMN: 1.83 (d, 1H, OH), 3.28 (sex, 1H, H-3), 3.80 (s, 6H, (OCH₃)₂), 4.47 (m, 2H, H-2), 4.60 (d, 1H, H-4, J 3,4=2.9 Hz), 6.5–7.45 (m, 7H, arom.) and
7,4'-Dimethoxy Isoflavan-4-ol *trans* 4c: (57%₀, 0.155 g), 123°
¹H RMN: 1.83 (d, 1H, OH), 3.28 (sex, 1H, H-3), 3.80 (s, 6H, (OCH₃)₂), 4.47 (m, 2H, H-2), 4.60 (d, 1H, H-4, J 3,4=2.9 Hz), 6.5–7.45 (m, 7H, arom.).

*7,3,4'-trimethoxy-Isoflavan-4-ol *cis* 3d: (35%₀, 0.103 g), 130°
¹H RMN: 1.68 (d, 1H, OH), 3.24 (sex, 1H, H-3), 3.85 (s, 9H, (OCH₃)₃), 4.45 (m, 2H, H-2), 4.62 (d, 1H, H-4; J 3,4=3.0 Hz), 6.4–7.3 (m, 6H, arom.) and

7,3,4'-trimethoxy-Isoflavan-4-ol *trans* 4d: F 150 (64%₀, 0.202 g);
¹H RMN: 1.80 (d, 1H, OH), 3.17 (sex, 1H, H-3), 3.83 (s, 6H, (OCH₃)₂), 4.29 (m, 2H, H-2), 4.87 (d, 1H, H-4, J 3,4=2.9 Hz), 6.48–7.42 (m, 6H, arom.).

1.2. Reductions with Lithium aluminum tri-tert-butoxyhydride

*Isoflavan-4-ols *cis* 3a and *trans* 4a (general method). In a 250 ml double necked round bottom flask, provided by a magnetic stirring bar and a calcium chloride drying tube, 3-phenyl-chroman-4-one (0.224 g, 1.0 mmol) is dissolved in dry THF (100 ml) and the solution cooled in an ice-water bath. A solution of lithium aluminum tri-tert-butoxyhydride (10 ml, 10 mmol) is added dropwise under stirring (1H). After the end of the reaction (controlled by TLC), a 5%₀ hydrochloric acid solution (10 ml) is added in small portions. The two phases are separated in a funnel and the aqueous layer extracted with Et₂O (3×50 ml portions). The mixed organic extracts are then washed with sat. aq. NaCl to neutrality and dried (Na₂SO₄), filtered and evaporated. The residue is treated by the usual manner by HPLC and column chromatography. Two diastereoisomers are separated: Isoflavan-4-ols *cis* (3-phenyl-chroman-4-ol) 3a (35%₀, 0.071 g) and Isoflavan-4-ol *trans* (3-phenyl-chroman-4-ol) 4a (66%₀, 0.14 g).

The application of the general method to the other isoflavan-4-ones 2b, 2c and 2d using the same molar ratio of reacting agents led to the following derivatives:

*3-phenyl-7-methoxy-chroman-4-ol *cis* 3b (33%₀, 0.08 g) and 3-phenyl-7-methoxy-chroman-4-ol *trans* 4b (67%₀, 0.165 g);

*3-(4-methoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *cis* 3c: 144°; (34%₀, 0.09 g) 3-(4-methoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *trans* 4c: 123°; (66%₀, 0.179 g);

*3-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *cis* 3d (32%₀, 0.50 g) and 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *trans* 4d (68%₀, 0.191 g).

2. Reduction of isoflavan-4-ones (3-phenyl-chroman-4-ones) by electrophilic hydrides

2.1. Borane-tetrahydrofuran

**Isoflavan-4-ol cis 3a* (general method). To a nitrogen flushed 100 ml three necked round-bottom flask, fitted with a magnetic stirring bar and a reflux condenser topped with a connecting tube leading to a mercury bubbler, a borane-tetrahydrofuran solution (40 ml, 40 mmol) is added dropwise with a syringe via a septum inlet, to a cooled solution (0–5°C) of 3-phenyl-chroman-4-one (0.5 mmol, 0.112 g) dissolved in dry THF (100 ml). The reaction is left to come to r. t. while stirring is continued till the end of the reaction (1H). The excess of hydride is destroyed by careful addition of cold water drops followed by a 5% aqueous hydrochloric acid (10 ml).

The two phases are separated in a funnel and the aqueous layer extracted with Et₂O (3 × 50 ml portions).

The mixed organic extracts are then washed with sat. aq. NaCl to neutrality and dried (Na₂SO₄), filtered and evaporated. The remaining product is pure 3-phenyl-chroman-4-ol *cis* 3a: yield 0.106 g (98%).

The application of the general method to the other isoflavan-4-ones 1b, 1c and 1d using the same molar ratio of reacting agents led to the following derivatives:

*7-methoxy-3-phenyl-chroman-4-ols *cis* 3b 0.129 g (100%);

*3-(4-methoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *cis* 3c, 0.142 g (97%);

*3-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *cis* 3d, 0.132 g (98%).

2.2. Bis-tert-butylthioethane diborane (BTED)

*7-methoxy-isoflavan-4-ol *cis* 3b (general method). To a nitrogen flushed 100 ml three necked round-bottom flask, fitted with a magnetic stirring bar and a reflux condenser topped with a connecting tube leading to a mercury bubbler, 7-methoxy-isoflavan-4-one (0.254 g, 1.0 mmol) is dissolved in anhydrous THF (100 ml) and the mixture cooled (0–5°C). Bis-tert-butylthio-ethane diborane (0.154 g, 0.658 mmol) is added in small portions. The reaction is left to come to r. t., while stirring is continued till the end of the reaction (8H). The excess of hydride is destroyed by careful addition of cold water drops followed by a 5% aqueous hydrochloric acid (10 ml).

The two phases are separated in funnel and the aqueous layer extracted with Et₂O (3 × 50 ml portions).

The mixed organic extracts are then washed with sat. aq. NaCl to neutrality and dried (Na₂SO₄), filtered and evaporated. The remaining product is pure 7-methoxy-3-phenyl-chroman-4-ol *cis* 3b.

The application of the general method to the other isoflavan-4-ones 1b, 1c and 1d using the same molar ratio of reacting agents led to the following *cis* derivatives:

Isoflavan-4-ols *cis* 3a, 7,4'-dimethoxy-isoflavan-4-ol *cis* 3c and 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-chroman-4-ol *cis*, (7,3,4'-trimethoxy-isoflavan-4-ol *cis* (7,3,4'-trimethoxy-isoflavan-4-ol *cis*) 3d, with yields up to 97–98%.

2.3. 9-Bora-bicyclo-[3,3,1]-nonane (9-BBN)

These reactions were performed according to a standard procedure (44). The yields in *cis* isoflavanols are also within the range of 95–96%.

3. Hydroboration of 3-phenyl-4-hydroxy-coumarins 2a-d

**Isoflavan--4-ol trans* 4a (general method). To a nitrogen flushed 250 ml double necked round-bottom flask, fitted with a magnetic stirring bar and a reflux condenser topped with a connecting tube leading to a mercury bubbler 3-phenyl-4-hydroxy-coumarine 2a (38 g, 10.0 mmol) is dissolved in anhydrous THF (100 ml) and the mixture cooled (0–5°). A borane-THF solution (36.6 ml, 44 mmol) is added dropwise, with a syringe via a septum inlet. The reaction is heated overnight (35°) while stirring is continued. The next day, the reaction mixture is cooled (0–5°) and the excess of hydride is destroyed by careful addition of cold water drops. The oxidation is performed by the slow addition of a 10% sodium hydroxide solution (24 ml) and of a 10% hydrogen peroxide solution (24 ml). The stirring is continued during (2h) after which the mixture is saturated by addition of potassium carbonate. The organic phase is separated and the aqueous phase extracted with Et₂O (4 × 50 ml portions). The mixed organic extracts are then washed with sat aq. NaCl to neutrality and dried (Na₂SO₄), filtered and evaporated. The remaining product is purified by column chromatography over silica gel and gave Isoflavanol *trans* 4a, 1.11 g (54%), mp: 98° (benzene-hexane).

The application of the general method to the other 3-phenyl-4-hydroxy-coumarins 2b, 2c and 2d using the same reaction conditions and molar ratios of reacting agents led to the following *trans* derivatives:

7-methoxy-isoflavan-4-ol *trans* 5), 1.33 g (52%), m. p. 135° (benzene-hexane).

7,4'-dimethoxy-isoflavan-4-ol *trans* 4c, 1.60 g (56%), m. p. 129–131° (benzene-hexane).

7,3,4'-trimethoxy-isoflavan-4-ol *trans* 4d, 1.32 g (42%), m. p. 150–152° (benzene-hexane).

Իզոֆլավան-4-ոլերի (3-ֆենիլիսոֆլավան-4-ոլերի) ՍՏՅՄԱՆ ՏԱՐԲԵՐ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ ԴԻԱՍՏԵՐԵՈՂԵՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

ՀԵՆՐԻ ԶԻՊԱԿ Լ. Բ. ՍԵՐԺ ԿԵՐԻՍՏՆԱՐՅԱՆ

Իզոֆլավան-4-ոլերի (3-ֆենիլիսոֆլավան-4-ոլերի) վերականգնումը նուկլեոֆիլ ճիզրիզիներով (նատրիումի բորճիզրիզ, լիթիում-ալյումինիում կա-

երրորդային-բուտոքսիհիդրիդ, լիթիումի և α-երկրորդային բուտիլբորհիդրիդ) բերում է իզոֆլավանների-4-օլևրի ցիս- և տրանս-դիաստերեոիզոմերների խառնուրդի առաջացմանը: Նրանց վերականգնումը էլեկտրոֆիլ հիդրիզներով (բորան-տեարահիդրոֆուրան, բիս-երրորդային բուտիլոէթիլդիբորան կամ 9-բորանրիցիկլո [3,3,1] նոնան) տարածականորեն ընտրողական է և բարձր կլբերով բերում է ցիս-դիաստերեոիզոմերների առաջացմանը: 3-ֆենիլ-4-օքսիկումարինների հիդրոբորացումը և դրան հաջորդող հիմնային հիդրոպե-րօքսիզներով օքսիդացումը նույնպես դիաստերեոսիզոմեր-իզոֆլավան-4-օլևրի տարածնարողական ստացման եղանակ է:

ДИАСТЕРЕОИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОФЛАВАН-4-ОЛОВ (3-ФЕНИЛХРОМАН-4-ОЛОВ)

ГЕНРИ ЧИДИАК и Б. СЕРЖ КИРКИАШАРЯН

Восстановление изофлаван-4-олов (3-фенилхроман-4-олов) нуклеофильными гидридами (натрия боргидрид, литий-алюминий-трет-бутоксигидрид, литий три-вторич-бутилборгидрид) приводит к смеси цис- и транс-диастереоизомеров изофлаван-4-олов. Их восстановление электрофильными гидридами (боран—ТГФ, бис-трет-бутилоэтан диборан или 9-борабицикло[3,3,1]нонан) стереоизбирательно и приводит к образованию цис-диастереоизомеров с хорошими выходами.

Гидроборирование с последующим окислением щелочной гидроокисью 3-фенил-4-оксикумаринов также является стереоселективным методом синтеза диастереоизомеров изофлаван-4-олов.

REFERENCES

1. Dewick P. M. — *Phytochemistry*, 1975, 14, p. 983.
2. Vanettea H. D., Puspke S. G. — *Biochemical aspects of Plant-Parasit Relationships*, in *Annu. Proc. Phytochemical Soc.*, 1976, 13, p. 239
3. Harborne J. B., Ingham J. L. — *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution*, Academic Press, London and New-York, 1978, p. 243.
4. Ravise A., Kirkiacharian B. S. — *Phytopath. Z.*, 1976, 85, p. 74.
5. Ingham J. L. — *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 1963, 43, p. 1.
6. Ravise A., Kirkiacharian B. S. — *Phytopath.*, 1976, 85, p. 74.
7. Kirkiacharian B. S., Ravise A. — *Phytochemistry*, 1976, 15, p. 907.
8. Ingham J. L., Dewick P. M. — *Phytochemistry*, 1979, 18, p. 1711.
9. Mitscher L. A., Drake S. — *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, p. 1025.
10. Agoramurthy H., Kukla A. S., Seshadri T. S. — *Curr. Sci.*, 1961, p. 218.
11. Suginome H., Iwudaro T. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, 33, p. 567.
12. Oberholzer M. E., Rall G. J. H., Roux D. G. — *Tetrah. Lett.*, 1977, 13, p. 1165.
- 10—13. Cook C. E., Corley R. C., Wall M. E. — *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 4114, p. 1165.
- 11—14. Bradbury R. B., White D. E. — *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3447 and 1953, p. 871.
- 12—15. Lawson W. — *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4148.
- 13—16. Micheli R. A., Booth A. N., Livingstone A. L., Bickoff E. M. — *J. Medical Pharm. Chem.*, 1961, 5, p. 321.
14. Sharma A. P., Sead A., Durant S., Kapil R. S. — *J. Med. Chem.*, 1990, 34, p. 3222.

15. *Burali C., Desideri N., Stein M. L., Conti C., Orsi N.* — *Eur. J. Med. Chem.*, 1987, 22, p. 119.
16. *Row R. L., Anjaneyulu A. S. R., Krishna C. S.* — *Current Sci.*, 1963, p. 67.
17. *Anjaneyulu A. S. R., Rao M. G., Row R. L., Krishna C. S.* — *Tetrah. Lett.*, 1966, p. 3199.
18. *Inoue N.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1964, 37, p. 601.
19. *Yamagushi S., Ito S., Nakamura A., Inoue N.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1985, 34, p. 2187.
20. *Yamagushi S., Ito S., Suzuki I., Inoue N.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, 41, p. 2187.
21. *Szabo V., Antal E.* — *Tetrah. Lett.*, 1973, p. 1659.
22. *Brown H. C.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, p. 2582.
23. *Brown H. C.* — *Hydroboration*; Ed. W. A. Benjamin, New-York, 1962.
24. *Mentzer C., Molho D., Vercier P.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, 16, p. 749.
25. *Mentzer C., Molho D., Vercier P.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, 17, p. 1243.
26. *Mentzer C., Molho D., Vercier P.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, 10, p. 91.
27. *Kirkiacharian B. S., Raulais D.* — *Comptes Rendus Acad. Sci. (C)*, 1969, 269, p. 464.
28. *Kirkiacharian B. S., Raalois D.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1139.
29. *Kirkiacharian B. S.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 999.
30. *Kirkiacharian B. S., Chidiack H.* — *Comptes Rendus Acad. Sci. (C)*, 1973, 276, p. 795.
31. *Kirkiacharian B. S., Reynaud P., Wehrli F. W.* — *Comptes Rendus Acad. Sci. (C)*, 1976, 282, p. 907.
32. *Gomis M., Kirkiacharian B. S.* — *Tetrah.*, 1991, 46, p. 1843.
33. *Gomis M., Kirkiacharian B. S., Likforman J., Mahuteau J.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1988, p. 585.
34. *Hanaa K.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, 43, p. 442.
35. *Cram D. J., Abd Elhalez F. A.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, p. 5828.
36. *Cram D. J., Willson D. R.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, p. 1245.
37. *Karakatsos C. J.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 84, p. 1367.
38. *Cherest M., Felkin H., Prudent N.* — *Tetrah. Lett.*, 1968, p. 2199.
39. *Anh N. T., Eisenstein O., Lefort J., Tan Huu Dan M. E.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, p. 6146.
40. *Paddon-Row M. N., Rondan N. G., et Houk K. N.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 7162.
41. *Midland M. M., Kwon Y. C.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 105, p. 3725.
42. *Kirkiacharian B. S.* — *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, p. 162.
43. *Kirkiacharian B. S., Chidiack H. C. R.* — *Acad. Sci. (Ser. C)*, 1975, 290, p. 775.
44. *Brown H. C., Krishnamurthy S., Nungkun Yoon* — *J. Org. Chem.*, 1976, 41, p. 1778.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.432—546.723

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 X 1995

Для определения микрограммовых количеств железа ранее нами были применены красители трифенилметанового [1, 2], родаминового [3, 4], диазинового [5], оксазинового (6) рядов. Из тиазиновых красителей был использован тетраметилтионин (ТМТ) [7].

Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности применения других представителей тиазинового ряда: триметилтионина (ТрМТ), диметилтионина (ДМТ), толуидинового голубого (ТГ), тионина (Т) — для определения микрограммовых количеств железа. Проведена сравнительная характеристика экстракционно-фотометрического определения железа тиазиновыми красителями.

Экспериментальная часть

Раствор железа (III) готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6М НСl. Титр запасного раствора устанавливали меркуроредуктометрически [8]. При дальнейшем разбавлении использовали 7М НСl. Растворы красителей готовили по навеске препаратов в воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16».

Установлено, что эти красители с хлорферрат-ионом $[\text{FeCl}_4]^-$ образуют ионные ассоциаты (ИА) синего цвета, которые извлекаются из водной фазы органическими растворителями. Экстракционное равновесие достигается за минуту.

Оптимальные условия образования и экстракции хлорферрата с названными красителями приведены в табл. I.

Обсуждение результатов

Из табл. I следует, что все исследованные реагенты оказались реакционноспособными по отношению к хлорферрат-аниону $(\text{FeCl}_4)^-$ только в заметно кислой среде (5,0—8,0 М НСl), что обеспечивает образование аниона $(\text{FeCl}_4)^-$. Одновременно они обладают высокой чувствительностью. Продукты реакции устойчивы во времени и на свету. Так, окрашенные экстракты устойчивы в течение 5 дней (ТМТ), 25 ч (ТрМТ), (ДМТ), (Т), 48 ч (ТГ).

Таблица 1

Характеристика реагентов красителей и их соединений с $FeCl_4^-$ ионом
(основные экспериментальные данные по экстракционно-фотометрическому определению железа)

Реагент	Экстрагент	λ , экстракта, нм	Оптимальная кислотность HCl , M	Концентрация красителя, M	Поднятие- мость эквива- лента, $\mu g/ml$	Мол. коэффи- циент (в то- поглощении)	Чувстви- тельность метода, $\mu g/ml$
ТМТ	Дихлорэтан — трихлорэтилен (2:1)	655—660	6,0—7,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$ — $2,4 \cdot 10^{-3}$	0,2—7,0	$8,0 \cdot 10^4 \pm 300$	0,072
ТрМТ	Дихлорэтан — трихлорэтилен (6:1)	650—655	6,5—7,5	$4,0 \cdot 10^{-4}$ — $4,76 \cdot 10^{-4}$	0,4—5,0	$6,1 \cdot 10^4 \pm 700$	0,602
ДМТ	Дихлорэтан	645—650	7,0—8,0	$3,42 \cdot 10^{-4}$ — $5,50 \cdot 10^{-4}$	0,5—6,0	$4,1 \cdot 10^4 \pm 700$	0,943
ТГ	Дихлорэтан	640—645	5,0—8,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$ — $3,0 \cdot 10^{-4}$	2,0—24	$1,0 \cdot 10^4 \pm 300$	1,20
Т	Дихлорэтан	635—640	5,5—7,5	$1,9 \cdot 10^{-4}$ — $3,5 \cdot 10^{-4}$	2,5—30	$1,0 \cdot 10^4$	1,40

При сопоставлении спектров поглощения водных растворов красителей со спектрами их экстрактов четко видно, что в образовании ИА принимает участие однопротонированная форма красителя. Это хорошо согласуется с теорией экстракционных процессов, поскольку состав всех изученных ионных ассоциатов равен 1:1, т. е. стехиометрическое отношение хлорферрат-иона к катионам красителей равно 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса, сдвига равновесия и изомольных серий.

Диапазон определяемой концентрации железа и чувствительность триазиновых красителей увеличиваются в ряду $T \rightarrow TG \rightarrow DMT \rightarrow TrMT \rightarrow TMT$, что следует объяснить синергетическим эффектом «утяжеления». С другой стороны, в этом ряду увеличивается число метильных групп в молекулах красителей, т. е. вместо гидрофильных $-NH_2$ групп присутствуют гидрофобные метильные группы, что и приводит к повышению чувствительности красителей.

Триазиновые красители по чувствительности уступают красителям трифенилметанового ряда [1, 2], однако они достаточно избирательны и отличаются высокой воспроизводимостью результатов.

Замена солянокислой среды сернокислой с добавлением NaCl неблагоприятно сказывается на чувствительности этих красителей. Это объясняется уменьшением растворимости NaCl при высоких значениях концентрации серной кислоты. Применение Br^- в качестве аниона-лиганда резко увеличивает ОП «холостого» опыта.

На основании полученных данных разработаны экстракционно-фотометрические методы определения микрограммовых количеств железа в природных силикатах, оконном стекле и никелевых сплавах с использованием наиболее чувствительных реагентов-красителей: TMT (7), TrMT, DMT (табл. 2). Краситель TG применен для определения железа в силикате с высоким содержанием железа (1,277%), найдено 1,285% ($Sr = 1,3 \cdot 10^{-2}$).

Определение железа в оконном стекле

Навеску измельченного стекла (0,2 г) помещают в платиновую чашку, приливают 3 мл H_2SO_4 (1:1) и 4 мл HF ($d=1,1$), осторожно нагревают на слабом огне. При необходимости прибавляют еще 3 мл HF и опять нагревают до полного разложения пробы и прекращения выделения SO_3 . Стенки чашки ополаскивают водой и опять выпаривают досуха, остаток растворяют в 7,0 М HCl. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки 7,0 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора прибавляют 7,0 М HCl, до конечного объема водной фазы 4,5 мл, приливают 0,6 мл 0,1%, раствора TrMT или DMT, 5 мл смеси дихлорэтана с трихлорэтиленом (6:1) (TrMT) или 5 мл дихлорэтана (DMT), встряхивают 2 мин. (TrMT) или 1 мин. (DMT), органическую фазу отделяют и измеряют ОП на спектрофотометре «СФ-16» при длине волны $\lambda = 648$ нм

($b=0.5$ см) (ТрМТ) или $\lambda=652$ нм ($b=0.3$ см) (ДМТ). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение железа в оконном стекле, силикатах и сплавах

Краситель	Субъект	Железо		Ст. 10^{-2}
		изъято	найдено	
ДМТ	Стекло	0,0610	0,0605	5,0
	Кварц	0,6685	0,6678	4,1
	Никелевый сплав	0,1380	0,1340	1,1
ТрМТ	Стекло	0,1950	0,1895	5,7
	Силикат	0,6385	0,6440	1,3
	Никелевый сплав	0,9850	0,9702	1,6

Определение железа в силикатах

Навеску силикатной пробы (0,5 г) сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси (2:1) безводной соды и буры до получения прозрачного плава. Последний растворяют в 20—30 мл HCl (2:1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки воду*. Определение железа продолжают так же, как и при анализе железа в стекле. Результаты приведены в табл. 2.

Определение железа в никелевых сплавах

Навеску сплава (0,1 г) растворяют в царской водке при нагревании. Приливают 3—5 мл H₂SO₄ (1:1), раствор выпаривают до появления паров SO₃. Остаток охлаждают, растворяют при нагревании в 7,0 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доливают до метки 7,0 М HCl. Далее определение железа продолжают по вышеописанной методике. Результаты приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1, с. 115.
2. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 1, с. 99.
3. Арстамян Ж. М., Манисян Т. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 1, с. 99.
4. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1991, № 1, с. 81.
5. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 2, с. 82.
6. Арстамян Ж. М.—Арм. хим. ж., 1993, Т. 46, № 1—2, с. 28.
7. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 1, с. 104.
8. Тараян В. М.—Меркуроредуктометрия. Ереван, изд. ЕГУ, 1980, с. 49.

* При определении только железа плав растворяют в 7 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доливают до метки 7 М HCl.

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА (III) НИЛЬСКИМ СИНИМ «Б»

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

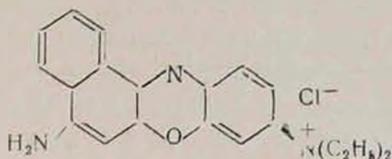
Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1996

Ранее для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств золота (III) был применен нильский голубой «А» в солянокислой среде, т. е. кислая сернистая соль аминафтодетиламинофеноксазина [1]. Далее этот краситель был использован Багдасаровым с сотрудниками для экстракции хлораурата нильского голубого «А» различными органическими растворителями [2].

Основной оксазиновый краситель нильский синий «Б» пока еще не нашел достаточного применения для экстракционно-абсорбциометрического определения элементов, образующих ацидокомплексы.

В данной работе описано взаимодействие бромидного анионного комплекса золота (III) с основным красителем нильским синим «Б».



Стандартный раствор золота (III), а также растворы бромида калия и красителя готовили как описано в литературе [1].

Для извлечения бромаурата был использован хлороформ в качестве экстрагента, обеспечивающего максимальную оптическую плотность экстрактов бромаурата нильского синего «Б» при минимальной оптической плотности экстрактов контрольных опытов.

На спектрах светопоглощения водного раствора нильского синего «Б», экстрактов бромаурата красителя и простой соли красителя максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны 640 нм.

Максимальные значения оптической плотности экстрактов бромаурата красителя обеспечиваются в следующих оптимальных условиях: концентрация бромида калия $0,6 \cdot 10^{-5}$ — $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация красителя $0,6 \cdot 10^{-3}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кислотность водной фазы рН 1,0 по серной кислоте.

Экстракционное равновесие устанавливается в течение 1 мин при равных объемах водной и органической фаз. Степень извлечения ионного ассоциата в указанных условиях составляет 87,0% при одно-

кратной экстракции. Оптическая плотность экстрактов, полученных в оптимальных условиях, остается неизменной в течение 24 ч. Мольное соотношение бромаурата и катиона нильского синего «Б» в образующемся ионном ассоциате, определенное методом прямой линии Асмуса, оказалось равным 1:1. Диапазон определяемых концентраций золота 0,6—8,4 мкг/мл.

Среднее значение кажущегося мольного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного графика, $\epsilon_{640} = 1,0 \cdot 10^5$.

В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции золота (III) нильским синим «Б». Определению не мешают миллиграммовые количества целого ряда ионов, определению мешают платина (IV), таллий (III) и железо (III).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота в катализаторах.

Выполнение анализа. Навеску мелкоизмельченного катализатора массой около 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 мл, смачивают дистиллированной водой (2—3 мл), прибавляют 5—7 мл конц. серной кислоты, 1—2 мл конц. азотной кислоты и нагревают на водяной бане. После прекращения бурной реакции раствор упаривают до объема 2—3 мл, добавляют 5—7 мл конц. серной кислоты и вновь упаривают, повторяя операцию еще 4—5 раз, после чего упаривают раствор до влажных солей. Раствор охлаждают, добавляют 10—15 мл горячей 0,1 моль/л серной кислоты, нагревают до 70—80°, отфильтровывают носитель—оксид алюминия, промывают на фильтре горячей подкисленной до pH 1,0 дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 мл, и доводят объем до метки 0,1 моль/л раствором серной кислоты.

Для определения золота аликвотную часть полученного раствора (1,0—2,0 мл) переносят в делительную воронку, прибавляют 1,2 мл 0,05% раствора нильского синего «Б», создают оптимальную кислотность, доводя до объема 7,0 мл 0,1 моль/л раствором серной кислоты и встряхивают 1 мин с равным объемом хлороформа. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органических экстрактов на спектрофотометре «СФ-16» при длине волны 640 нм. Содержание золота в исследуемом образце катализатора рассчитывают по градуировочному графику. В стандартном образце катализатора с паспортным содержанием 0,26% было определено 0,24% с относительной ошибкой 7,7%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 4, с. 308.
2. Малыгина С. В., Багдасаров К. И., Шемелева Г. Г.—Физико-химические методы анализа и контроля производства. Об экстракции хлораурата нильского голубого органическими красителями. Махачкала, 1973, с. 135.

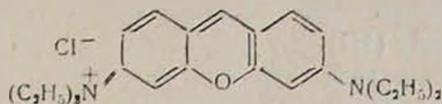
ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ПИРОНИНОМ «Б»

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1996

Пирунин «Б» является основным красителем оксинового ряда. Он применяется для определения микроколичеств золота впервые. Формула красителя следующая:



Ранее для экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств золота в качестве органических реагентов были использованы акридиновые красители [1—6]. Систематическое изучение соединений, имеющих сходную структуру и отличающихся положением и природой заместителей, позволяет сделать определенные выводы о механизме комплексобразования и природе цветных реакций.

Пирунин «Б» по структуре схож с акридиновыми красителями, с той лишь разницей, что в нем вместо атома азота в качестве гетероатома присутствует атом кислорода.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия золота (III) с пирунином «Б» экстракционно-абсорбциометрическим методом.

Стандартный раствор золота (III) готовили как описано в работе [4]. Разбавлением исходного раствора получали растворы золота (III) заданной концентрации. Раствор пирунина «Б» готовили растворением навески препарата квалификации «ч. д. а» в теплой дистиллированной воде. Значения оптической плотности измеряли на спектрофотометре «СФ-16».

Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективным оказался бутилацетат. Для соответствующих экстрактов комплекса и растворов самого красителя характерна полоса поглощения при 555 нм.

Однократное экстрагирование в течение 2—3 мин обеспечивает 92% извлечение образующегося ионного ассоциата. Максимальные значения оптической плотности экстрактов ионного ассоциата при минимальных значениях оптической плотности «холостых» экстрактов наблюдаются при кислотности водной фазы: рН 1,0.

Наиболее полное извлечение хлораурата пиронином «Б» в органическую фазу имеет место при концентрации красителя $0,7 \cdot 10^{-3}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В найденных оптимальных для экстракции условиях прямолинейная зависимость между оптической плотностью органических экстрактов и концентрацией золота (III) в водной фазе наблюдается до содержания золота 21,6 мкг/мл. Молярный коэффициент светопоглощения, рассчитанный из данных калибровочного графика, равен $1,0 \cdot 10^5$. Предел обнаружения рассчитан по $3s$ -критерию и составляет 8,0 нг/мл. Молярное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса и равно 1:1.

Изучено также влияние различных сопутствующих золоту элементов на избирательность экстракции в найденных оптимальных условиях. Установлено, что определению 12,3 мкг золота (III) в 6,0 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества большого количества различных ионов, определению мешают сурьма (V), палладий (II), ртуть (II) и таллий (III).

На основании полученных данных разработан экстракционно-абсорбционный метод определения золота в катализаторах. В стандартном образце катализатора паспортным содержанием золота 0,26% найдено 0,25% с относительной погрешностью 4,8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микаелян Дж. А., Мехакян Л. А.—Молодой научный работник ЕГУ, 1972, № 16, с. 79.
2. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Уч. зап. ЕГУ, 1989, № 2(171), с. 72
3. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 545
4. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 2, с. 105
5. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Уч. зап. ЕГУ, 1980, № 3(145), с. 90
6. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Уч. зап. ЕГУ, 1990, № 2(174), с. 92

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 112—116 (1996 г.)

МДК 547.711.286

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕНТАГАЛОГЕНПРОПИЛЕНОКСИДОВ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ

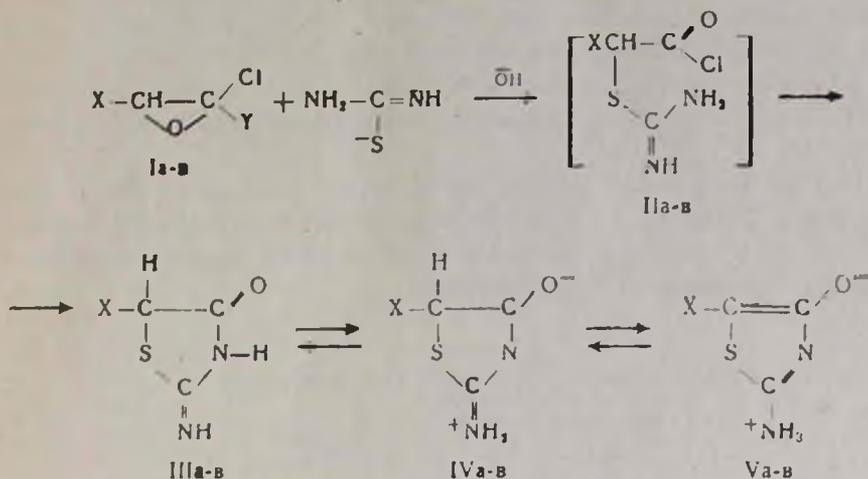
Л. Х. ГАЗИЯН, Н. Т. ГУКАСЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 IX 1994

В продолжение исследований в области химических свойств смешанных (хлор, бром)пентагалогенпропиленоксидов [1] нами изучено поведение ранее синтезированных пентагалогенпропиленоксидов Ia в [2] с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами. В качестве 1,3-бинуклеофилов исполь-

зованы тиомочевина и тиоацетамид. Реакция проведена в среде метанола при 10° в присутствии КОН и при соотношении реагентов Ia-в-1,3-бинуклеофил 1:2. Изучение этой реакции показало, что в случае тиомочевинны аналогично гем-дихлорэпоксидам, генерированным *in situ* из арил (трихлорметил)карбинолов [3], первичной атакой тиоенолят аниона на α -углеродный атом эпоксида и дальнейшей внутримолекулярной атакой на β -углеродный атом образуются 2-имино-5-тригалогенметил-тиазолидиноны-4 IIIa-в цвиттерионного строения.

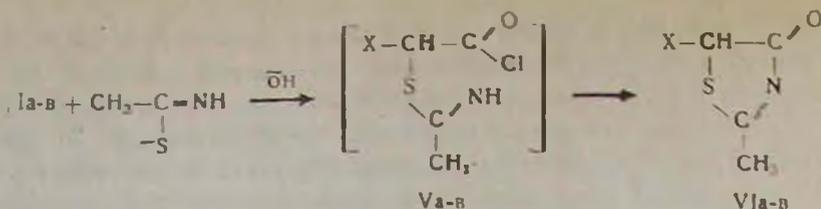


Ia. X = CCl₃, Y = Cl; б. X = CCl₂Br, Y = Cl; в. X = CClBr₂, Y = Br;
 IIIa. X = CCl₃; б. X = CCl₂Br; в. X = CClBr₂.

Соединения IIIa-в плохо растворяются в органических растворителях, не растворяются в воде, но хорошо растворяются в разбавленных растворах HCl и NaOH. В ПМР спектрах, снятых в ДМСО-d₆ при 8,6 и 9,2 м. д., наблюдается широкий дублет, что характерно для протонов, соединенных с положительно заряженным атомом азота. Если сигнал протона СН-группы в ДМСО-d₆ проявляется в слабом поле в виде широкого синглета при 7,5 м. д., то при снятии спектра в CF₃COOD сигнал сдвигается в сторону сильного поля и проявляется при 3,3 м. д. В ИК спектрах соединений IIIa-в, снятых в вазелиновом масле, имеются широкие полосы при 3100—3000 и полоса при 1710 см⁻¹.

Таким образом, совокупность спектральных данных, а также их соответствие данным [3] указывают на то, что соединения IIIa-в имеют цвиттерионную структуру.

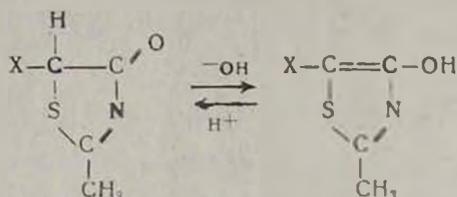
Установлено также, что реакция соединений Ia-в с тиоацетамидом протекает по механизму аналогичной реакции с тиомочевинной и приводит к 2-метил-5-тригалогенметилтиазолидинонам-4 VIa-в.



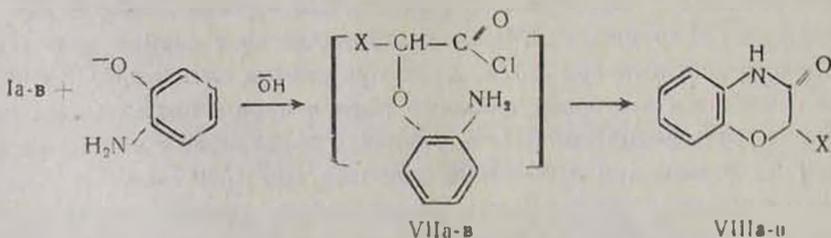
VIa. X = CCl₃; б. X = CCl₂Br; в. X = CClBr₂

В ИК спектрах соединений VIa-в, снятых в вазелиновом масле, имеется полоса поглощения при 1690 см⁻¹ (СО_{амин.}). В ПМР спектрах, снятых в ДМСО-d₆, имеется широкий синглет при 5,9 м. д. (1Н, ОН) и синглет при 3,1 м. д. (3Н, СH₃). При снятии спектра в CF₃COOD исчезает сигнал протона ОН-группы и появляется синглет при 2,9 м. д. (1Н, СH).

Полученные данные хорошо согласуются с данными [4] и показывают, что соединения VIa-в существуют в keto-енольной таутомерной форме, и смещение равновесия в ту или иную сторону зависит от характера применяемого растворителя.



При изучении реакции соединений Ia-в с 1,4-бинуклеофилами в качестве последнего был использован *o*-аминофенол. Показано, что взаимодействие в среде метанола при 0° в присутствии KOH и при соотношении реагентов Ia-в-*o*-аминофенол 1:1 в течение 5 ч с высокими выходами (53–83%) приводит к 2-тригалогенметил-3-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазинам (VIIIa-в).



VIIIa. X = CCl₃; б. X = CCl₂Br; в. X = CClBr₂

Таким образом, структура синтезированных соединений показывает, что реакция смешанных (хлор, бром) пентагалогенпропиленоксидов с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами протекает первоначальной атакой анионного центра бинуклеофила на α-углеродный атом пентагалогенпропиленоксида, затем внутримолекулярной циклизацией по второму электронодефицитному центру эпоксида образуются гетероциклические кетоны.

Таблица

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений IIIa-в, VIa-в, VIIIa-в

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
IIIa	CCl ₃	55,6	190 разл.	0,8	20,75	1,18	12,10	C ₄ H ₃ N ₂ OSCl ₃	20,56	1,28	11,99
IIIб	CCl ₂ Br	59,7	123 разл.	0,77	17,33	1,14	9,98	C ₄ H ₃ N ₂ OSBrCl ₂	17,27	1,08	10,07
IIIв	CClBr ₂	62	119—120 разл.	0,76	17,75	1,01	8,71	C ₄ H ₃ N ₂ OSBr ₂ Cl	14,88	0,93	8,68
VIa	CCl ₃	51,8	170	0,79	25,32	1,64	6,11	C ₅ H ₁ NOSCl ₃	25,81	1,72	6,02
VIб	CCl ₂ Br	63,1	116	0,78	21,55	1,47	5,01	C ₅ H ₁ NOSBrCl ₂	21,63	1,44	5,05
VIв	CClBr ₂	65	113	0,76	18,72	1,12	4,52	C ₅ H ₁ NOSBr ₂ Cl	18,66	1,24	4,35
VIIIa	CCl ₃	53,8	210	0,78	41,61	2,18	5,35	C ₆ H ₀ NO ₂ Cl ₃	40,53	2,25	5,25
VIIIб	CCl ₂ Br	82,7	188—190	0,75	34,69	1,48	4,65	C ₆ H ₀ NOBr ₂ Cl ₂	34,73	1,93	4,50
VIIIв	CClBr ₂	83,4	176—178	0,74	30,41	1,38	4,01	C ₆ H ₀ NO ₂ Br ₂ Cl	30,38	1,60	3,99

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS—497» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт—ГМДС, растворители—ДМСО, CF_3COOD .

Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—метанол-вода (7:3), уксусная кислота-вода (4:6), проявитель—пары йода.

2-Имино-5-тригалогенметилтиазолидиноны-4 IIIa-в. К смеси 0,02 моля тиомочевины и 0,02 моля КОН в 20 мл метанола при 10° и перемешивании прикапывают раствор 0,01 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-в в 10 мл метанола. Перемешивание продолжают еще 5 ч и реакционную смесь оставляют на 12 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем воды, экстрагируют эфиром (20×3), водный слой нейтрализуют 0,1 н раствором HCl до pH 7, образовавшийся осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из метанола и получают соединения IIIa-в (табл.).

2-Метил-5-тригалогенметилтиазолидиноны-4 VIa-в. К смеси 0,02 моля тиоацетамида и 0,02 моля КОН в 20 мл метанола при 10° и перемешивании прикапывают раствор 0,01 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-в. Перемешивание продолжают еще 5 ч, реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 12 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем воды и при 0° нейтрализуют 0,1 н раствором HCl до pH 7. Образовавшиеся хлопья отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из ацетона и получают соединения VIa-в (табл.).

2-Тригалогенметил-3-оксо-3,4-дигидро 2Н-1,4-бензоксазины VIIa-в. К смеси 0,01 моля о-аминофенола и 0,02 моля КОН в 20 мл метанола при 0° и перемешивании прикапывают раствор 0,01 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-в. Перемешивание продолжают еще 5 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтру добавляют равный объем воды и нейтрализуют 0,1 н раствором HCl до pH 7. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, пересаждают из смеси хлороформ-гексан (1:3) и получают соединения VIIa-в (табл.). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3200—3100 (NH), 1690 (CO).

ЛИТЕРАТУРА

1. Галстян Л. Х., Гукасян Н. Т., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—3, с. 146.
2. Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 1—2, с. 79.
3. Reeve W., Nees M.—J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 3, p. 647.
4. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 685.

- IIa. $X = \text{CCl}_3$, $Y = \text{Cl}$; б. $X = \text{CCl}_2\text{Br}$, $Y = \text{Cl}$; в. $X = \text{CClBr}_2$, $Y = \text{Br}$;
 IVa. $X = \text{CCl}_3$, $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$; 6. $X = \text{CCl}_2\text{Br}$, $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$;
 в. $X = \text{CClBr}_2$, $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$; г. $X = \text{CCl}_3$, $R = (\text{CH}_2)_3$, $R' = \text{CH}_3$;
 д. $X = \text{CCl}_2\text{Br}$, $R = (\text{CH}_2)_3$, $R' = \text{CH}_3$; е. $X = \text{CClBr}_2$, $R = (\text{CH}_2)_3$, $R' = \text{CH}_3$;
 ж. $X = \text{CCl}$, $R = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, $R' = \text{CH}_3$; з. $X = \text{CCl}_2\text{Br}$, $R = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, $R' = \text{CH}_3$;
 и. $X = \text{CCl}_3$, $R = \text{CHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$; к. $X = \text{CCl}_2\text{Br}$, $R = \text{CHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$;
 л. $X = \text{CClBr}_2$, $R = \text{CHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$

Изучено, влияние замены атомов хлора на бром у β -углеродного атома и в тригалогенметильной группе IIa-в на выходы целевых продуктов. IVa-л. Установлено, что в обоих случаях ввод атома брома приводит к повышению выходов IVa-л (табл.). Этот факт у β -углеродного атома можно объяснить легкостью удаления иона брома (схема), т. к. его основность меньше основности иона хлора.

Ранее по данным рентгенструктурного анализа модельного 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида IIa нами было установлено, что имеет место отклонение длин связей, особенно связи $\text{C}_{(a)}-\text{O}$ (на 0,06 Å длиннее) от стандартных значений длин связей в эпоксидном цикле, что обусловлено влиянием природы заместителей на геометрию трехчленных колец [10]. В тригалогенметильной группе при замене атома хлора на бром, по всей вероятности, связь $\text{C}_{(a)}-\text{O}$ удлинена (схема), следовательно, ослаблена больше по сравнению с той же связью в 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксиде, т. к.—I атома брома меньше—I атома хлора, что в конечном итоге приводит к большей реакционной способности пентагалогенпропиленоксидов, содержащих в тригалогенметильной группе атомы брома.

Структура синтезированных соединений подтверждена ИК и ПМР спектральными методами.

Таким образом, на основании проведенных исследований нами предлагается одностадийный способ синтеза потенциально биологически активных диалкиловых эфиров С_м-дипептидов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS—497» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт—ГМДС, растворитель— CDCl_3 .

Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», элюент+—ацетон-эфир (2:3) и уксусная кислота-вода (4:6).

Гидрохлориды алкиловых эфиров глицина, β -аланина, DL-валина, D-фенилаланина синтезированы по методике [11].

Диалкиловые эфиры С_м-дипептидов IVa-л. Смесь 0,0044 моля пентагалогенпропиленоксида IIa-в и 0,00176 моля алкилового эфира аминокислоты в 30 мл хлороформа оставляют при комнатной температуре в течение 48 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат промывают 0,1 н раствором HCl (3×20), водой (3×20) и сушат сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают

Таблица

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений IVа-л

Соедине- ния	X	R	R'	Выход %	Т. пл., °С	R _f	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
							С	Н	N		С	Н	N
IVа	CCl ₃	CH ₂	C ₂ H ₅	66,6	90—91	0,50	36,45	4,44	7,81	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ Cl ₃	36,31	4,68	7,70
IVб	CCl ₂ Br	CH ₂	C ₂ H ₅	87,8	84—85	0,42	32,54	4,02	6,33	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ BrCl ₂	32,35	4,17	6,86
IVв	CClBr ₂	CH ₂	C ₂ H ₅	70,6	87—88	0,55	29,24	3,85	6,24	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ Br ₂ Cl	29,17	3,76	6,19
IVг	CCl ₃	(CH ₂) ₂	CH ₃	74	98	0,78	36,01	4,31	7,48	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ Cl ₃	36,31	4,68	7,70
IVд	CCl ₂ Br	(CH ₂) ₂	CH ₃	74,3	95	0,79	32,55	4,28	6,66	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ BrCl ₂	32,35	4,17	6,86
IVе	CClBr ₂	(CH ₂) ₂	CH ₃	81,6	92—93	0,80	29,11	3,54	6,28	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ Br ₂ Cl	29,17	3,76	6,19
IVж	CCl ₃	CHCH(CH ₃) ₂	CH ₃	75	117—118	0,68	43,41	5,18	6,51	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₃ Cl ₃	43,11	5,51	6,71
IVз	CCl ₂ Br	CHCH(CH ₃) ₂	CH ₃	79,4	111—112	0,65	39,01	4,71	6,25	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₃ BrCl ₂	38,96	4,98	6,06
IVи	CCl ₃	CHCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	71,8	142	0,76	53,68	4,61	5,54	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₃ Cl ₃	53,54	4,85	5,43
IVк	CCl ₂ Br	CHCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	76,5	138	0,72	49,55	6,33	5,27	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₃ BrCl ₂	49,29	4,64	5,00
IVл	CClBr ₂	CHCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	77	121—123	0,77	45,58	4,25	4,71	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₃ Br ₂ Cl	45,66	4,14	4,83

ют из петролейного эфира или нонана и получают соединения IVa-г (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} для IVa: 1690 ($\text{CO}_{\text{амид}}$), 1740 ($\text{CO}_{\text{эфир}}$), 3300—3200 (NH). Спектр ПМР, (CDCl_3), δ , м.д., 1,3 т (CH_3), 2,2 д (CH_2), 2,7 д (CH_2), 3,2 с (CH), 4,2 к (CH_2), 7,4 с (NH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Greenstein J. P., Wintz M. — Chemistry of the Amino acids, John Wiley and Sons, New York, 1961, v. 3, p. 2548.
2. Diemann K., Lioret C., Asselineau — Bull. Soc. Chim. Biol., 1960, v. 42, p. 979.
3. Goldmann A., Thomas D. W., Morel C. — C. R. Acad. Sci. Ser. D., 1969, v. 268, p. 852.
4. Takahashi Y., Naganawa H., Takita T. — J. Antibiot., 1976, v. 29, p. 1120.
5. Sangster A. W., Thomas S. E., Tingling N. L. — Tetrah., 1975, v. 31, p. 1135.
6. Miyazawa T. — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1980, v. 53, № 9, p. 2555.
7. Miyazawa T. — Bull. Chem. Soc., Jpn., 1980, v. 53, № 12, p. 3661.
8. Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 1—2, с. 79.
9. Шахнizarян Г. М. — Молекулярные перегруппировки при окислении галондипиновых соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1979, с. 38.
10. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аббас Ш. С., Аветисян А. А., Карапетян А. А., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 1, с. 33.
11. Гринштейн Дж., Виниц М. — Химия аминокислот и пептидов. М. Мир, 1965, с. 425.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 120—124 (1996 г.)

УДК 615.31+547.811.1+547.7.891.1

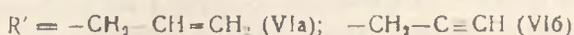
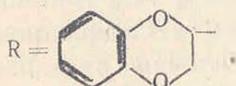
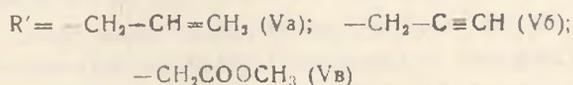
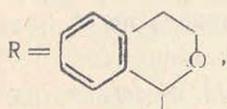
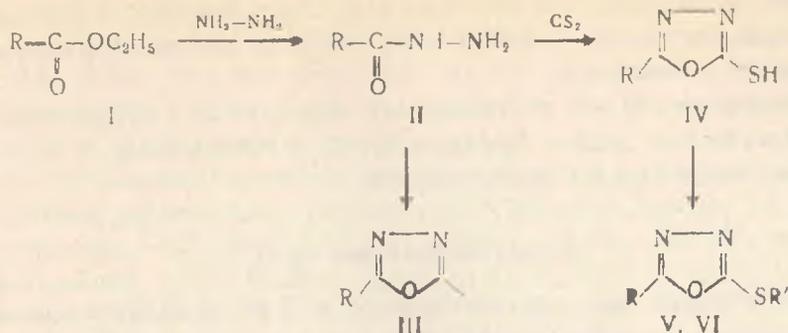
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ОКСАДИАЗОЛИЛИЗОХРОМАНОВ И 1,4-БЕНЗОДИОКСАНОВ

А. Г. САМОДУРОВА, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 20 IV 1993

Поиск биологически активных веществ, действующих на различные типы адренорецепторов, привел к синтезу новых производных изохромена и 1,4-бензодиоксана, связанных с разнообразными азот- и кислородсодержащими пятичленными гетероциклическими остатками [1, 2], проявляющими α_2 -адреноблокирующую активность. В продолжение этих исследований нами синтезированы соединения с оксадиазольным кольцом в положении 1 изохромена и в положении 2 1,4-бензодиоксана.



В качестве исходного продукта для синтеза этих соединений использован соответствующий гидразид II, который получен с 95% выходом взаимодействием эфира изохроман-1-карбоновой кислоты с гидразингидратом. Конденсация гидразида II с ортоэфиром муравьиной кислоты привела к образованию 2-(1-изохроманил)-1,3,4-оксадиазола (III) с 55% выходом.

Конденсация того же гидразида II с сероуглеродом в щелочной среде привела к 2-(1-изохроманил)-5-меркапто-1,3,4-оксадиазолу (IV), взаимодействием которого с различными галогенпроизводными получены целевые S-замещенные производные Va-в.

Соединения VIa, б синтезированы по аналогичной схеме, взаимодействием ранее полученного 2-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-5-меркапто-1,2,4-оксадиазола [2] с бромистыми аллилом и пропаргилом.

В ПМР спектре соединения IV имеются сигналы протонов в области 2,8—3,0 м. д. (т., 2H, CH₂—C), 3,9—4,2 м. д. (м., 2H; CH₂—O—); 4,6 м. д. (с., 1H, CH—O), 5,8 м. д. (с: 1H, H), 7,0 м. д. (с:; 4H; H-аром.).

В ИК-спектрах производных изохроманов и бензодиоксанов общими являются поглощения в области 1115, 1120 (C—O—C цикл), 1590 (C=C-аром.), 1620 (C=N) оксадиазола см⁻¹. В ИК спектре Va, б и VI a, б появляются полосы поглощения в области 1645 (C=C) и 2135 (—C≡CH), см⁻¹.

Изучены α и β-адреноблокирующие свойства синтезированных соединений. Испытания проводились на модели, позволяющей проводить скрининг соединений, действующих на периферические α-адренорецепторы [3]. Исследования показали, что соединения III, IV, Va-в и VI a, б обладают незначительной α₂-адреноблокирующей активностью. β-Адреноблокирующие свойства соединений изучали на наркотизирован-

ных нибуталом крысах по методике [4]. Эксперименты показали, что изучаемые соединения в испытуемых дозах не обладают β -адреноблолирующей активностью.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории сердечно-сосудистых средств Норовяну О. С. и Мартиросяну О. М. за проведение биологических исследований.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе «MX-1303» с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации 50 эВ. ТСХ проведена на пластинках „Silufol UV-254“, проявитель— пары йода.

Гидразид изохроман-1-карбоновой кислоты (II). К 10,3 г (0,05 моля) эфира I [5] прибавляют 4,8 г (0,075 моля) 85% гидразингидрата и нагревают на кипящей водяной бане в течение 9 ч. Содержимое выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на песочной бане 15 мин. Образовавшиеся кристаллы растирают с петролевым эфиром, затем перекристаллизовывают из смеси ацетон-эфир, 3:1. Выход 9,2 г (95,8%), т. пл. 163—164°, R_f 0,45 (бензол-ацетон, 3:2). Найдено, %: С 62,11; Н 6,11; N 14,09. Вычислено, %: С 62,49; Н 6,29; N 14,58. ИК спектр, ν ; cm^{-1} : 1115 (С-О-С-цикл), 1680 (С=О), 3200 (NH-асимм.), 3220 (NH-симм).

2-(1-Изохроманил)-1,3,4-оксадиазол (III). К 3,85 г (0,02 моля) гидразида II прибавляют 8,5 г (0,06 моля) свежеперегнанного триэтилового эфира ортомуравьиной кислоты и при перемешивании нагревают смесь при 100—110° в течение 14—16 ч. Охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 24 мл метилового спирта. По истечении 3—4 дней из раствора выделяется маслообразная масса, кристаллизующаяся при протирании с пентаном. Выход 2,2 г (54,9%), т. пл. 67—69° (метанол-эфир-пентан, 1:10:10). R_f 0,75 (бутанол-уксусная кислота—вода, 5:3:3). Найдено, %: С 65,20; Н 5,24; N 14,18. Вычислено, %: С 65,31; Н 4,98; N 13,85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1095 (С-О-С-цикл), 1595, 1610 (аромат, и оксадиазольное кольца).

2-(1-Изохроманил)-5-меркапто-1,3,4-оксадиазол (IV). К 9,6 г (0,5 моля) гидразида II в в 40 мл 96% этилового спирта прибавляют 3,4 г (0,6 моля) мелкоизмельченного гидроксида калия и 12 мл (0,2 моля, $d=1,26$) сероуглерода. Смесь нагревают 5 ч при 40—45°, затем кипятят в течение 7 ч. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 100 мл воды, отфильтровывают, фильтрат подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:4) до кислой реакции. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, выход 10,3 г (88%), т. пл. 164—165° (бензол—эфир, 2:1), R_f 0,55 (бензол—ацетон, 3:1). Найдено, %: С 56,88; Н 4,54; N 12,04; S 14,04. Вычислено, %: С 56,38; Н 4,30; N 11,96; S 13,68 M^+ 234 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1080 (С-О-С-цикл), 1595, 1605 (С=С-аром.), 1610 (С=N-сопр.), 2790 (SH).

2-(1-Изохроманил)-5-аллилтио-1,3,4-оксадиол (Va). К 0,57 г (0,01 моля) гидроксида калия в 10 мл метилового спирта присыпают 2,3 г (0,01 моля) IV и нагревают при 50—60° в течение 1,5 ч (до полного растворения осадка). Смесь охлаждают до 18—20°, прибавляют по каплям 1,8 г (0,015 моля) бромистого аллила в 5 мл метилового спирта, затем продолжают перемешивание в течение 12 ч. Отфильтровывают, отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из смеси ацетон—гексан, 1:3. Выход 1,3 г (47,0%), т. пл. 96—98°, R_f 0,69 (бензол—ацетон, 1:1). Найдено, %: С 61,03; Н 5,27; N 10,33; S 11,87. Вычислено, %: С 61,29; Н 5,14; N 10,21; S 11,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1105, 1120, (-C-O-C-цикл.); 1590, 1620 (C=C-аром. и оксадиазольн. кольца), 1645 C=C-непред.).

2-(1-Изохроманил)-5-(2-пропинилтио)-1,3,4-оксадиазол (Vб). получают по аналогии с Va взаимодействием калиевой соли IV с хлористым пропаргилом с 75% выходом, т. пл. 63—64° (петр. эф.), R_f 0,65 (бензол—ацетон), 3:1). Найдено, %: С 61,59; Н 4,32; N 9,90; S 11,53. Вычислено, %: С 61,75; Н 4,44; N 10,29; S 11,71. ИК спектр; ν , cm^{-1} : 1070, 1105, 1120 (-C-O-C-цикл.), 1590 (C=C-аром., оксадиазольн. кольцо (=C—H-аром.), 3285 (ца), 2135 (—C=C—), 3030, 3070 \equiv C—H). M^+ 272 (масс-спектрометрически).

2-(1-Изохроманил)-5-карбэтоксиметилтио-1,3,4-оксадиазол (Vв) получают по аналогии с Va конденсацией калиевой соли IV с метиловым эфиром бромуксусной кислоты с 88% выходом, т. пл. 115—117° (петр. эф.), R_f 0,67 (бензол—ацетон 3:1). Найдено, %: С 48,93; Н 4,32; N 8,15; Cl 9,96; S 9,21. Вычислено, %: С 49,07; Н 4,41; N 8,20; Cl 10,35; S 9,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} (C=O-сложн. эф.).

2-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-5-аллилтио-1,3,4-оксадиазол (VIa). К 0,57 г (0,01 моля) гидроксида калия в 10 мл метилового спирта присыпают 2,4 г (0,01 моля) 2-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-5-меркапто-1,3,4-оксадиазола [2] и нагревают при 50° в течение 2 ч. Затем температуру доводят до 20° и прибавляют по каплям 1,8 г (0,015 моля) бромистого аллила и продолжают нагревание в течение 6 ч. Фильтруют, отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 50 мл гексана. Осажденные кристаллы перекристаллизовывают из смеси гексан—ацетон, т. пл. 82°. Выход 1 г (37%), R_f 0,62 (бензол—ацетон, 3:1). Найдено, %: С 56,98; Н 4,72; N 10,32; S 11,38. Вычислено, %: С 56,52; Н 4,37; N 10,13; S 11,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (C=C-аром.), 1620 (C=N), 1645 (C=C-непред.).

2-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-5-(2-пропинилтио)-1,3,4-оксадиазол. (VIб) получают по аналогии с VIa взаимодействием калиевой соли 2-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-5-меркапто-1,3,4-оксадиазола с хлористым пропаргилом с 40% выходом, т. пл. 75° (из ацетона), R_f 0,42 (бензол—ацетон, 3:1). Найдено, %: С 56,62; Н 3,90; N 10,51; S 11,43. Вычислено, %: С 56,93; Н 3,67; N 10,21, S 11,66, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (C=C-аром.), 1670 (C=N), 3285 (\equiv CH) M^+ 274 (масс-спектрометр.).

1. *Charleo Ch. B., Myers P. L., Butler R. C.* — *J. Med. Chem.*, 1983, v. 26, p. 823
2. *Авакян А. С., Вартанян С. О., Маркарян Э. А., Мартиросян О. М., Авакян О. М.* — *Хим.-фарм. ж.* 1988, № 6, с. 683
3. *Moullé P., Dabiré H., Loly G., Schmitt H.* — *Arzheimittel-Forsch.* 1984, Bd. 34, S. 1749
4. *Норавян О. С., Авакян О. М.* — *Журн. exper. и клинич. мед.*, 1976, т. 16, с. 8
5. *Самодурова А. Г., Вартанян С. О., Макарян Э. А.* — *Арм. хим. ж.*, 1979, т. 32, № 5, с. 397

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 124—126 (1996 г.)

УДК 615.213.547 8529

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

XVI. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-БЕНЗОДИОКСОЛА

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН, Э. А. МАРКАРЯН, Э. А. ШИРИНЯН
и В. М. САМВЕЛЯН

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

Поступило 17 VIII 1994

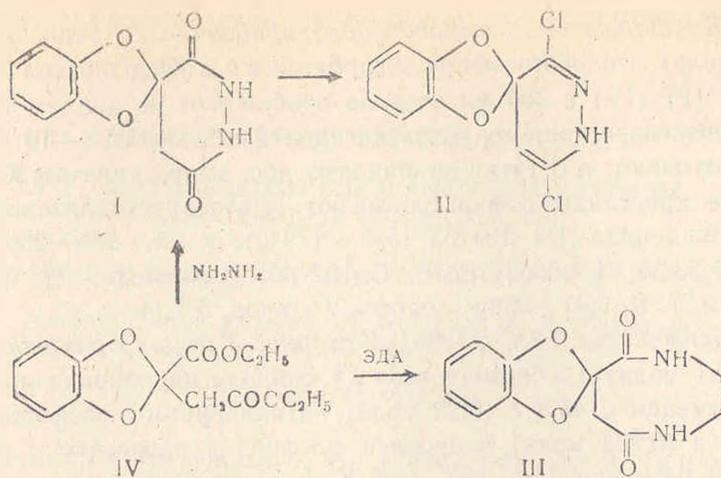
Синтезированные ранее [1] циклические имиды 2-карбоксит-1,3-бензодиоксол-2-уксусной кислоты проявили слабую противосудорожную активность. С целью изучения влияния расширения спироцикла с одновременным введением второго атома азота на биологическую активность нами синтезированы трициклические системы на основе 1,3-бензодиоксола строения I—III.

1,3-Бензодиоксол-2,4-спиродигидропирридазин-3',6'-дион строения I получен при кипячении диэфира IV с гидразингидратом в спирте.

В ИК спектре полученного пирридазиндиона I обнаружены полосы поглощения в области 1685 (C=N или C=C), 1650 (C—NH), 3190,



3310, 3410 cm^{-1} (NH и OH ассоц.). В ПМР спектре имеются сигналы протонов ароматического кольца (7,0 м. д.), протона (=NH)-группы пирридазиндиона (5,6 м. д.) и трех протонов NH- и OH-групп (9,5 м. д.): Сопоставление полученных спектральных данных указывает на преимущественное (~ на 90%) существование соединения I в лактимной форме. Установленный факт в некоторой степени подтверждается образованием дихлорпроизводного II в результате хлорирования соединения I действием пятихлористого фосфора.



Для синтеза циклического диамида III тот же этиловый эфир 2-карбэтоксн-1,3-бензодноксол-2-уксусной кислоты (IV) введен во взаимодействие с этилендиамином. Наличие лактимной таутомерии характерно и для циклического диамида III, что обнаружено при рассмотрении его ИК спектра. В масс-спектрах синтезированных соединений обнаружены пики молекулярных ионов. Получить восстановленные аналоги синтезированных соединений I и III действием алюмогидрида лития не удалось, т. к. при этом происходило разложение продуктов реакции, наблюдавшееся ранее на примере циклических имидов 2-карбэтоксн-1,3-бензодноксол-2-уксусной кислоты [1].

Изучено влияние препарата I на сократительную функцию изолированных по Штраусу сердцах лягушек. Одновременно исследовалось его влияние на пороговые концентрации ацетилхолина. Результаты исследований показали, что препарат в концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ М не обладает выраженным М-холинолитическим действием, приводит к некоторому улучшению (на 7—9%) сократительной функции сердца. Необходимо также отметить, что вещество во всех концентрациях значительно увеличивает диастолическое расслабление сердца.

Изучена также противосудорожная активность соединений I, II, III, которые по своей активности уступают описанным ранее циклическим имидам с одним атомом азота [1] (выражаем благодарность Аюпян Н. Е. и Саркисян Л. М за проведение биологических экспериментов).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», ПИМР—спектр—на приборе „Varian“ (60 МГц) в СДСl₃, масс-спектры—на приборе «MX-1303» прямым вводом образца в ионный источник ТСХ проведена на пластинках марки „Silufol UV-240“, проявитель—пары йода.

Этиловый эфир 2-карбэтоксн-1,3-бензодноксол-2-уксусной кислоты (IV) получен по [2].

1,3-Бензодиоксол-2,4'-спиродигидропиридазин-3,6'-дион (I). К 28,0 г (0,1 моля) этилового эфира 2-карбэтокси-1,3-бензодиоксол-2-уксусной кислоты [2] (IV) в 300 мл этанола прибавляют по каплям 7,5 г (0,15 моля) свежеперегнанного гидразингидрата и кипятят 8—10 ч. Растворитель отгоняют, к остатку прибавляют абс. эфир, кипятят 30 мин., полученные кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода, 1:3. Выход 15,4 г (70%), т. пл. 265—266°. Найдено, %: С 53,38; Н 4,00; N 12,70. $C_{10}H_8N_2O_4$. Вычислено, %: С 53,63; Н 3,66; N 12,72. R_f 0,31 (эфир-хлороформ-этанол, 5:1:1).

1,3-Бензодиоксол-2,4'-спиро-1',4'-дигидро-3',6'-дихлорпиридазин (II). 22,0 г (0,1 моля) 1,3-бензодиоксол-2,4'-спиродигидропиридазин-3',6'-диона встряхивают с 45,8 г (0,22 моля) пятихлористого фосфора, прибавляют 0,5 г (0,003 моля) хлорокиси фосфора и нагревают с обратным холодильником при 140—150° 4 ч. К затвердевшей массе при перемешивании прибавляют 200 г колотого льда. Образовавшиеся кристаллы растирают этилацетатом, отфильтровывают. Из фильтрата отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют из абс. эфира. Перекристаллизовывают из воды. Выход 15,9 г (62%), т. пл. 157—158°. Найдено, %: С 46,55; Н 2,27; N 10,71; Cl 27,48. $C_{10}H_6N_2O_2Cl_2$. Вычислено, %: С 46,70; Н 2,38; N 10,89; Cl 27,62. R_f 0,65 (эфир-хлороформ, 5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640, 1660 (C=C, C=N), 750 (C-Cl), 3300 (NH), 1600, 1495 (C=C, аром.), (M⁺) 257 (масс-спектрометрически).

1,3-Бензодиоксол-2,6'-спиро-1',4'-диазоциклооктан-5',8'-дион (III). Смесь 2,8 г (0,01 моля) этилового эфира 2-карбэтокси-1,3-бензодиоксол-2-уксусной кислоты (IV) и 0,9 г (0,015 моля) этилендиамина в 50 мл этанола кипятят 10 ч. По охлаждении сливают спирт, маслообразный остаток кипятят в абс. эфире, вынавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из смеси спирт-вода, 4:1. Выход 2,0 г (83%), т. пл. 153—154°. Найдено, %: С 58,00; Н 5,00; N 10,81. $C_{12}H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: С 58,07; Н 4,87; N 11,28. R_f 0,65 (бензол-ацетон, 2:1), (M⁺) 248 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610, 1495 (C=C, аром.), 1645 (C-амида), 1680 (C=C или C=N), 3280 (NH).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. О. Виртиян, А. С. Авакян, М. М. Саркисян, Н. Е. Акопян, Э. А. Маркрян. — Хим.-фарм. ж., 1987, № 1, с. 34.
2. С. О. Вартамян, А. С. Авакян, А. П. Енгоян и Э. А. Маркрян. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 438.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

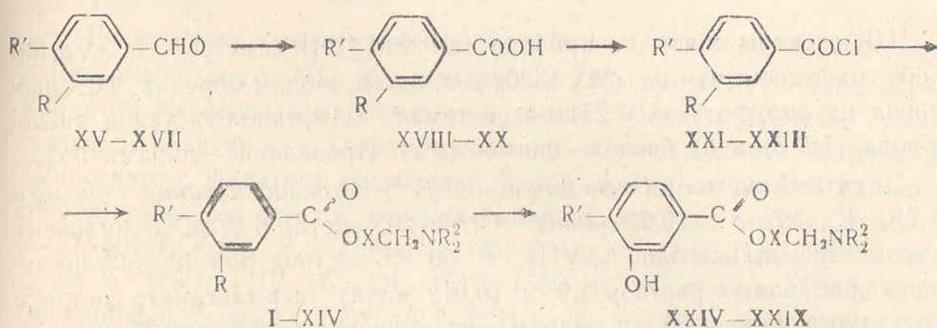
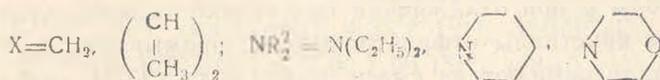
XXXI. АЦЕТИЛГЛЮКОЗИДЫ И АЦЕТИЛМАЛЬТОЗИДЫ
АМИНОЭФИРОВ ФЕНОЛОКИСЛОТ

Е. А. АРАКЕЛЯН, С. А. МИНАСЯН, Э. А. МАРКАРЯН и Т. О. АСАТРЯН

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

Поступило 12 VIII 1994

Ранее нами было показано, что замена фенольной гидроксильной группы в молекулах аминоэфиров ванилиновой кислоты на ацетилглюкозильную приводит к увеличению коронарорасширяющей активности [1]. В продолжение исследований осуществлен синтез ацетилированных глюкозидов и мальтозидов аминоэфиров фенолоксилов по следующей схеме:

R, R' = H, OH, OCH₃, AcGIO, AcMalto

Ключевыми соединениями являются ацетилированные углеводные производные бензальдегидов XV—XVII [2, 3], окислением которых щелочным раствором перманганата калия, по аналогии с ацетилглюкозилванилиновой кислотой [3], выделены кислоты XVIII—XX (табл. 1), переведенные в соответствующие хлорангидриды XXI—XXIII. Конечные аминоэфиры I—III и XI—XIV получены конденсацией хлорангидридов XXI—XXIII с аминокислотами. Причем надо отметить, что в случае использования 1,2-диметил-3-диэтиламинопропанола конечные аминоэфиры XI—XIV выделены в виде гидрохлоридов непосредственно из реакционной смеси. Соединения IV—VIII, содержащие в ароматическом кольце свободную гидроксильную группу, а также IX, X получены конденсацией синтезированных ранее аминоэфиров XXIV—XXIX [4, 5] с ацетилглюкозилбромидом [1].

Индивидуальность синтезированных соединений проверена хроматографически и спектроскопически. Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в таблице.

Изучение влияния исследуемых соединений на коронарный кровоток [6] показало, что большинство гидрохлоридов ацетилглюкозильных производных аминоэфиров в той или иной степени проявляет заметную активность. Соединения вводились внутривенно наркотизированным кошкам в дозах 0,1, 1 и 3 мг на 1 кг массы животного. Наиболее активным оказался гидрохлорид XI, который в дозе 3 мг/кг увеличивает объемную скорость коронарного кровотока на 76,2%. Активность испытуемых соединений сравнивалась с действием карбокромена, который в дозе 3 мг/кг в аналогичных условиях опыта увеличивал объемную скорость коронарного кровотока на 80%.

При введении метоксильной группы в ароматическое кольцо XI снижается активность до 42,3% (XII). Замена же ацетилглюкозильного остатка на ацетилмальтозильный почти не сказывается на степени эффекта.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-206. ПМР спектры—на «Varian T-60», масс-спектры—на «MX-1320» с прямым вводом образца. ТСХ проверена на силуфоле «UV-254» в системах: а) бутанол-уксусная кислота-вода (5:2:3) и б) бензол—ацетон (2:1) Проявление—парами йода.

4(Гепта-О-ацетил-β-D-мальтозилокси)-3-метоксибензойная кислота (XX). К 7,7 г (0,01 моля) 4-(гепта-О ацетил-β-D-мальтозилокси)-3-метоксибензальдегида (XVII) в 50 мл ацетона при 40–50° постепенно прибавляют раствор 1,9 г (0,012 моля) перманганата калия и 0,3 г едкого кали в 60 мл воды и перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Фильтруют, отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 100 мл воды и при охлаждении подкисляют соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (3:1) (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3350—3100 (ОН), 1765—1695 (C=O), 1600, 1585 (C=C аром.). ПМР спектр, ацетон, δ , δ , м. д.: 1,96—2,05 к (2H, 7CH₃CO), 3,85 с (3H, OCH₃), 3,9—4,5 м, 4,55—5,5 (6H, C⁵, C⁶, 8H, C^{1,1'}—C^{4,4'} мальтозы) 7,0 и 7,4 (3H аром.).

Остальные кислоты получены аналогично (табл. 1).

Хлорангидрид (4-гепта-О-ацетил-β-D-мальтозилокси)-3-метоксибензойной кислоты (XXI). Смесь 3,93 г (5 ммоль) кислоты XX и 3,6 мл (10 ммоль) хлористого тионила кипятят 5 ч. Отгоняют избыток хлористого тионила и остаток перекристаллизовывают из эфира. Выход 2,9 г (72%), т. пл. 135—137°. R_f 0,58 смет. б. Найдено, %: С 50,20; Н 5,00; Cl 5,10. С₃₄Н₄₁О₂₀Cl. Вычислено, %: С 50,70; Н 5,19; Cl 4,40. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760—1690 (C=O), 1595, 1580 (C=C аром.).

Хлорангидрид 4(тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)бензойной кислоты (XXII), получен аналогично XXI из 2,3 г (5 ммоль) кислоты XVIII. Выход 2 г (83%); т. пл. 163—165°; (бензол) R_f 0,59 сист; б. Найдено, %: С 51,53; Н 4,48; Cl 7,95. C₂₁H₂₃O₁₁Cl. Вычислено, %: С 51,81; Н 4,76; Cl 7,28.

Таблица 1

Соединения XVIII—XX

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R _f система б
					С	Н		С	Н	
XVIII	H	AcGIO	81	189—191	53,61	5,10	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₃	3,84	5,16	0,51
XIX	H	AcMalto	70	159—161	52,85	5,90	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₃	5,38	5,33	0,60
XX	OCH ₃	AcMalto	65	165—166	51,44	5,32	C ₃₄ H ₄₄ O ₂₄	5,91	5,38	0,55

Хлорангидрид 3-метокси-4-(тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)бензойной кислоты (XXIII), получен аналогично XXI из 5 г (1 ммоль) ацетилглюкозилванилиновой кислоты [3]. Выход 4 г (77%), т. пл. 150—152° [3].

Аминоэфиры 4(гепта-О-ацетил-β-D-мальтозилоккси)-3-метоксибензойной кислоты (I—III). К раствору 2 г (2,5 ммоль) хлорангидрида XXI в 30 мл бензола прибавляют 5 ммоль соответствующего аминок спирта и кипятят 5 ч. Отфильтровывают образовавшийся гидрохлорид аминок спирта, фильтрат промывают водой, сушат хлористым кальцием, отгоняют бензол, остаток перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

I. R=3-OCH₃, R₁=AcMalto-, X=CH₂, Ам=N(C₂H₅)₂. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1760—1710 (C=O), 1610, 1580 (C=C аром.), ПМР спектр (ацетон d₆), δ, м. д.: 1,1 т (6H, 2CH₃), 2,1 к (21H, 7CH₃CO), 2,65 к (4H, 2CH₂-CH₃), 2,8 т (2H, -CH₂-N<), 3,85 с (3H, OCH₃), 3,9—4,65 м (6H, C^{5,5'}, C^{6,6'} мальтозы), 4,35 т (2H, -COOCH₂-), 4,65—5,1 м (6H, C^{2,2'}-C^{4,4'} мальтозы) 7,3, 7,6, 7,65 (3H, аром.).

Гидрохлорид 1,2-диметил-3-N-диэтиламинопропилового эфира 4-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)бензойной кислоты (XI). К раствору 2,43 г (5 ммоль) хлорангидрида XXI в 30 мл бензола прибавляют 0,81 г (5,1 ммоль) 1,2-диметил-3-N-диэтиламинопропанола и кипятят 5 ч, затем отгоняют растворитель, остаток кипятят в 100 мл абс. эфира. Образовавшиеся кристаллы гидрохлорида отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси бензол-петролейный эфир (5:1).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 2600, 2510 (NH<), 1750—1700 (C=O), 1595, 1580 (C=C аром.). ПМР спектр (ацетон d₆), δ, м. д.: 1,0—1,6 м (12H, 4CH₃), 2,0 ш. с. (12H-4CH₃CO), 2,5—2,7 м (2H, 2CH-), 3,2 т (6H, CH₂-N<CH₂), 5,0—5,5 и 5,7 (3H, C²-C⁴, 1H, C¹ пиразоны), 7,2, 8,5 (4H, аром.).

Соединение	R	R ₁	X	NR ₂ ³	Выход, %	Т. пл., °С
I	3-OCH ₃	AcMaltO	-CH ₂ -	N(C ₂ H ₅) ₂	78	61-63
II	3-OCH ₃	AcMaltO	-CH ₂ -		80	70-72
III	3-OCH ₃	AcMaltO	-CH ₂ -		82	75-77
IV	2-OH	AcGIO	-CH ₂ -		34	122-123
V		AcMaltO			30	64-66
VI	2-OH	AcGIO	-CH ₂ -		36	117-118
VII		AcMaltO			83	126-128
VIII	3-OH	AcMaltO	-CH ₂ -		16	78-81
IX	2-OGIAc	CH ₂ O	-CH ₂ -		30	103-105
X	2-OGIAc	CH ₂ O	-CH ₂ -		25	111-112
XI	H	AcGIO	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	N(C ₂ H ₅) ₂	60	
XII		AcGIO	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$		68	
XIII	3-OCH ₃	AcMaltO	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	N(C ₂ H ₅) ₂	65	
XIV	3-OCH ₃	AcGIO	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$		64	

Найдено, %				Брутто- формула	Вычислено, %				R _f	Т. пл. гидро- хлорида
C	H	N	Cl		C	H	N	Cl		
54,55	6,30	1,72		C ₁₀ H ₂₀ NO ₂₁	54,23	6,26	1,58		0,43	55—97
54,46	5,85	1,32		C ₁₁ H ₂₃ NO ₂₁	54,84	6,17	1,56		0,52	107—109
52,98	6,12	1,33		C ₁₁ H ₁₉ NO ₂₂	53,39	5,94	1,5		0,46	114—117
56,63	6,30	2,43		C ₂₀ H ₃₇ NO ₁₃	56,45	6,26	2,35		0,45	112—113
54,04	5,47	1,34		C ₂₀ H ₁₉ NO ₂₁	54,36	6,04	1,58		0,48	118—119
53,60	6,50	1,99		C ₂₇ H ₃₁ NO ₁₄	54,18	6,02	2,34		0,47	114—115
58,73	5,65	1,28		C ₂₀ H ₁₉ NO ₂₂	52,88	5,80	1,58		0,49	115—137
54,50	5,68	1,33		C ₁₀ H ₁₀ NO ₂₁	54,36	6,04	1,58		0,50	121—123
56,85	6,35	2,42		C ₂₆ H ₃₀ NO ₁₈	57,14	6,44	2,30		0,36	97—99
54,70	6,31	2,44		C ₂₉ H ₂₇ NO ₁₄	54,98	6,09	2,29		0,32	94—95
55,28	6,41	2,56	5,45	C ₃₀ H ₄₄ NO ₁₉ Cl	55,76	6,86	2,16	5,49	0,54	95—97
55,35	6,20	2,50	4,92	C ₃₁ H ₁₆ NO ₁₃ Cl	55,06	6,85	2,07	5,24	0,55	78—80
53,10	6,31	1,68	3,90	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂₁ Cl	53,55	6,43	1,45	3,68	0,53	98—101
53,76	6,40	2,50	5,40	C ₃₁ H ₄₄ NO ₁₄ Cl	53,95	6,43	2,03	5,13	0,56	105—107

Аналогично синтезированы соединения XII—XIV (табл. 2).

Соединения IV—X. К 10 ммоль аминозифиров XXIV—XXIX прибавляют раствор 10 ммоль едкого кали в 5 мл воды и 10 ммоль соответствующего ацетилгликозилгалогенида в 8 мл ацетона. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре 24 ч. Отгоняют ацетон, остаток растворяют в хлороформе, промывают 10% раствором едкого натра, водой и сушат хлористым кальцием. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуется из эфира. Перекристаллизовывают из метилового спирта.

IV. R=2-OH, R'=AcGlo, X=-CH₂-, NR₂²=, M⁺ 595.

VI. R=2-OH, R'=AcGlo, X=CH₂, NR₂²=. ИК. спектр, ν, см⁻¹: 3200, 2750 (OH асоц.), 1750, 1670 (C=O), 1620, 1590 (C=C ром.). ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 2,05 ш. с. (12H, 4 H₂CO), 2,6—2,8 м (6H-CH₂-N, 3,65 т (4H(CH₂)₂ морф. лица), 4,1—4,3 м (3H, C⁵, C⁶ пиримозы), 4,4 т (2H, COCH₂-), 5,0—5,35 (4H, C¹—C⁴ пиримозы), 6,5 (2H), и 7,7 (1H) аром., 9,7 с (1H-OH).

X. R=2-OAcGl, R'=OCH₃, X=-CH₂-, NR₂²=, M⁺ 611,

ЛИТЕРАТУРА

- Е. А. Аракелян, С. А. Минасян, Э. А. Маркарян.—Арм. хим. ж., 1980, т. 63, № 3, с. 173.
- Helperich B., Schatber H. — Ann., 1940, v. 544, p. 191.
- Kratzi K., Nelböck-Mochstetter M. — Monatsh, 1952, v. 83, p. 792.
- Е. А. Аракелян, А. С. Аджибекян, С. А. Минасян, Э. А. Маркарян, А. А. Калтркян, Э. А. Власенко.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 731.
- Э. А. Маркарян, Е. А. Аракелян, Р. А. Хоренян.—Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 598.
- М. В. Каверина.—Фармакология коронарного кровообращения. М., Медгиз, 1963, 283 с.

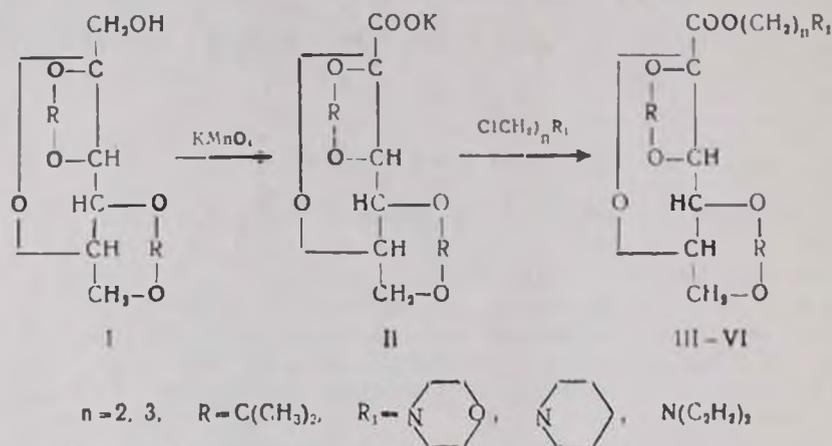
АЛКИЛАМИНОАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИАЦЕТОН-2-КЕТО-L-ГУЛУНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. АРАКЕЛЯН, С. А. МИНАСЯН, Э. А. МАРКАРЯН и Т. О. АСАТРЯН

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

Поступило 12 VIII 1994

Ранее нами было изучено влияние углеводных остатков на биологическую активность некоторых аминоэфиров фенолоксидов [1, 2]. В продолжение исследований предпринят синтез соединений, в которых аминоалканольный фрагмент непосредственно связан с углеводным остатком, в частности, с диацетон-2-кето-L-гулуновой кислотой, предшественницей витамина С. В качестве исходного продукта был использован диацетонид L-сорбозы I, окислением которого перманганатом калия получена калиевая соль диацетонкетогулуновой кислоты VI [3].



Нагреванием последней с соответствующими алкиламиноалкилхлоридами в среде диметилформамида получены конечные аминоэфиры III-VI.

Индивидуальность синтезированных аминоэфиров проверена хроматографически и спектроскопически. Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в таблице.

Изучение влияния гидрохлоридов исследуемых соединений на коронарный кровоток наркотизированных кошек [4] показало, что наиболее активно соединение IV (табл.), которое в дозе 3 мг/кг увеличивает объемную скорость коронарного кровотока на 70-80%.

Соединения III-

Соедине- ние	n	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Найдено, %		
					C	H	N
III	2		63	200-201/1,5	55,50	7,63	3,80
IV	2		61	182-183/1	59,61	8,70	3,95
V	2	N(C ₂ H ₅) ₂	64	167-168/1	57,44	8,72	4,24
VI	3	N(C ₂ H ₅) ₃	52	170-171/1	58,35	8,75	3,32

Брутто- формула	Вычислено, %			R ₁	Т. плавления, °C
	C	H	N		
$C_{17}H_{29}NO_3$	55,80	7,54	3,62	0,48	187—189
$C_{19}H_{31}NO_7$	59,20	8,10	3,63	0,46	199—201
$C_{18}H_{31}NO_7$	57,83	8,37	3,75	0,51	131—133
$C_{19}H_{33}NO_7$	58,89	8,58	3,61	0,53	145—147

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Varian T—60», масс-спектры—на «МХ—1320» с прямым вводом образца. ТСХ проведена в системе бутанол-уксусная кислота-вода, 5:2:3. Проявление—парами йода.

2-Морфолиноэтиловый эфир 2,2:4,6-ди-0-изо-пропилиден-2-кето-L-гулоновой кислоты (III). Смесь 3,12 г (0,01 моля) калиевой соли диациетонкетогулоновой кислоты II и 1,8 г (0,012 моля) морфолиноэтилхлорида в 50 мл ДМФА нагревают 6 ч при 95—100°, затем отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире, промывают водой, сушат сернокислым натрием, отгоняют эфир и перегоняют в вакууме (табл.). M^+ 387. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,1—1,6 м (12H, $2C(CH_3)_2$); 2,3—2,8 м (6H, $CH_2-N-(CH_2)_2$); 3,5 м (4H, $-CH_2-O-CH_2-$); 3,9—4,4 м (6H, $2CH_2O-$; $2-CH-$); 4,7 с (1H, $-CH-$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян Э. А., Хоренян Г. А., Аракелян Е. А., Алексанян Р. А.—Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 1, с. 49.
2. Аракелян Е. А., Аджибекян А. С., Минасян С. А., Маркарян Э. А., Калтрикян А. А., Власенко Э. В.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 731.
3. Reichstein T. and Gnässner A.—Helv. Chim. Acta, 1934, v. 17, p. 311.
4. Каверина М. В.—Фармакология коронарного кровообращения, М., Медгиз, 1963, 283 с.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 134—137 (1996 г.)

УДК 537.633.3:547.233.2

СИНТЕЗ ДИГИДРОХЛОРИДА N-(3-АМИНО-2-ГИДРОКСИ)-ПРОПИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-1-МЕТИЛ-4-СПИРОЦИКЛОПЕНТАН-1,2-3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА.

Л. П. СОЛОМИНА, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 17 VIII 1994

Исходя из высокой биологической активности производных изохинолина [1] мы синтезировали соединение VI, сочетающее в молекуле изохинолиновое кольцо и аминопропанольный остаток, являющийся основным фрагментом веществ, действующих на адренергическую систему [2].

Синтез осуществлен по схеме:

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Varian T—60», масс-спектры—на «МХ—1320» с прямым вводом образца. ТСХ проведена в системе бутанол-уксусная кислота-вода, 5:2:3. Проявление—парами йода.

2-Морфолиноэтиловый эфир 2,2:4,6-ди-0-изо-пропилиден-2-кето-L-гулоновой кислоты (III). Смесь 3,12 г (0,01 моля) калиевой соли диациетонкетогулоновой кислоты II и 1,8 г (0,012 моля) морфолиноэтилхлорида в 50 мл ДМФА нагревают 6 ч при 95—100°, затем отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире, промывают водой, сушат сернистым натрием, отгоняют эфир и перегоняют в вакууме (табл.). M^+ 387. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,1—1,6 м (12H, $2C(CH_2)_2$); 2,3—2,8 м (6H, $CH_2-N-(CH_2)_2$); 3,5 м (4H, $-CH_2-O-CH_2-$); 3,9—4,4 м (6H, $2CH_2O-$; $2-CH-$); 4,7 с (1H, $-CH-$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян Э. А., Хоренян Г. А., Аракелян Е. А., Алексанян Р. А.—Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 1, с. 49.
2. Аракелян Е. А., Аджибекян А. С., Минасян С. А., Маркарян Э. А., Калтрикян А. А., Власенко Э. В.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 731.
3. Reichstein T. and Gnässner A.—Helv. Chim. Acta, 1934, v. 17, p. 311.
4. Каверина М. В.—Фармакология коронарного кровообращения, М., Медгиз, 1963, 283 с.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 134—137 (1996 г.)

УДК 537.633.3:547.233.2

СИНТЕЗ ДИГИДРОХЛОРИДА N-(3-АМИНО-2-ГИДРОКСИ)-ПРОПИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-1-МЕТИЛ-4-СПИРОЦИКЛОПЕНТАН-1,2-3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА.

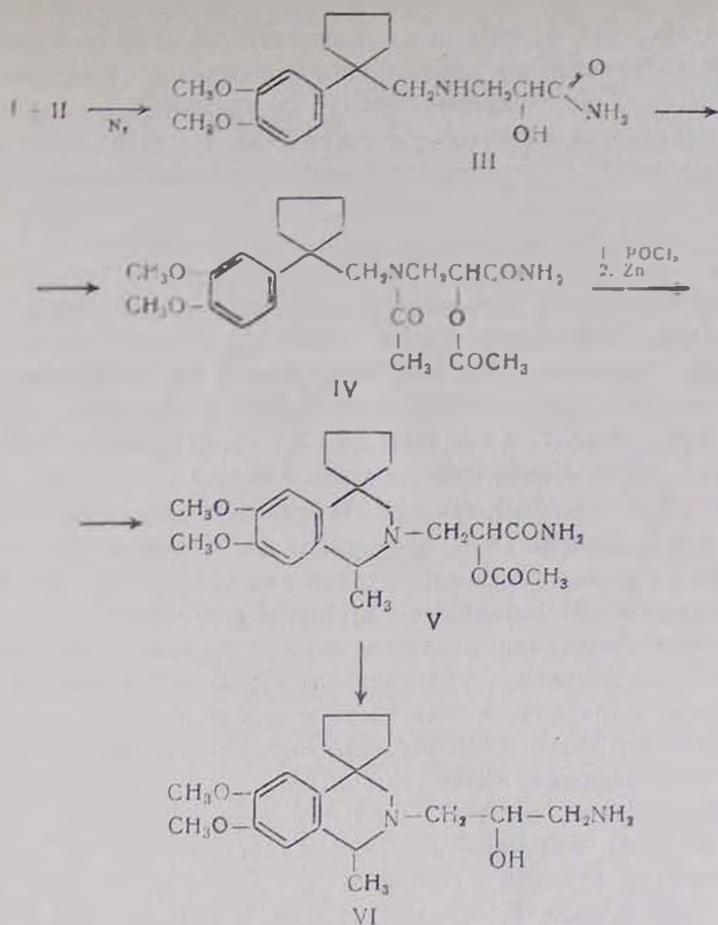
Л. П. СОЛОМИНА, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 17 VIII 1994

Исходя из высокой биологической активности производных изохинолина [1] мы синтезировали соединение VI, сочетающее в молекуле изохинолиновое кольцо и аминопропанольный остаток, являющийся основным фрагментом веществ, действующих на адренергическую систему [2].

Синтез осуществлен по схеме:



Взаимодействием эквимольных количеств 1-1-(3,4-диметоксифенил)-циклопентан/метиламина (I) [3] и глицидамида (II) [4] в токе азота синтезирован амид 3-N-1-(3,4-диметоксифенил)циклопентилметил-амино-2-гидроксипропионовой кислоты (III). Установлено, что выход последнего увеличивается с продолжительностью проведения реакции. Ацетилирование амидаминсопирта III уксусным ангидридом приводит к диацетильному производному IV, в ИК спектре которого имеются полосы поглощения амидных и сложноэфирной групп. При нагревании соединения IV с хлорокисью фосфора в присутствии цинковой пыли [5] имеют место одновременно циклизация и восстановление до тетрагидроизохинолина V, в ИК спектре которого отсутствует полоса поглощения C=N связи и имеются полосы поглощений остальных функциональных групп. Дальнейшим восстановлением соединения V алюмогидридом лития синтезирован тетрагидроизохинолин VI с аминопропанольным заместителем во втором положении изохинолинового цикла.

Строение и чистота всех синтезированных соединений доказана совокупностью физико-химических методов исследования.

Изучены действенные соединения III и дигидрохлорида соединения VI на адренергические системы и их противосудорожная активность.* Исследования показали, что наблюдается повышение адренолитической активности от слабой у соединения III до умеренной у соединения VI. Противосудорожной активностью соединения не обладают. Дигидрохлорид соединения VI не проявляет β -адреноблокирующей активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре «UR-20», ПМР спектры—на приборе «Varian—T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на масс-спектрометре «МХ 1320». ТСХ проведена на силуфоле «UV-254» в системах: *n*-бутанол-уксусная кислота-вода, 4:1:3 (III), 4:1:5 (V, VI), бензол-метанол-ацетон, 3:1:0,5 (IV). Проявление—парами йода.

Амид 3-N-1-(3,4-диметоксифенил)циклопентилметил/амино-2-гидроксипропионовой кислоты (III). К раствору 4 г (0,046 моля) глицидамида II в 50 мл сухого тетрагидрофурана при температуре 35—40°, в токе азота прибавляют по каплям раствор 10,8 г (0,046 моля) амина I в 70 мл сухого тетрагидрофурана в течение 15 минут. Перемешивание продолжают, поддерживая указанную температуру, в течение 5 часов, затем оставляют на ночь в токе азота и перемешивают еще 8 часов. Растворитель отгоняют, маслообразный остаток промывают эфиром, растворяют в хлороформе, промывают водой, сушат хлористым кальцием. Хлороформ отгоняют, остаток 9,4 г перекристаллизовывают из смеси ацетон-эфир (1:2), получают 9 г (83%) кристаллического аминокотида III с т. пл. 61°. R_f 0,46. Найдено, %: С 62,71; Н 8,51; N 8,75; $C_{17}H_{26}N_2O_4$. Вычислено, %: С 63,33; Н 8,12; N 8,68. M^+ 322. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590—1600 (СН=СН аром.), 1680 (С=О), 3200 (NH амина), 3300—3500 (NH₂, ОН ассоц.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,8—2,0 (8H, (СН₂)₄); 2,6—2,8 (4H, СН₂—N—СН₂); 3,7 и 3,8 (6H, 2СН₃O), 6,65 с (3H; С₆H₃).

Амид 3-N-ацетил-3-N-1-(3,4-диметоксифенил)-циклопентилметил/амино-2-ацетоксипропионовой кислоты (IV). К раствору 9 г (0,027 моля) аминокотида III в 50 мл сухого бензола добавляют избыток (27 г) уксусного ангидрида, смесь кипятят (с обратным холодильником) 6 ч. Бензол и избыток уксусного ангидрида отгоняют в вакууме. Остаток растворяют в хлороформе, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают хлористым кальцием. Растворитель отгоняют, маслообразный остаток кристаллизуется при добавлении смеси бензол-эфир (1:1). Перекристаллизовывают из смеси бензол-ацетон-эфир (2:1:1), получают 6 г (53,5%) амидоэфира IV: т. пл. 140—141°, R_f 0,43. Найдено, %: N 6,58. $C_{21}H_{30}N_2O_6$. Вычислено %: N 6,89. M^+ 406. ИК-спектр, ν ,

* Авторы благодарят сотрудников биологического отдела ИГОХ Ширняина Э. А. и Аюпян Н. Е. за проведение биологических исследований.

см⁻¹: 1530 (CH=CH аром.), 1620 (R₂N—C=O), 1660 (H₂N—C=O),
 1735 $\left(-O-C \begin{array}{l} \swarrow O \\ \searrow CH_3 \end{array} \right)$, 3300—3500 (NH₂ ассоц.).

Гидрохлорид N-(2-ацетокси-2-карбамоил)этил-6,7-диметокси-1-метил-4-спироциклопентан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (V). К 5 г (0,012 моля) амидоэфира IV в 50 мл сухого бензола, добавляют 3,3 г (0,021 моля) хлорокиси фосфора, кипятят 1 ч, затем смесь охлаждают до 0°, прибавляют 2 г цинковой пыли и нагревают до 60° (1—2 мин). Охлаждают, разлагают водой, экстрагируют этилацетатом, промывают трижды водой порциями по 50 мл, сушат над сульфатом натрия. Растворители отгоняют, маслообразный остаток растворяют в тетрагидрофуране и добавлением эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид V. Перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир (1:3), получают 2 г (40%) гидрохлорида тетрагидроизохинолина V, т. пл. 120°. R_f 0,55. Найдено, %: С 59,45; Н 6,80; N 6,08; Cl⁻ 8,61, C₂₁H₃₁N₂O₅Cl. Вычислено, %: С 59,07; Н 7,08; N 6,56; Cl⁻ 8,34. ИК спектр, ν, см⁻¹:

1600 (CH=CH аром.); 1630 (NH₂—C=O), 1740 $\left(O-C \begin{array}{l} \swarrow O \\ \searrow CH_3 \end{array} \right)$, 2600—
 2750 $\left(-N \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \end{array} \right)$ 3300—3500 (NH₂ ассоц.),

Дигидрохлорид N-(3-амино-2-гидрокси)пропил-6,7-диметокси-1-метил-4-спироциклопентан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VI). Раствор 1,8 г (0,0046 моля) амидоэфира тетрагидроизохинолина V в 50 мл тетрагидрофурана прибавляют по каплям к эфирному раствору 0,4 г (0,01 моля) алюмогидрида лития. Смесь нагревают в течение 12 ч, разлагают водой, осадок отфильтровывают, эфирный раствор сушат над сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, маслообразный остаток растворяют в тетрагидрофуране и добавлением эфирного раствора хлористого водорода получают дигидрохлорид VI. Перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир (1:2), получают 1,2 г (60%) дигидрохлорида тетрагидроизохинолина VI, т. пл. 140°, R_f 0,44. Найдено, %: С 56,05; Н 8,10; N 6,46; Cl⁻ 17,10. C₁₉H₃₂N₂O₃Cl₂. Вычислено, %: С 56,01; Н 7,91; N 6,87; Cl⁻ 17,40. M⁺ 334. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600 (CH=CH аром.), 2600—2720 $\left(-N \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \end{array} \right)$, 3300—3500 (NH₂, OH ассоц.). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,3 (3H, CH₃), 1,65—1,9 8H, (CH₂)₄, 2,4—2,8 6H, CH₂—N—CH₂, CH₂NH₂, 3,65 с и 3,7 с (6H, 2CH₃O), 6,5 с и 6,7 с (2H, C₆H₂).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Орехов.—Химия алкалоидов растений СССР. М., Наука. 1965.
2. О. М. Авакян.—Вещества, действующие на симпат-адреналовую систему. Ереван, Изд. АН Арм. ССР. 1980.
3. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Маришян.—ХГС, 1971, № 5, с. 637.
4. Clarke F. H., Hill R. T.—J. Med. Chem., 1978, v. 21, № 8, p. 785.
5. Atta-ur-Rahman, Nighat Waheed—Tetrah., 1977, Nb 47, p. 4101.

СИНТЕЗ 5(4Н)-ОКСАЗОЛОНОВ И 3-АЦИЛАМИНОКУММАРИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭТИЛПИРОКАРБОНАТА

В. О. ТОПУЗЯН и Г. Ю. ХАЧВАНКЯН

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

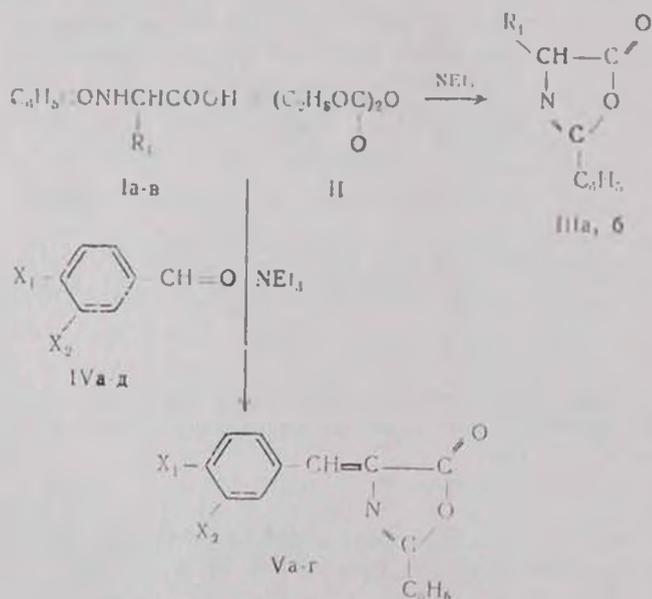
Поступило 5 IX 1994

5-Оксо-4,5-дигидро-1,3-оксазолы (5(4Н)-оксазолон) представляют большой интерес как в качестве исходных соединений для органического синтеза [1], так и в качестве биологически активных соединений [2—5].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения диэтилпирокарбоната II для синтеза как насыщенных III, так и ненасыщенных V 5(4Н)-оксазолон.

Циклизация N-ацил- α -аминокислот (I) реагентом II осуществлена в присутствии триэтиламина, в среде бензола при комнатной температуре. Полученные насыщенные оксазолон III выделены с хорошими выходами.

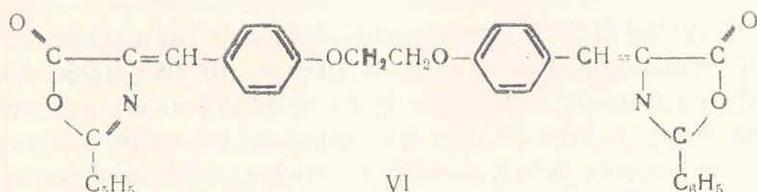
Для синтеза ненасыщенных оксазолон V циклизацию гингуровой кислоты Iв проводили в присутствии альдегида IV, кипячением реакционной смеси на водяной бане. При этом применялось два эквивалента триэтиламина. Замена триэтиламина на пиридин приводит к значительному уменьшению выхода целевого оксазолон. В случае п-оксибензальдегида (Vд) из реакционной среды был выделен 2-фенил-4-(п-этоксенкарбонил)оксипензаль)-5-оксазолон (Vг) с 20% выходом.



Ia, IIIa, R₁=CH(CH₃)₂; Iб, IIIб. R₁=CH₂C₆H₅; Iв. R₁=H; IVa Va. X₁=H₂=H;
 IVa, IVб. X₁=H, X₂=NO₂; IVв, Vв. X₁ и X₂=OCH₂O;
 IVг, Vг. X₁=OCOOC₂H₅, X₂=H; IVд X₁=OH, X₂=H.

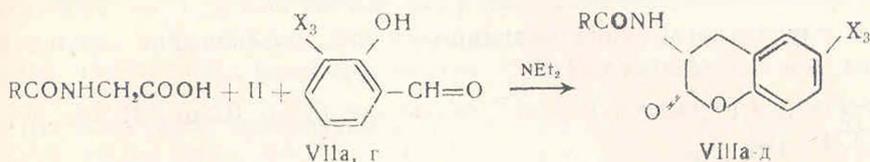
В случае применения двух эквивалентов реагента II выход оксазолона Vг увеличивается до 38%, тогда как при введении в реакцию *n*-этоксикарбонилоксибензальдегида (IVг) оксазолон Vг получен с 52% выходом.

Взаимодействием двух эквивалентов гипшуровой кислоты и реагента II с α,β-бис(4-формилфенокси)этана (IV x₁=4—O=CHC₆H₄OCH₂CH₂O, x₂=H) в присутствии триэтиламина был синтезирован 4,4-бис-оксазолон VI.



В ПМР спектрах ненасыщенных оксазолонов Va-г синглетный сигнал 4—C=CH протона обнаруживается при 7,10—7,42 м. д., что, по данным [6], свидетельствует об *z*-конфигурации этих соединений.

В случае взаимодействия эквимольных количеств *N*-ацилглицина, реагента II и салицилового альдегида (VIIa) в присутствии 2,5 эквивалента триэтиламина продуктом реакции является 3-ацламинокумарин VIIa, б.



VIIa, VIIIa. R=C₆H₅, X₃=H; VIIб. R=C₆H₅, X₃=H; VIIIв R=C₆H₅, X₃=H;
 VIIг, VIIIг. R=C₆H₅, X₃=Br; VIIIд. R=C₆H₅CH₂, X₃=Br.

Аналогичным образом из 5-бромсалицилового альдегида (VIIг), были получены 3-ацламино-6-бромкумарины VIII г, д.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры (в δ шкале) — на „Varian-60“. Бензойл- и фенацетиламиноокислоты синтезированы методом Шоттена—Баумана [7]. Диэтилпирокарбонат фирмы „Fluka Chem AG“. α,β-Бис(4-формилфенокси)этан синтезирован по методу [8]. *n*-Этоксикарбонилоксибензальдегид получен взаимодействием реагента II и *n*-оксибензальдегида в присутствии триэтиламина. Выход 84,3%, т. пл. 118—120° (из эфир/гексана). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 1,36 Т (3H, CH₃); 4,34 к (2H, CH₂O); 7,10—8,10 (4H, C₆H₄); 9,83 с (1H, CH=O). Найдено, %: С 61,57; Н 5,26. C₁₀H₁₀O₄. Вычислено, %: С 61,85; Н 5,19.

2-Фенил-4-(изо-пропил)-5-оксазолон (IIIa). К суспензии 1,0 г (0,0045 моля) *N*-бензил-DL-валина и 0,63 мл (0,0045 моля) триэтиламина в 20 мл бензола добавляют 0,73 г (0,0045 моля) реагента II. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч, оставляют на ночь, промывают водой (2×10 мл) и сушат над сульфатом натрия. Растворитель удаляют под пониженным давлением и остаток протирают гексаном до кристаллизации. Переосаждение проводят добавлением на хлороформный раствор оксазолониз гексана. Выход 0,58 г (63,5%), т. пл. 47—49° [9].

Аналогично был получен *2-фенил-4-бензил-5-оксазолон (IIIb)*. Выход 68,7%. Т. пл. 68—70° [10].

*2-Фенил-4-(*n*-этоксикарбонилоксибензаль)-5-оксазолон (Vc)*. К смеси 0,76 г (0,00425 моля) глупуровой кислоты, 0,82 г (0,00425 моля) *n*-этоксикарбонилоксибензальдегида и 1,18 мл (0,0085 моля) триэтиламина в 20 мл бензола добавляют 0,68 г (0,00425 моля) реагента II и кипятят на водяной бане 30 мин. Растворитель отгоняют на роторном испарителе, к остатку добавляют 10 мл спирта, отфильтровывают и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из абс. этанола. Выход 0,6 г (42,1%), т. пл. 176—177°. Найдено, %: С 67,59; Н 4,31; N 4,28. $C_{19}H_{15}NO_5$. Вычислено, %: С 67,65; Н 4,48; N 4,15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C); 1750, 1770, 1790 (C=O эфиры). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,36 т (3H, CH_3); 4,26 к (2H, CH_2O); 7,1—8,18 м (10H из них 9H—ароматические протоны и 1 H $CH=C$).

Аналогично были получены:

2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолон (Va). Выход 65,4%; т. пл. 165—166°. [6]. В случае применения пиридина вместо триэтиламина выход вещества Va составляет 22,9%.

*2-Фенил-4-(*m*-нитробензаль)-5-оксазолон (Vb)*. Выход 48,6%; т. пл. 172—174° [6].

2-Фенил-4-(3,4-диоксиметиленбензаль)-5-оксазолон (Vn). Выход 61,0%; т. пл. 196—197° [11].

Бис-4,4 [(α,β -этилендиокси)бензилиден]-ди[2-фенил-5-оксазолон] (VI). Смесь 2,0 г (0,0116 моля) глупуровой кислоты, 3 мл (0,0167 моля) триэтиламина, 1,87 г (0,0116 моля) реагента II и 1,51 г (0,00558 моля) α,β -бис(4-формилфенокси)этана в 60 мл бензола кипятят на водяной бане 0,5 ч. Образовавшийся при этом желтый осадок отфильтровывают, промывают 20 мл этанола и сушат на воздухе. Выход 2,0 г (64,4%), т. пл. 161—163° (из этанола). Найдено, %: С 73,12; Н 4,48; N 5,29. $C_{24}H_{22}N_2O_6$. Вычислено, %: С 73,37; Н 4,34; N 5,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C); 1775, 1790 (C=O эфиры).

3-Фенацетиламинокумарин (VIIa). Смесь 0,82 г (0,00425 моля) *N*-фенацетилглицина, 1,48 г (0,0106 моля) триэтиламина и 0,68 г (0,00425 моля) реагента II в 20 мл бензола перемешивают при комнатной температуре до полной гомогенизации (15 мин). Добавляют 0,52 г (0,00425 моля) салицилового альдегида и кипятят на водяной бане 2 ч.

Растворитель удаляют, к остатку добавляют 10 мл 50% спирта и отфильтровывают. Перекристаллизацию проводят из смеси хлороформ-гексан 1:1. Выход 0,49 г (42,2%), т. пл. 162—164°. Найдено, %: С 72,86 Н 4,77; N 5,26, $C_{17}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 73,10; Н 4,69; N 5,01. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (C=C); 1660 (C=O амидн.); 1700 (C=O цикл.); 3330 (NH), ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3,70 с (2H, CH_2); 7,23 с (1H, $CH=C$); 7,28 с (9H, ароматические протоны); 8,50 с (1H NH).

Аналогично были получены:

3-Ацетиламинокумарин (VIIIa), Выход 10,8%; т. пл. 205—207° [12].

3-Бензоиламинокумарин (VIIIб). Выход 54,5%; т. пл. 171—173° [12].

3-Бензоиламино-6-бромкумарин (VIIIг). Выход 41,2%; т. пл. 186—188°. Найдено, %: N 4,40, $C_{16}H_{10}BrNO_3$. Вычислено, %: N 4,07, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1625 (C=C); 1655 (C=O амидн.); 1705 (C=O цикл.); 3335 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 7,13—8,00 м (1H, $CH=C$ и 8H ароматические протоны); 8,78 с (1H, NH).

3-Фенацетиламино-6-бромкумарин (VIIIд). Выход, 51,8%; т. пл. 219—220°. Найдено, %: N 4,09, $C_{17}H_{12}BrNO_3$. Вычислено, %: N 3,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (C=C); 1680 (C=O амидн.); 1715 (C=O цикл.); 3370 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3,96 с (1H, CH_2); 6,95—7,93 (1H, $CH=C$ и 8H ароматические протоны); 10,1 с (1H, NH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mukerjee A. K., Kumar P. — Heterocycles, 1981, v. 16, № 11, p. 1995.
2. Пат. 125097г (1971), Великобритания/Jowal G., Mauri F., Riva G. — С. А., 1972, v. 76, 3836.
3. Пат. 81816 (1959), Великобритания/Shell Reserch Btd. — С. А., 1960, v. 51, 9193.
4. Пат. 2659543 (1978), ФРГ/Voltze K. H., Etschelderg E., Opitz W., Raddatz S., Vollbrecht D. — С. А. 1978, v. 89, 179979.
5. Otaza E., Pustovarov V. — Sobre-Dejiv. Cana. Azucar, 1976, v. 10, p. 20.
6. Kumar P., Mishra H. D., Mukerjee A. K. — Synthesis, 1980, № 10, p. 836.
7. Гринштейн Дж., Виниц М. — Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1965, с. 724.
8. Neisch W. P. — Rec. trav. chim., 1917, v. 66, p. 433.
9. Chemiakine M. M., Tchaman E. S., Denisova L. I., Ravdel G. A., Rodiorov W. J. — Bull. Soc. Chim. France, 1959, № 3, p. 380.
10. Barnes D. K., Campaigne E., Shriner R. L. — J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 5, p. 1769.
11. Galat A. — J. Am. Chem. Soc. 1950, v. 72, № 10, p. 4436.
12. Tripathy P. K., Mukerjee A. K. — Indian J. Chem., Sect. B, 1987, v. 26B, № 1, p. 61.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИРАЛЬНЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 2,4-ДИАМИНОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ.

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

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 15 XII 1993

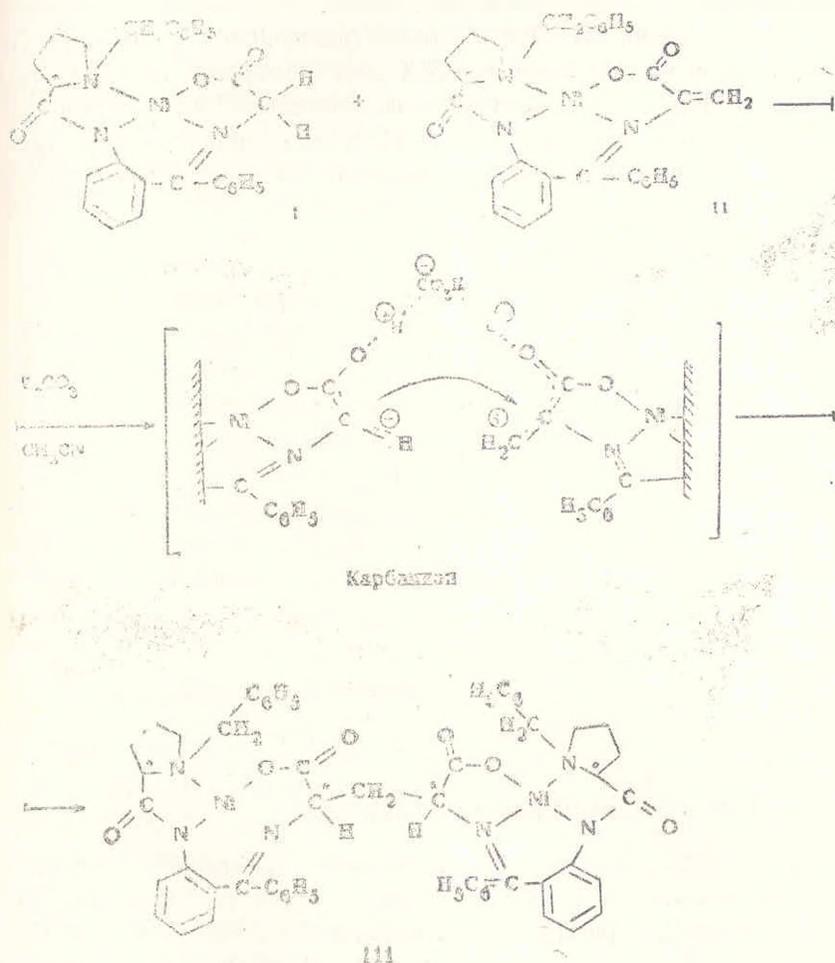
В последние годы определенный интерес приобретают небелковые оптически активные аминокислоты. Многие из них входят в состав антибиотиков и других лекарственных препаратов пептидного строения. К числу таких соединений относятся также диаминокарбоновые кислоты, введение которых в состав физиологически активных пептидов взамен их природных аналогов приводит к сильному пролонгированию действия лекарственных препаратов [1, 2].

Ранее были получены плоскоквадратные никелевые комплексы оснований Шиффа глицина и дегидроаланина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном [3, 4]. Показано, что глицин в таком комплексе обладает высокой С11 кислотностью и под действием оснований легко превращается в карбанион, а двойная связь дегидроаланина в комплексе обладает высокой электрофильностью и легко присоединяет различные нуклеофилы.

Кроме этого, наличие высоких энантиоселективных эффектов в этих комплексах позволяет осуществить реакции C-алкилирования фрагмента глицина и присоединения нуклеофилов к двойной связи фрагмента дегидроаланина с высокими асимметрическими выходами (90—98%).

В настоящей работе осуществлена асимметрическая конденсация глицина и дегидроаланина в их Ni(II) комплексах оснований Шиффа с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном, что привело к образованию 2,4-диаминоглютаровой кислоты. Для этого по ранее разработанным методикам синтезированы исходные комплексы Ni(II) оснований Шиффа хирального реагента L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона с глицином (I) и дегидроаланином (II). Конденсацию комплекса глицина с комплексом дегидроаланина осуществляли в среде ацетонитрила под действием поташа при 50—55° (схема 1). При этом комплексе глицина берется в двойном избытке по отношению к комплексу дегидроаланина. В результате конденсации получается димерный комплекс (III), содержащий 2,4-диаминоглютаровую кислоту, имеющую два асимметрических углеродных атома. Как было показано нами ранее [4], в процессах превращения аминокислотного

фрагмента абсолютная конфигурация хирального реагента не меняется. Следовательно, в результате конденсации двух комплексов можно было ожидать образования 4 диастереоизомеров — LLLL-, LDLL-, LLDL- и LDDL-. Однако по данным ТСХ, на силикагеле в разных системах растворителей, реакционная смесь, кроме исходного комплекса глицина, содержит только одну фракцию с меньшим значением R_f . Фракцию выделяли колоночной хроматографией на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3 : (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2:1), дополнительно очищали на сефадексе LH-20 в системе $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2:1) и охарактеризовали физико-химическими методами анализа — ^1H -ЯМР, электронные спектры, элементный анализ, поляриметрические измерения.



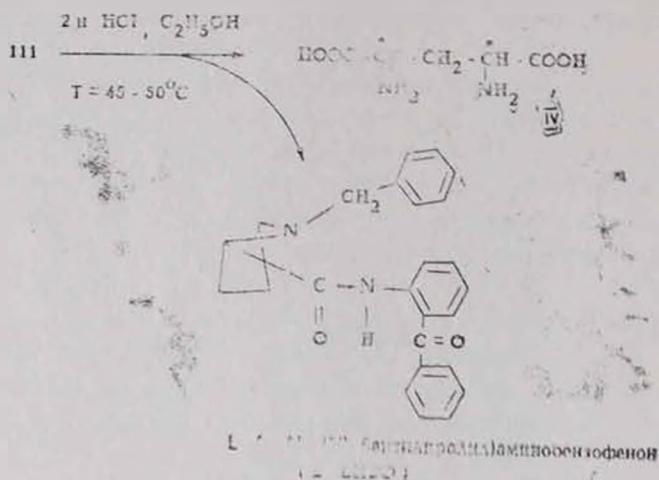
Для определения абсолютной конфигурации синтезированного комплекса диаминоглутаровой кислоты снимали спектры кругового дихроизма (КД) и сравнивали с спектром КД, ранее полученного аналогично построенного комплекса 2L,3L-диаминоянтарной кислоты. Наличие отрицательных эффектов Коттона при длине волны 500—580 нм в двух спектрах свидетельствует об одинаковой абсолютной configura-

ция двух комплексов. Наличие других диастереоизомеров в смеси не обнаруживалось методом ^1H -ЯМР высокого разрешения (200 МГц), что свидетельствует о 100% выходе при конденсации двух комплексов.

Разложение комплекса диаминоглутаровой кислоты (III) в среде этанола под действием 2 н HCl приводит к образованию исходного хирального реагента L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона и целевой аминокислоты 2L,4L-диаминоглутаровой кислоты (IV) (схема 2).

Хиральный реагент выделяли экстракцией хлороформом, он регенерируется с 94% общим выходом и полным сохранением исходной хиральности. Из водного слоя аминокислоту выделяли ионообменными методами, перекристаллизовывали из водно-спиртовых растворов.

Структуру и абсолютную конфигурацию полученной аминокислоты установили методами ^1H -ЯМР высокого разрешения и поляризметрическими измерениями. По данным ГЖХ энантиомерного анализа, оптическая чистота полученной аминокислоты превышает 99,8%. Общий химический выход целевого продукта — 2L,4L-диаминоглутаровой кислоты составляет 40% по отношению к исходному количеству комплекса дегидроаланнина.



Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислоты („Реахим“, „Reanal Budapest“), силикагель L-40 100 („Chemapol Praha“); Sephadex LH-20 („Pharmacia Fine Incorporated“); катиониты Ку-2-8 (СНГ) и Dowex 50-8 („Serva“); Na₂CO₃, K₂CO₃, HCl, NH₄OH, C₆H₆, CH₃OH, C₂H₅OH, (CH₂O)_n, CHCl₃, (CH₂)₂CO, Ni(NO₂)₂·H₂O, CH₃CN („Реахим“). Ацетонитрил очищали согласно [5], укусуный ангидрид перед использованием см перегоняли.

Спектры ^1H -ЯМР снимали на приборе «Brucker WP-200» (200 МГц, электронные спектры — на спектрофотометре «Specord M-40», спектры КД — на спектрополяриметре «Jasco J 20», оптическое вращение из-

меряли на поляриметре «Perkin-Elmer-241». Энантиомерный состав аминокислоты определяли методом ГЖХ анализа в виде изопропиловых эфиров N-трифторацетильных производных на хиральной фазе третбутиламид-N-гептадецилоил-L-валина [6].

Комплекс Ni(II) основания Шиффа глицина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (I), был синтезирован согласно методике [7], комплекс Ni(II) основания Шиффа дегидроаланина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (II)—согласно методике [8].

Синтез комплекса диаминоглутаровой кислоты (III). 11,7 г (0,0234 моля) комплекса глицина и 6 г (0,017 моля) комплекса дегидроаланина растворяли в 120 мл ацетонитрила, добавляли 8,1 г (0,058 моля) безводного K_2CO_3 и смесь перемешивали 3 ч при 55°. За ходом реакции следили методом ТСХ на силикагеле в системе $CHCl_3-(CH_3)_2CO$ (2:1). После исчезновения пятна комплекса дегидроаланина реакционную смесь фильтровали через бумажный фильтр, остатки K_2CO_3 промывали хлороформом, фильтрат упаривали досуха. По данным ТСХ, смесь содержит две фракции: первая фракция с большим значением R_f является исходным комплексом глицина, а вторая фракция с меньшим значением R_f —продуктом конденсации—димерным комплексом 2,4-диаминоглутаровой кислоты. Фракции разделяли колоночной хроматографией на силикагеле (40×3 см), в системе $CHCl_3-(CH_3)_2CO$ (2:1), упаривали досуха. Получали 5,7 г. исходного комплекса глицина (I) и 4,62 г (0,0046 моля) комплекса диаминоглутаровой кислоты (III), что соответствует 42% выходу. Небольшое количество (0,2 г) полученного комплекса диаминоглутаровой кислоты дополнительно очищали на сефадексе LH-20 в системе $C_6H_6-C_2H_5OH$ (2:1) и охарактеризовали спектральными методами.

Комплекс диаминоглутаровой кислоты (III). Т. пл. 236–240°. Найдено, %: С 65,54; Н 5,06; N 8,18. $C_{55}H_{50}N_6O_6Ni_2$. Вычислено, %: С 65,51; Н 5,0; N 8,83. УФ спектр (CH_3OH), λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 265 (4,6); 336 (4,06); 418 (3,85); 528 (2,68). $[\alpha]_{D_{20}} = +119,04$ ($\alpha=0,04$, CH_3OH). Спектр ПМР (ГМДС), δ , м. д.: 1,95–3,4 м (12H, β -, γ -, δ -H PrO); 2,58 м (2H, CH_2 , ДАГК); 3,75 м (2H, PrO); 4,18 кв (2H, α -H ДАГК), 3,4 и 4,21 2д (2H, АВ, 1-я CH_2N —Бз—FrO); 3,44 и 4,3 2д (2H, АВ, 2-я CH_2N —Бз—FrO); 6,32–8 м (23H, Ar). ДАГК—диаминоглутаровая кислота).

Получение 2L,4L-диаминоглутаровой кислоты (IV). 2,3 г (0,0028 моля) комплекса диаминоглутаровой кислоты растворяли в 30 мл этанола и медленно добавляли к нагретому до 40–45° раствору 2 н HCl. Смесь перемешивали 20 мин до полного исчезновения характерного для комплексов цвета. Затем реакционную смесь упаривали, к сухому остатку прибавляли 20 мл воды, pH раствора доводили до 7–7,5 добавлением 5% раствора NH_4OH и экстрагировали хиральный реагент—L-2-N-N'-бензилпролил)аминобензофенон хлороформом. Хлороформный экстракт упаривали досуха. При этом хиральный реагент регенерирует

ся с 94% выходом и полным сохранением исходной хиральности. Из водного слоя аминокислоту выделяли на катионообменной смоле Ку 2-8 в H^+ форме, элюируя 8% раствором (NH_4OH) . Целевую аминокислоту перекристаллизовали из водно-спиртового раствора (1:1), сушили под вакуумом при 40–45°. Получили 0,35 г (0,0022 моля) 2,4-diaminоглутаровой кислоты, что соответствует 96% выходу на стадии.

Структуру и абсолютную конфигурацию полученной аминокислоты установили спектральными методами. 2L,4L-Diaminоглутаровая кислота (IV): $[\alpha]_D^{20} = +20,1^\circ$ ($c=1,35$; 2 н HCl). Спектр ПМР (DCl, ГМДС) δ , м. д.: 2,0 т (2H, $-CH_2-$); 3,87 м (2H, 2- $-CH-$). По данным ГЖХ энантиомерного анализа, полученная диаминоглутаровая кислота имеет 2L,4L-абсолютную конфигурацию.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Г. Н. Чипенс, Л. К. Полевая.—Структура и функция низкомолекулярных пептидов. Знание, 1980.
2. Haver G., Bayar I. M. — *Anesthesiology* Wiederlieb, 1972, v. 56, p. 110.
3. Belokon' Yu. N., Sfernoglazova N. I., Bakmutov V. I., Belikov V. M. — *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1958, p. 35.
4. Belokon' Yu. N., Sasyan A. S., Djumgaryan S. M., Bakmutov V. I., Belikov V. M. — *Tetrah. Lett.*, 1933, v. 41, p. 5507.
5. Walter Yu. N., Famatey L. — *Analit. Chem.*, 1973, v. 45, № 1, p. 165.
- 6 М. Б. Сапоровская, Л. М. Волкова, Л. М. Павлов—1989, т. 14, № 3, с. 525.
7. Belokon Yu. M., Bytychev A. G., Ryzov M. A., Bakmutov V. I., Vitis S. V., Belikov V. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 4252.
8. Авт. свид. 1337385 (1987), СССР/А. С. Сагян, Ю. Н. Белоконов, С. М. Джамгарян, В. М. Беликов, С. Р. Каграманян—Бюлл. изобр., 1987, № 34.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1–3, стр. 146–152 (1996 г.)

УДК 541,63+542,91+541,49+546,742+547,466

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -(N,N-ДИМЕТИЛАМИНО)-D-АЛАНИНА И β -(N-БЕНЗИЛАМИНО)-D-АЛАНИНА ЧЕРЕЗ ХИРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЕГИДРОАЛАНИНА С ИОНОМ $Ni(II)$

А. С. САГИЯН, А. Э. АВЕТИСЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН, Э. Л. ГЮЛУМЯН,
Л. Б. ДАНИЕЛЯН, С. К. ГРИГОРЯН и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 16 XI 1994

В последние годы большой интерес вызывают небелковые оптически активные аминокислоты, которые достаточно широко распространены в природе [1, 2]. Особое место занимают функционально замещенные в β -положении α -аминокислоты; многие из них входят в состав пептидных антибиотиков и других лекарственных препаратов [3, 6].

Необходимо подчеркнуть, что в состав антибиотиков аминокислоты входят в оптически чистой форме, в связи с чем в последние годы резко увеличилось число работ, посвященных асимметрическим методам синтеза аминокислот.

Ранее сообщалось об асимметрическом синтезе β -замещенных L-аминокислот, включая β -аминозамещенные аминокислоты, с использованием реакции присоединения нуклеофилов к двойной связи дегидроаланина в комплексах оснований Шиффа дегидроаланина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (L-БПБФ) и ионом Ni(II) [7, 8].

Можно было предположить, что использование хирального реагента на основе D-пролина взамен L-БПБФ позволит осуществить асимметрический синтез β -замещенных аминокислот с D абсолютной конфигурацией.

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе β -(N,N-диметиламино)-D-аланина и β -(N-бензиламино)-D-аланина присоединением диметиламина и бензиламина к фрагменту дегидроаланина в Ni(II) комплексе оснований Шиффа с хиральным реагентом D-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (D-БПБФ).

Обсуждение результатов

Обсуждение результатов. Исходный никелевый комплекс основания Шиффа дегидроаланина с хиральным реагентом D-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (I) был синтезирован из D,L-серина по методике синтеза комплекса [L-БПБФ- Δ -Ала]Ni(II) [7] с использованием D-БПБФ взамен L-БПБФ.

Строение и абсолютная конфигурация полученного комплекса I установлены физико-химическими методами анализа.

Данные элементного анализа, спектров $^1\text{H-NMR}$ и электронных спектров однозначно совпадают с соответствующими данными комплекса [L-БПБФ- Δ -Ала]Ni(II) [7]. Данные поляриметрических измерений и кривые DOB (рис. 1) комплекса I в абсолютном значении совпадают с данными комплекса [L-БПБФ- Δ -Ала]Ni(II), однако имеют противоположный знак вращения. Из вышеуказанного следует, что полученный комплекс I является зеркальным изображением ранее полученного комплекса [L-БПБФ- Δ -Ала]Ni(II), что и можно было ожидать исходя из теоретических соображений.

Присоединение диметиламина и бензиламина к двойной связи фрагмента дегидроаланина комплекса I в среде CH_3CN и присутствии K_2CO_3 приводит к образованию смеси диастереомерных комплексов, содержащих D- β -(N,N-диметиламино)аланин или D- β -(N-бензиламино)-аланин (D,D-II или D,D-III) и L- β -(N,N-диметиламино)аланин или L- β -(N-бензиламино)аланин (D,L-II или D,L-III) (схема 1).

D,L- и D,D-диастереомеры легко разделяются на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2:1) и по значению R_f отличаются

от исходного комплекса I и друг от друга. Это различие позволило следить за ходом реакции присоединения методом ТСХ на SiO_2 . Выяснилось, что в результате присоединения диастереомер с меньшим значением R_f получается в избытке. При этом в начальной стадии (через 20 мин) в смеси избыток диастереомеров D,D-абсолютной конфигурации составляет примерно 20—25%, а затем по мере установления термодинамического равновесия (3—6 ч) их содержание в смеси превышает 90%. Соотношения D,D- и D,L диастереомеров были установлены спектрофотометрическим методом после их разделения на SiO_2 .

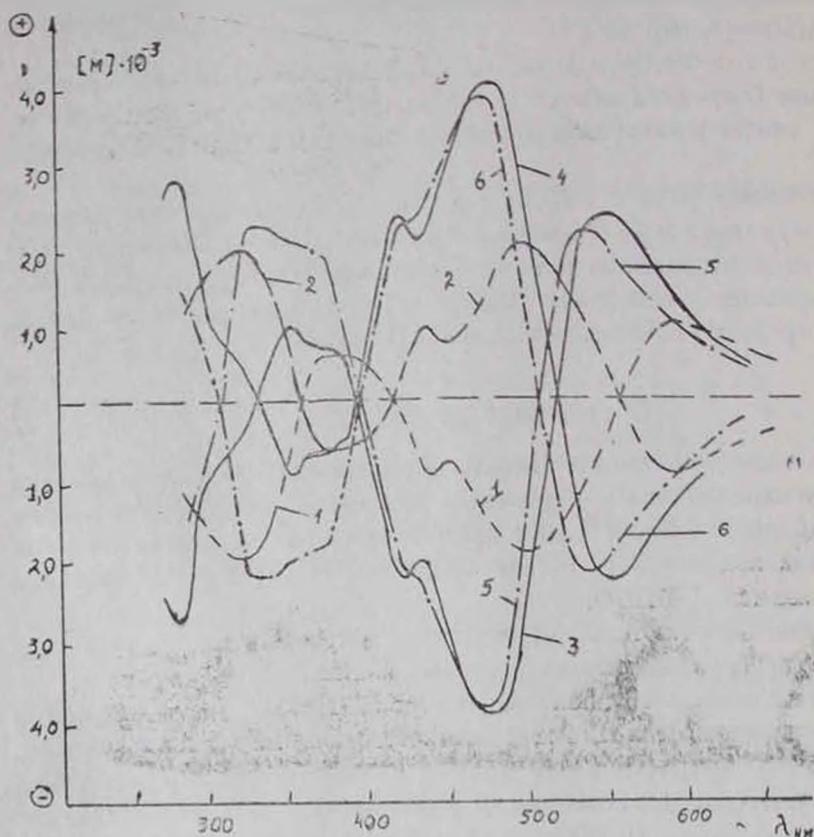
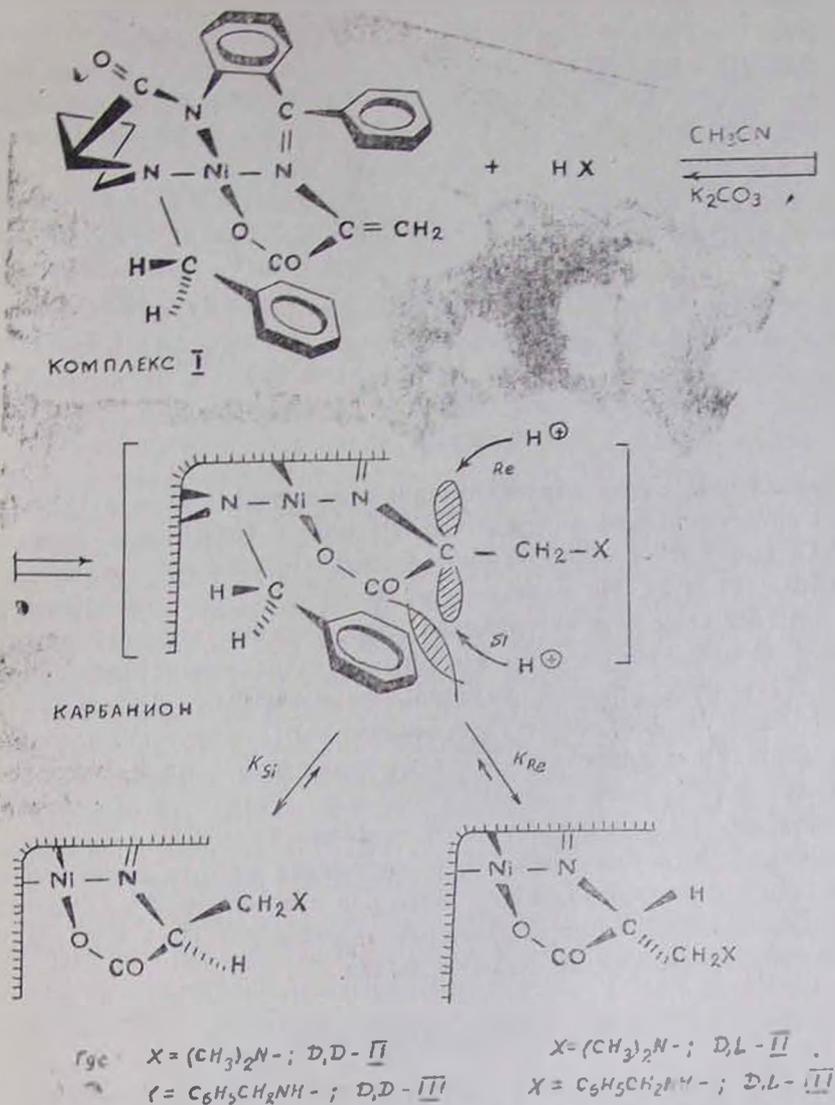


Рис. Кривые ДОВ комплексов в метаноле при $T=25^\circ$: 1 — $[\text{L-БПБФ-}\Delta\text{-Ала}] \text{Ni}(\text{II})$; 2 — комплекс I; 3 — комплекс L-N-[N-бензиламино]аланина с хиральным реагентом L-БПБФ [10]; 4 — комплекс D-β-[N-бензиламино]аланина с хиральным реагентом D-БПБФ (D,D-III); 5 — комплекс L-β-(N,N-диметиламино)аланина с хиральным реагентом L-БПБФ [10]; 6 — комплекс D-β-(N,N'-диметиламино)аланина с хиральным реагентом D-БПБФ (D,D-II).

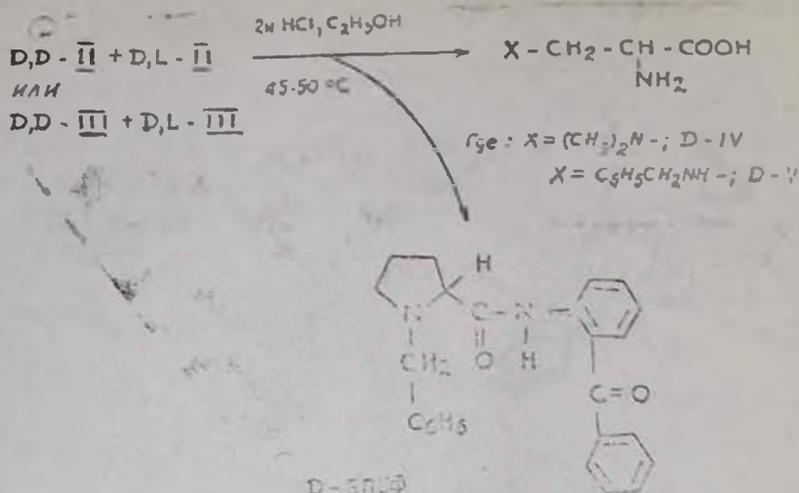
Для определения абсолютной конфигурации диастереомеров после разделения на SiO_2 снимали их кривые DOB и сравнивали с кривыми DOB аналогично построенных комплексов L-β-(N,N диметиламино)аланина и L-β-(N-бензиламино)аланина с хиральным реагентом L-БПБФ (L,L-диастереомеры) [7] (рис. 1). Как видно из рисунка, кривые DOB

диастереомерных комплексов с меньшим значением R_f (основные фракции) указывают на D,D-абсолютную конфигурацию.



Образование D,D-диастереомеров в избытке обусловлено наличием высоких энантиоселективных эффектов в этих комплексах, что связано с экранированием фрагмента пептидоаланина только с одной стороны (Si) прохирального карбаниона. Это приводит к затруднению присоединения протона к карбаниону именно с этой стороны (рис. 1). Причем в начальной стадии присоединения за счет кинетических факторов (стерическое экранирование с одной стороны) D,D-диастереомеры образуются примерно с 20% избытком по отношению к D,L-диастереомеру, а затем по мере установления термодинамического равновесия содержание термодинамически более стабильных D,D-диастереомеров

в смеси увеличивается до 90 и 95%, соответственно, в случае комплексов II и III.



Разложение смеси диастереомерных комплексов D,D- и D,L- (продуктов присоединения) в среде CH_3OH или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под действием 2 н HCl приводит к образованию целевых аминокислот и исходного D-БПБФ (схема 2). Из реакционной среды исходный хиральный реагент D-БПБФ выделяли экстракцией хлороформом; он регенерируется с 94—96% химическим выходом и полным сохранением исходной хиральности. Из водных фракций выделены аминокислоты β -(N,N-диметиламино)-D-аланин (IV) или β -(N-бензиламино)-D-аланин (V) ионообменными методами и кристаллизовали из водно-спиртовых растворов.

Выход β -(N,N-диметиламино)-D-аланина (IV) и β -(N-бензиламино)-D-аланина (V) составляет соответственно 93 и 75% из расчета на исходное количество комплекса I, а оптическая чистота после перекристаллизации из водно-спиртовых растворов превышает 98%. Строение и абсолютная конфигурация полученных аминокислот IV и V установлены физико-химическими методами анализа.

Экспериментальная часть

В работе использовались: аминокислоты—«Reanal» (Будапешт); силикагел. L-4110 «Chemie Práhe» (Прага); $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{N}(\text{NO}_2)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CH_3CN , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, HCl, CH_3COOH , ионообменная смола Ку-2-3, метанол, хлороформ, ацетон, этанол—«Реахим» СССР.

Ацетонитрил перед использованием очищали согласно [9]. Спектры $^1\text{H-NMR}$ снимали на спектрометре «Brucker WP» (200 МГц), кривые ДОВ—на приборе «Jasco ORD/UV 5». Удельное вращение $([\alpha]_D^{20})$ определяли на поляриметре Perkin-Elmer 241. Хиральный реагент D-БПБФ синтезировали согласно [10], используя D-пролин вместо L-пролина.

Синтез комплекса I. Комплекс I был синтезирован по методике синтеза комплекса [L-БПБФ-Δ-Ала]Ni(II) [7], с использованием D-БПБФ взамен L-БПБФ. Строение и абсолютная конфигурация полученного комплекса I устанавливали физико-химическими методами.

Комплекс I. Найдено, %: С 65,8; Н 4,02; N 8,02. $C_{28}H_{25}O_3N_3Ni$. Вычислено, %: С 65,92; Н 4,9; N 8,24. Спектр ПМР ($CDCl_3$, ГМДС), δ , м. д.: 1,85—3,4 м (6H, β -, γ -, и σ -H PrO); 3,3 и 4,25 2д (2H, АВ, -CH₂-, Бз-PrO, J=12 Гц); 4,1 и 5,75 2с (2H, H₂C=); 3,5 м (1H, α -H PrO); 6,8—8,2 м (14H, Ar). УФ спектр (CH₃OH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 235 (4,4); 278 (4,3); 440 (3,55); 546 (2,97). $[M]^{25}$ (CH₃OH): 578 (—1500); 546 (+15490); 436 (—7600); 365 (+13050).

Синтез комплексов II и III и аминокислот IV и V 10 г (0,0196 моля) комплекса I растворяли в 20 мл CH₃CN, добавляли 6,84 г (0,0489 моля), K₂CO₃ и 3,2 г (0,039 моля) (CH₃)₂NHCl и перемешивали при 50—55°, 3—5 ч. Реакционную смесь фильтровали, фильтрат упаривали досуха, сухой остаток растворяли в хлороформе, промывали водой, органическую фазу упаривали досуха под вакуумом. Небольшую часть кристаллов (0,1 г) хроматографировали на силикагеле в системе CHCl₃:(CH₃)₂CO (2:1). Получали две фракции. Фракции упаривали досуха и определяли их соотношение спектрофотометрическим методом при 320 нм. Для определения абсолютной конфигурации снимали кривые DOB диастереомеров. Кривая DOB основной фракции с меньшим значением R_f (D,D-диастереомера) представлена на рисунке. Полученную смесь комплексов D,D-II и D,L-II растворяла в 40 мл C₂H₅OH и при перемешивании добавляли к нагретому до 45—50°. 20 мл 2 н HCl. После исчезновения характерной окраски комплекса смесь упаривали досуха, добавляли 50 мл дистиллированной воды и кристаллы исходного хирального реагента D-БПБФ отделяли фильтрованием. Получено 16,5 г (0,00168 моля) D-БПБФ.

Из водного фильтрата аминокислоту выделяли пропусканием раствора через колонку с 60 мл смолы Ку-2-8 в H⁺ форме. Аминокислоту элюировали с поверхности смолы пропусканием 120 мл 5% водного раствора аммиака, элюат упаривали досуха и кристаллизовали аминокислоту из водно-спиртового (1:1) раствора.

Получено 2,1 г (0,0159 моля) β -(N,N-диметиламино)-D-аланина (IV), что составляет 81% из расчета на исходное количество комплекса I.

Строение и абсолютная конфигурация полученной аминокислоты были установлены физико-химическими методами анализа.

Аминокислота IV. Найдено, %: С 45,8; Н 9,1; N 20,95. $C_5H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: С 45,45; Н 9,09; N 21,2. Спектр ПМР (D₂O), δ , м. д.: 2,56 с (6H, (CH₃)₂-N-), 2,72—2,96 м (2H, β -H), 3,55 (2H, АВХ, α -H, J_{АХ}=J_{ВХ}=5,7 Гц); $[\alpha]_{589}^{25} = -33,6$ ($c = 8,6$, 6 н HCl).

Синтез комплексов III и аминокислоты V. 10 г (0.0196 моля) комплекса I растворяли в 25 мл CH_3CN , добавляли 5.7 г (0.04 моля) K_2CO_3 и 4.5 мл (0.041 моля) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ и перемешивали 6 ч при 50–55°. Обработку реакционной среды и выделение аминокислоты проводили аналогично комплексу II и аминокислоте IV. Кривая ДОВ диастереомерного комплекса D,D-III представлена на рисунке. Получено 2.7 г (0.0141 моля) аминокислоты D- β -(N-бензиламино)-аланина (V), что составляет 72% выхода из расчета на исходное количество комплекса I.

Аминокислота V. Найдено, %: C 61.45; H 7.51; N 14.24. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 61.85; H 14.43; N 7.22. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. д.: 3.6 м (2H, АВХ, β -H, $J_{\text{AX}} = 12$ Гц; $J_{\text{BX}} = 6.25$ Гц); 4.63 (1H, АВХ, α -H, $J_{\text{AX}} = 7.5$ Гц; $J_{\text{BX}} = 6.25$ Гц), 7.4–7.6 м (5H, Ar). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -26.4^\circ$ ($c = 10.6$, 6 н HCl),

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Fowden, P. Lea — Adv. Enzymol., 1979, v. 50, p. 117.
2. I. Wagner, H. Musso — Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1983, v. 22, p. 816.
3. H. Yoshioha, T. Aoki, H. Goko, K. Wakatsu, T. Noda, H. Sakakibara, T. Take, A. Nagata, S. Abe, T. Wakamiya, T. Shiba, T. Koneko — Tetrah. Lett., 1971, p. 2043.
4. T. Takita, Y. Muraoka, T. Yoshioha, A. Fuji, K. Mueda, H. Umezawa — J. Antibiot., 1972, v. 25, p. 755.
5. T. Heligier, L. Gralg — J. Biochemistry, 1970, v. 9, p. 1221.
6. I. Van Der Vaan, I. Bernic, F. Bichelhaupt — J. Antibiot., 1983, v. 36, p. 781.
7. Yu. N. Belokon', A. S. Sagyan, S. M. Djawgaryan, V. I. Vakhmutov, V. M. Belikov — Tetrah. 1988, v. 4, p. 5507.
8. Ю. Н. Белоконов, А. С. Сагьян, С. М. Джамгарян, А. С. Иванова — Изв. АН СССР, сер. хим. 1988, № 7, с. 1618.
9. Ф. Гордон, Р. Фогд. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 172.
10. Yu. N. Belokon', A. G. Balychev, S. V. Vitt — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 452.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ L-β-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ ЧЕРЕЗ АХИРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЕГИДРОАЛАНИНА С ИОНОМ Ni(II).

А. С. САГИЯН, А. Э. АВETИСЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН, Л. Р. ДЖИЛАВЯН,
Э. А. ГЮЛУМЯН, В. И. ТАРАРОВ, С. К. ГРИГОРЯН * Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 15 I 1995

В последние годы большой интерес вызывают оптически чистые небелковые аминокислоты, широко распространенные в природе [1, 2]. Они успешно применяются в синтезе пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [3—5], а также в микробиологии для селекции штаммов-продуцентов белковых аминокислот в качестве их аналогов. К числу таких соединений относятся также β-аминозамещенные производные аминокислот.

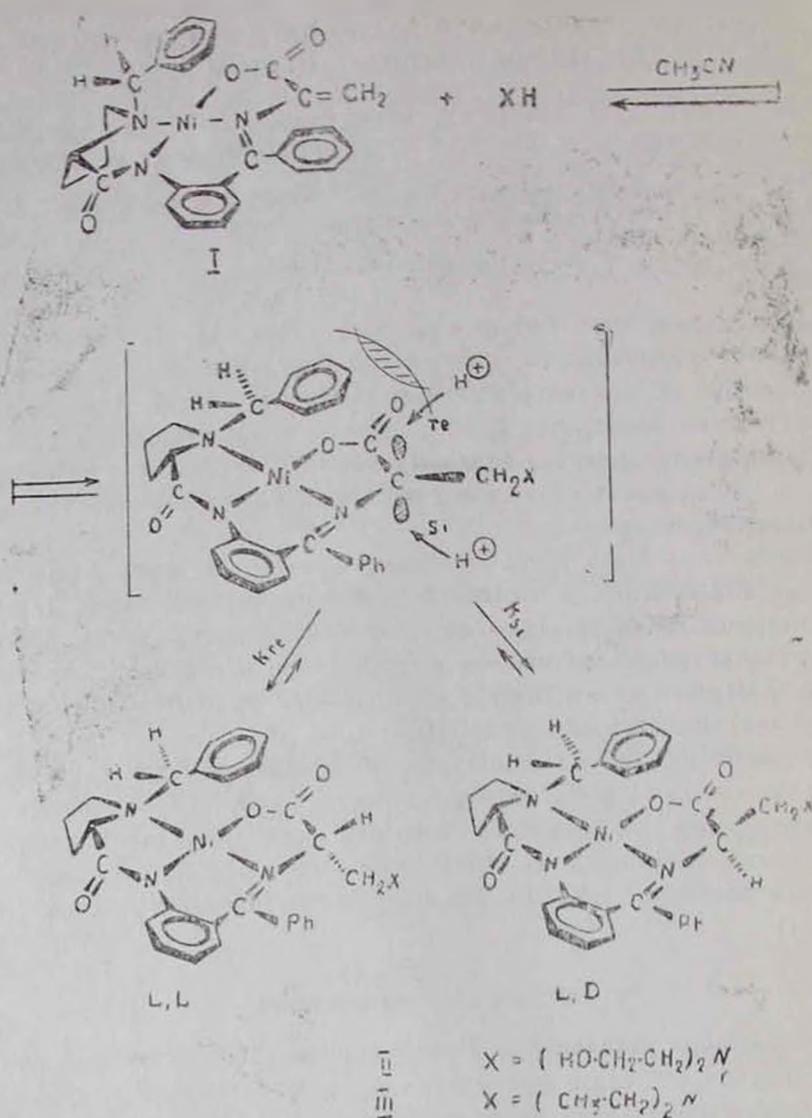
Ранее нами были разработаны методы синтеза ряда β-аминозамещенных аминокислот, в частности L-β-имидазолаланина, L-β-(N,N-диметиламино)аланина, L-β-(N-бензиламино)аланина, путем присоединения соответствующих аминов к C=C связи дегидроаланина в комплексе Ni(II) основания Шиффа с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном [6].

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе оптически активных—L-β-(N,N-диэтаноламино)- и L-β-(N,N-диэтиламино)-аланинов путем присоединения диэтанолamina и диэтиламина к C=C связи дегидроаланина в их Ni(II) комплексах основания Шиффа с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (комплекс I).

Обсуждение результатов

Обсуждение результатов. Присоединение диэтанолamina или диэтиламина к C=C связи фрагмента дегидроаланина комплекса I в ацетонитриле в присутствии K₂CO₃ приводит к образованию смеси двух диастереомерных комплексов (L,L- и L,D), содержащих β-(N,N-диэтаноламино)аланин (II) или β-(N,N-диэтиламино)аланин (III) (схема 1). За ходом реакции присоединения следили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на SiO₂ в системе растворителей CHCl₃:(CH₃)₂CO (3:1) по исчезновению исходного комплекса I. Соотношение диастереомеров определяли спектрофотометрическим методом после их разделения на силикагеле препаративной хроматографией, а также в реакционной среде методом ¹H-ЯМР высокого разрешения. Выявлено,

что в избытке образуется диастереомер с меньшим значением R_f , их соотношение составляет — L,L:L,D=97:3 в случае присоединения диэтиламина и 96:4, диэтиламина.

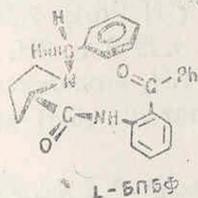
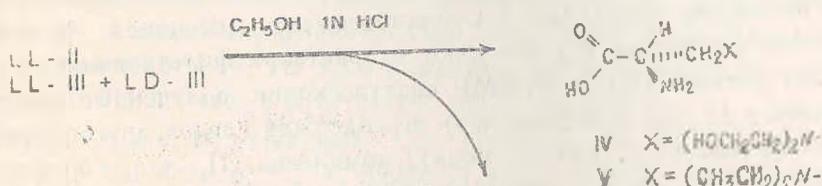


Для определения абсолютной конфигурации диастереомеров сравнивали их оптические свойства (кривые DOB, молекулярное вращение) с известными в литературе аналогично построенными комплексами — L-β-(N,N-диметиламино)аланина и L-β-имидазолилаланина [5]. Сравнение показало, что основная фракция с меньшим значением R_f имеет L,L-абсолютную конфигурацию.

Образование диастереомеров с L,L-абсолютной конфигурацией в избытке обусловлено наличием высоких энантиоселективных эффектов

в этих комплексах, что связано с экранированием аминокислотного фрагмента только с одной стороны прохирального карбаниона (со стороны Re). При этом вначале (через 20 мин после добавления аминов) избыток L,L-диастереомера из-за кинетических факторов составляет примерно 25%, а затем его количество постепенно увеличивается вследствие установления термодинамического равновесия между диастереомерами и через 70—90 ч после начала реакции соотношение L,L- и L,D- достигает 97:3 и 96:4, соответственно для комплексов II и III.

После разложения комплексов II и III под действием 2*n* HCl в среде метилового или этилового спирта выделяли исходный хиральный реагент L-2-N-(N-бензилпролил)аминобензофенон (L-БПБФ) и целевые аминокислоты L-β-(N,N-диэтиламино)аланин (IV) и L-β-(N,N-диэтил-амино)аланин (V) (схема 2). При этом исходный хиральный реагент L-БПБФ регенерируется с полным сохранением исходной хиральности и его можно использовать повторно без дополнительной очистки.



Строение и абсолютная конфигурация комплексов II и III и аминокислот IV и V установлены физико-химическими методами анализа.

Экспериментальная часть

В работе использованы хирсактивы: аминокислоты «Reanal» (Будапешт); силикагель 40/100 «Chemapol» (Прага); пластинки ТСХ «Silufol UV-254» (Chemapol), ионообменная смола Ку-2-8, (C₂H₅)₂NH, (HOCH₂CH₂)₂NH, CH₃CN, K₂CO₃, NH₄OH, CH₃COOH, CHCl₃, CH₃OH—«Реахим» (СССР).

Ацетонитрил перед использованием очищали согласно [7].

Спектры ¹H-ЯМР снимали на спектрометре «Вгикер WP 200 SY» (200 МГц) и «Вгикер WP» (400 МГц).

Удельное оптическое вращение измеряли на поляриметре „Perkin-Elmer—241“, кривые ДОВ снимали на спектр поляриметре „Jasco ORD UV-5“.

ТСХ—хроматографический анализ проводили на пластинках SiO₂ марки „Silufol UV-254“.

Комплексы Ni(II) основания Шиффа дегидроаланина с хиральным реагентом L-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (I) синтезируют согласно [5].

Синтез комплекса II. 5 г (0,0098 моля) комплекса I растворяют в 12 мл CH₃CN и при перемешивании добавляют 2,83 мл (0,029 моля) диэтанолamina. За ходом реакции присоединения следят методом ТСХ на пластинках SiO₂ в системе растворителей CHCl₃:(CH₃)₂CO (3:1). Соотношение диастереоизомеров в смеси установлено методом ТСХ и ¹H-ЯМР высокого разрешения: оно составляет L:L,D=97:3. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 90—96 ч. Смесь концентрируют под вакуумом, добавляют ацетон и примерно через 20 мин выпавшие кристаллы L,L-диастереомера (основная фракция с меньшим значением R_f) отделяют от раствора фильтрованием.

По данным ТСХ и ¹H-ЯМР спектроскопии, полученные кристаллы комплекса II (L,L-диастереомер) не содержат следов другого изомера.

Получено 4,8 г (0,0078 моля) комплекса II, что соответствует 79,5% выходу на стадии присоединения.

Комплекс II. Найдено, %: С 62,29; Н 6,05; N 8,94. С₁₂H₂₀N₄O₂NI. Вычислено, %: С 62,45; Н 5,9; N 9,10. Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 1,87—2,22 м (4H, β- и γ-H Pro); 2,35—2,65 м (6H, δ-H Pro, 2 (δ-CH₂ аминокислоты)); 3,46 и 4,29 2 д (2H, АВ, CH₂-Bz-Pro, J_{AB} = 12,6 Гц); 3,31—3,67 м (4H, 2 (ω-CH₂ аминокислоты)); 3,74—3,97 2 м (2H, α-H Pro и α-H аминокислоты); 6,51—8,1 м (14H, Ar). [α]₅₈₀²⁵ = +2845 (c = 0,004, CH₂OH).

Разложение комплекса II и выделение аминокислоты IV. 4,5 г (0,0073 моля) комплекса II растворяют в 20 мл CH₃OH и при перемешивании добавляют к нагретому до 45—50° 1 н раствору HCl. После исчезновения характерной для комплексов окраски реакционную смесь упаривают досуха, добавляют 40 мл воды и экстрагируют исходный хиральный реагент L-БПБФ хлороформом при pH=5. Из водного слоя выделяют аминокислоту пропусканием раствора через колонку со смолой Ку 2-8 в H⁺ форме, элюируют с помощью 5% раствора аммиака, упаривают досуха и кристаллизуют из растворов в HCl/вода-этанол. Получено 1,39 г (0,0061 моля) аминокислоты IV·HCl, что соответствует 84% выходу.

Аминокислота IV. Найдено, %: С 36,24; Н 7,30; N 11,93. С₇H₁₁N₂O₄Cl. Вычислено, %: С 36,74; Н 7,49; N 12,25. Спектр ПМР (D₂O), δ, м. д.: 3,48 и 3,53 2г (2H, β-H_A, J = 8,4 Гц); 3,6 д (1H, β-H_A, J = 14 Гц); 3,61 т (2H, δ-H_B, J = 8,4 Гц); 3,98 м (4H, ε-CH₂); 4,25 и 4,29 2д (1H, α-H, J = 14 Гц). [α]₅₈₀²⁵ = +28,8 (c = 1,6 HCl).

Синтез комплекса III. 5 г (0,0098 моля) комплекса I растворяют в 12 мл CH_2CN и при перемешивании прибавляют 4 мл (0,038 моля) диэтиламина. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 70—75 ч. Обработку реакционной среды проводят аналогично получению комплекса II.

Получено 4,9 г комплекса III, что соответствует 85% выходу.

Соотношение диастереоизомеров в смеси, по данным ТСХ и ^1H -ЯМР спектроскопии, составляет L,L:L,D=96:4.

Комплекс III. Найдено, %: С 65,53; Н 6,48; N 9,39. $\text{C}_{32}\text{H}_{106}\text{N}_4\text{O}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: С 65,53; Н 6,23; N 9,6. Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 0,87 т (6H, 2 (CH_3 -аминокислоты)); 1,9—2,18 м (4H, β - и γ -H PrO); 2,35—2,7 м (2H, δ -H PrO); 2,51 кв (4H, 2 (δ - CH_2 -аминокислоты)); 3,44 4,39 2 д (2H, АВ, CH_2 -Bz-PrO, $J_{\text{AB}} = 12,6$ Гц); 2,97—3,05 м (2H, β - CH_2 -аминокислоты); 3,7—3,87 м (1H, α -H PrO); 3,87—3,96 2 м (2H, α -H PrO и α -H-аминокислоты); 6,52—8,14 м (14H, Ar). $[\alpha]_{589}^{25} = +2785,7^\circ$ ($c = 0,004$, CH_3OH).

Разложение комплекса III и выделение аминокислоты V: Разложение комплекса III и выделение аминокислоты V проводят по методике выделения аминокислоты IV. Из 4,5 г комплекса III получают 1,75 г аминокислоты V·2HCl, что соответствует 88% выходу.

Аминокислота V. Найдено, %: С 32,47; Н 10,71; N 7,65. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 32,50; Н 10,71; N 8,06. Спектр ПМР (D_2O), δ , м. д.: 1,27 т (6H, ϵ -H(CH_3), $J=7,3$ Гц); 3,32 кв (4H, δ -H($-\text{CH}_2-$), $J=7,3$ Гц); 3,43 2д (1H, β -H_A, $J=13,9$ и 4,9 Гц); 3,7. 2д (1H, β -H_B, $J=13,9$ и 8,2 Гц); 4,43 2д (1H, α -H, $J=4,9$ и 8,9 Гц). $[\alpha]_{589}^{25} = +9,83^\circ$ ($c = 0,6$, 6 н HCl).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Fowden, P. Lea — Adv. Enzymol., 1979, v. 50, p. 117.
2. I. Wagner, N. Musso — Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1983, v. 22, p. 816.
3. H. Yoshioka, T. Aoki, H. Goko, K. Naha sa — Tetrah. Lett., 1971, p. 2043.
4. T. Takita, Y. Muraoka, T. Yoshioka, A. Fuji — J. Antibiot., 1972, v. 25, p. 775.
5. A. Spatola ed, B. Weinstein — Marcel Dekker in „Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins“, New York and Basel, 1983, v. 7, p. 267.
6. Yu. N. Belokon', A. S. Sazyran, S. M. Djamgaryan, V. I. Bakmutov, V. M. Belikov — Tetrah. Lett., 1988, v. 44, № 17, p. 5507.
7. H. Walter, L. Ramaley — Analyl. Chem., 1973, v. 45, № 1, p. 165.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ХИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ(4-*n*-ТОИЛОКСИ-2-
ХЛОРБУТЕН-2 ИЛИ АММОНИИ ХЛОРИДОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, Х. КАУАС, Дж. Д. ГРИГОРЯН, А. В. БАБАХАНИЯН
и Н. М. БЕПЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1992

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) общей формулы



являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами [1, 2]. Интересно было выявить закономерности эмульсионной полимеризации, проводимой в их присутствии. С этой целью нами изучена эмульсионная полимеризация (ЭП) стирола в водных растворах ЧАС с использованием маслорастворимого инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Полимеризацию исследовали dilatометрически по следующему рецепту, т. ч.: стирол—100; вода—200 ДАК—0,4. Концентрация ЧАС варьировалась в пределах 0,005–0,100 моль/м³. Способы синтеза ЧАС, очистки использованных субстратов и методика проведения экспериментов описаны в работах [1–3].

Исследования зависимости скорости ЭП стирола от алкильного радикала молекул ЧАС проводились при концентрации последних 0,05 моль/м³ и температуре 333 К. Кинетические кривые полимеризации приведены на рис. 1. По ним рассчитаны скорости (W) ЭП в стационарной области. Полученные значения показывают, что с ростом *n* W увеличивается (табл.). При этом увеличиваются и средние молекулярные массы (M) полнестирола (табл.).

Ввиду того, что ЧАС не реагируют с компонентами системы (показано, что скорость иницирования практически не зависит от концентрации ЧАС), установленная закономерность, по всей вероятности, обусловлена влиянием ЧАС на коллоидно-химические свойства системы. С ростом *n* понижается межфазное натяжение на границе раздела фаз водный раствор/стирол (табл.). Естественно, это приводит к облегчению диспергирования мономерной фазы и получению более мелких капель исходной эмульсии. Согласно работе [4], с увеличением степени дисперсности мономерной фазы скорость ЭП увеличивается. С дру-

гой стороны, с ростом и увеличивается коллоидная стабильность системы (табл.). Это, по-видимому, связано со структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев на капельках эмульсии и образовавшихся полимерно-мономерных частицах (ПМЧ). Усиление структурно-механической составляющей препятствует коалесценции и коагуляции как капелек, так и ПМЧ, вследствие чего с ростом и число ПМЧ увеличивается. Так как скорость ЭП прямо пропорциональна числу ПМЧ [4, 5], то понижение межфазного натяжения и увеличение стабильности системы с ростом и приводят к увеличению скорости ЭП.

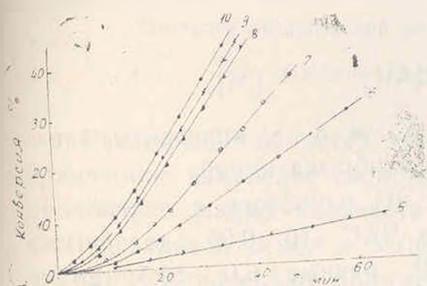


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП стирола в присутствии ЧАС. Номер кривых соответствует числам атомов углерода (n) в алкильном радикале молекул ЧАС.

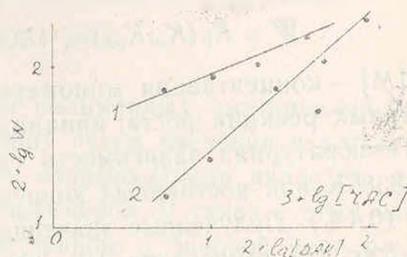


Рис. 2. Зависимость скорости ЭП стирола от начальной концентрации ДАК (1) и ЧАС-10 (2) в бинарной системе в координатах

Следует подчеркнуть, что при $n=5$ скорость ЭП примерно в 2 раза больше, чем скорость полимеризации стирола в массе, несмотря на сравнительную нестабильность исходной эмульсии (табл.).

Таблица

Межфазное натяжение на границе раздела физ. стирол-водный раствор ЧАС (σ), время полузапада исходной эмульсии (τ), значения скорости ЭП стирола (W) при 333 К и средние молекулярные массы (\bar{M}) полистирола в зависимости от длины алкильного радикала молекул ЧАС (n).
 $[CHAS] = 0,05$ кмоль/л³, соотношение физ. стирол-вода = 1:2

n	$\sigma \cdot 10^3$, н.м	τ	$W \cdot 10^2$, %/сек	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$
без ЧАС	25,3	10 сек	—	—
5	3,4	3 мин	0,2	—
6	2,6	140 мин	1,1	17,5
7	1,7	4 сут	1,7	20,0
8	1,3	5 сут	2,2	22,0
9	0,8	6 сут	2,5	23,0
10	0,6	9 сут	2,8	24,0

Влияние концентрации ЧАС на кинетику ЭП при 338. К изучалось только для образца с $n=10$ (ЧАС—10). Из рис. 2 следует, что с ростом

концентраций ЧАС—10 и ДАК W увеличивается. С ростом концентрации ЧАС—10, т. е. с увеличением скорости ЭП увеличивается также средняя молекулярная масса полистирола, составляя $21 \cdot 10^5$, $24 \cdot 10^5$ и $29 \cdot 10^5$ при концентрациях ЧАС—10 0,025; 0,05 и 0,1 моль/м³, соответственно.

Из зависимости $\lg W = f([ЧАС], [ДАК])$ (рис 2) определены порядки по инициатору и эмульгатору, которые оказались равными 0,46 и 1,0, соответственно. Эти результаты согласуются с общепринятыми представлениями [4, 5]. Макрокинетический закон ЭП можно выразить следующим уравнением:

$$W = K_p (K_{tr}/K_{td})^{0,46} [ЧАС]^{1,0} [ДАК]^{0,46} [M],$$

где $[M]$ — концентрация мономера, K_p , K_{tr} и K_{td} — константы элементарных реакций роста, иницирования и обрыва цепей.

Температурная зависимость скорости ЭП изучалась в интервале 313—338 К при постоянных концентрациях ЧАС—10 (0,05 моль/м³) и ДАК (0,4%). Полученные значения $W \cdot 10^3$, равные 6,0; 10,5; 28,0; 33,3%/сек для температур 313, 323, 333, 338 К, соответственно. Из зависимости W от T в аррениусовых координатах определена эффективная энергия активации ЭП стирола (68 ± 2 кДж/моль), которая значительно меньше соответствующего значения гомогенной полимеризации (101 кДж/моль).

Большая скорость полимеризации и стабильность эмульсии при использовании изученных ЧАС делают их перспективными в практическом плане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Р. С., Кауас Х., Бабахиян А. В., Бейлерян Н. М.—Межвуз. сб. «Химия и хим. технология», 1991, № 6, с. 127.
2. Арутюнян Р. С., Кауас Х., Бабахиян А. В., Бейлерян Н. М.—Межвуз. сб. «Химия и хим. технология», 1991, № 6, с. 149.
3. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д.—ВМС, 1974, т. 16Б, № 7, с. 540
4. Елисеева В. И.—Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980
5. Smith W. V., Ewart R. H.—J. Chem. Phys., 1918, v. 16 № 3, p. 592

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛАЗОЛАМИ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Э. В. ОВАКИМЯН, Г. В. АСРАТЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 III 1992

Расширение областей применения полимерных материалов и направленное изменение свойств последних путем введения в состав макромолекул малых количеств добавок-модификаторов является актуальной задачей химии и технологии полимеров. В связи с этим особое внимание привлекают полимеры, содержащие в боковой цепи различные гетероциклические группировки, которые могут придать полимерным материалам терлостойкость, окрашиваемость, комплексообразующую способность и другие, присущие гетероциклам, специфические свойства [1].

Высокая химическая стойкость ядер азолов, а также техническая доступность, в частности 3(5)-метилпиразола, убедили нас в целесообразности и перспективности синтеза новых сополимеров на основе винилацетата; полимеры последнего, как известно, наряду с высокой адгезией, бесцветностью, прозрачностью, светостойкостью и безвредностью, обладают плохой окрашиваемостью, низкими температурами размягчения и стеклования.

В настоящей работе изучена сополимеризация винилацетата (ВА) с 1-винил-3-метилпиразолом (В-3-МП) [2], 1-винил-5-метилпиразолом (В-5-МП) [2], 1-винил-1,2,4-триазолом (ВТриазол) [3] и 2-винилтетразолом (ВТетразол) [3] в присутствии динитрила азоизомаэляной кислоты (ДАК).

Исследование сополимеризации В-3-МП и В-5-МП с ВА выявило существенное влияние положения заместителя—метильной группы на реакционную способность винильной группы. В отличие от В-5-МП В-3-МП вступает в сополимеризацию с ВА с образованием белого порошкообразного сополимера, подтверждением которого является наличие звеньев обоих мономеров, о чем свидетельствуют данные ИК спектров (полосы поглощения пиразольного кольца 1530 см^{-1} и полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ в областях 1730 см^{-1}), а также данные хроматографического анализа пробы реакционной смеси. Согласно же данным ГЖХ, изомерный В-5-МП не вступает в сополимеризацию с винилацетатом и при этом полностью подавляет его гомополимеризацию. В этом отношении имеется некоторая аналогия с процессом радикальной сополимеризации стирола с ВА.

В ИК спектрах полученных сополимеров не сохраняются полосы поглощения 1640 и 968 см^{-1} , обусловленные валентными связями $\text{C}=\text{C}$ и внеплоскостными деформационными колебаниями $-\text{CH}_2$, следовательно, реакция исследуемых N-винилазолов с ВА проходит по винильной группе без разрыва азольного кольца.

Исследование зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси показало, что увеличение содержания винилазолов в мономерной смеси приводит к возрастанию общей скорости сополимеризации, что объясняется различной реакционной способностью азольных мономеров и образующихся из них радикалов.

Для определения относительных активностей мономеров при их сополимеризации с ВА в растворителях был использован способ определения состава сополимера с помощью ГЖХ согласно методике, приведенной в работе [4].

Константы сополимеризации рассчитаны с помощью дифференциального уравнения Майо-Льюиса с использованием графического метода «пересечения» прямых [5]. Полученные значения констант относительных активностей винилацетата и исследуемых винилазолов показывают, что в данных парах исследуемых сомономеров ВА проявляет меньшую активность.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси представлена в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость состава образующегося сополимера ВА (M_1) с азольными мономерами (M_2) от состава мономерной смеси

Молярная доля M_1 в смеси и мономеров	Молярная доля M_2 в сополимере		
	ВА—В-3—МII	ВА—ВТриазол	ВА—ВТетразол
0,1	0,52	0,22	0,15
0,2	0,63	0,45	0,30
0,3	0,76	0,65	0,50
0,4	0,85	0,78	0,55
0,5	0,98	0,80	0,67
0,6		0,87	0,68
0,7		0,90	0,78
0,8		0,95	0,82

По значениям r_1 и r_2 и $Q_1=0,026$, $e=-0,22$ [6] для винилацетата методом, описанным в [7], вычисляли факторы активности для соответствующих N-винилазолов (табл. 2).

Полученное значение Q_2 для N-винилазолов свидетельствует об увеличении эффекта сопряжения в молекуле N-винилазолов по сравнению с винилацетатом. Величина параметра e указывает на электродонорные свойства азольного заместителя при двойной связи. Как видно

Из данных табл. 3, характеристическая вязкость и, следовательно, молекулярные массы сополимеров увеличиваются с увеличением содержания в исходной смеси винилазолов; возрастают также температуры размягчения сополимеров.

Таблица 2
Сравнение значений активностей мономеров

Сополимеры	r_1	r_2	Q_2	e_2	$r_1 r_2$
ВА—В-3—МП	0,115	7,6	0,239	-0,57	0,87
ВА--ВТриазол	0,3	2,5	0,09	-0,7	0,75

Таблица 3
Свойства сополимеров ВА—В-5—МП, ВА—ВТриазола и ВА—ВТетразола, полученных в различных условиях

Соотношение ВА:В-3—МП в и х. смеси, мол. %	Условия сополимеризации	Концентрация Д.К. ма с. %	$[\eta]$ в бензоле, дл г	Т. р. зм. °С
80:20	в бензол *	0,3	0,53	125—135
80:20	в блок:	0,1	1,30	260—280
60:40	в бензоле*	0,3	1,89	175—185
60:40	в блоке	0,1	1,45	320—330
50:50	в бензоле*	0,3	1,01	220—235
ВА—ВТриазол				
90:10	в ДМФА	0,5	0,20**	135—150
70:30	15 масс. %-ный р-р сополимеров	0,5	0,36	210—220
50:50		0,5	0,40	210—230
30:70		0,5	0,42	240—255
10:90		0,5	0,51	245—265
ВА—ВТетразол				
90:10	в N-метилпирролидоне	0,5	0,065	80—110
70:30	15 масс. %-ный р-р сомономеров	0,5	0,17	120—145
50:50		0,5	0,23	180—210
30:70		0,5	0,29	210—220
10:90		0,5	0,38	215—240

* Концентрация смеси мономеров 30 масс. %

** N-метилпирролидон.

Для определения термостойкости полученных сополимеров проводили термогравиметрическое исследование, результаты которого показали, что введение в цепь поливинилацетата поливинилазольных звеньев

ннев позволяет повысить термостойкость поливинилацетата (потеря масс сополимеров при 250–300° составляет 8–10%).

Таблица 4

Условия сополимеризации ВА с азотсодержащими мономерами

Сополимер	Растворитель	Осадитель	Конц. со- мономеров, масс. % _а	Конц. ДАК, масс. % _б	Темпера- тура сопо- лимер., °С
В-3—МП	толуол	петр эфир	30	0,3	70
В-5—МП	толуол	петр эфир	33	0,3	70
ВТриазол	N-метилпирролидон	бутанол	15	0,5	70
ВТетразол	то же	вода	15	0,5	60

Таким образом, подбирая условия сополимеризации, соотношение и состав исходных мономеров, можно получить ценные материалы, содержащие винилацетатные и винилазольные группировки с различными физико-химическими и другими техническими свойствами.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре «UR-20» (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе «ЛХМ 8МД», колонка 1,5 м·3 мм, заполненная инертном AW-NMD (0,20–0,25 мм), пропитанным 10% карбоваксом 20М. Скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин. Вискозиметрические исследования для сополимеров проводили в толуоле, бензоле и N-метилпирролидоне в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 20±0,1° С. ТГА сополимеров на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости нагрева 5°С/мин в интервале 20–500° с навеской сополимерных образцов около 50 мг.

Для сополимеризации с ВА были использованы перегранные в вакууме мономеры со следующими константами: В-3МП— n_D^{20} 1,5100; т. кип., $S_{/мм}$: 155,680; В5МП— n_D^{20} 1,5200, т. кип., $S_{/мм}$: 158,680; ВТриазол— n_D^{20} 1,5100, т. кип., $S_{/мм}$: 58,10; ВТетразол— n_D^{20} 1,4840, т. кип., $S_{/мм}$ 63–65,160. ВА очищался повторной перегонкой с дефлегматором (80 см)— n_D^{20} 1,3358, т. кип., $S_{/мм}$: 76,680.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах после дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием под вакуумом 100 мм рт. ст., точность термостатирования ±0,1° (табл. 4). Сополимеры выделяли 2-кратным осаждением осадителями, отфильтровывали и сушили при температуре не выше 40° под вакуумом.

ЛИТЕРАТУРА

- Харатян В. Г., Мацлян Н. Ш., Асатрян Р. С., Киноян Ф. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацолян С. Г.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 5, с. 321.

2. Агтарян О. С., Элизаян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 414.
3. Агтарян О. С., Асратян Г. В., Элизаян Г. А., Дарбинян Э. Г., Мацолян С. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 630.
4. Микарян К. А., Воробей Л. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е.—ВМС, 1968, Б10, с. 757.
5. Maun F., Hewus F.—J. Am. Chem. Soc., 1914, № 66, p. 1574.
6. Багдшарьян Х. С.—Теория радикальной полимеризации, М., 1966, с. 255
7. Allrey T., Price C.—J. Polym. Sci., 1947 № 2, p. 101.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 165—169 (1996 г.)

УДК 541.2.138.547

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА.

С. А. САРГИСЯН, К. С. МАРГАРЯН, А. Г. СМБАТЯН и С. Г. МАЦОЯН

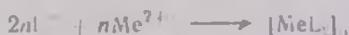
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Получено 5 XII 1995

Полиазотистые гетероциклические лиганды привлекают внимание исследователей в связи с тем, что при взаимодействии с солями металлов они образуют полиядерные комплексные соединения, т. е. полимерные хелаты, обладающие каталитическими, магнитными и другими ценными свойствами. Однако синтез таких соединений обычными химическими методами связан с некоторыми трудностями [1]. В этом отношении электрохимический метод синтеза может оказаться весьма перспективным при получении таких соединений [1, 2].

Нами электрохимическим методом были синтезированы и исследованы полимерные хелаты ряда металлов тетразола в водной среде.

Электросинтез полихелатов (ПХ) осуществляли как в бездиафрагменных, так и в электролизерах с катионообменными диафрагмами. Во всех случаях как в водных, так и в абсолютных органических растворителях (ацетонитрил, диметилформамид, этанол, метанол), в отличие от диазолов и триазолов [3, 4], комплексообразование тетразола происходит в анодном пространстве. Поскольку тетразол (ТЕ) обладает выраженным кислотным свойством (для ТЕ $K_a = 1,28 \cdot 10^{-5}$ [5]), то механизм образования ПХ, особенно в водных растворах, можно представить следующей схемой:



Результаты элементного анализа полученных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы депротониро-

ванного тетразола и разное количество связанной (причем чрезвычайно трудно удаляемой) воды. Полученные соединения, представляют собой окрашенные неплавкие порошки, не растворимые в воде и других органических растворителях, что не позволило определить их молекулярные массы и значения n (табл. 1).

Состав и строение ПХ подтверждены данными ИК спектроскопии, результатами элементного и термogrавиметрического (ТГА) анализов.

При рассмотрении ИК спектров в области $600-800 \text{ см}^{-1}$, где проявляются торсионные колебания кольца [6], видно, что в спектрах ПХ металлов в этой области, как и у лиганда, присутствует по одной полосе: 670 (TE) , 705 (Fe) , 690 (Co) , 705 (Ni) , 700 (Mn) , $680 \text{ (Cu)} \text{ см}^{-1}$. Согласно спектру, в этой области можно судить о координации лиганда [6].

В отличие от спектра исходного ТЕ, в ИК спектрах ПХ полностью отсутствуют полосы поглощения валентных (3710 см^{-1}) и деформационных (1570 см^{-1}) [7] колебаний N—H связи и появляются новые полосы поглощения в низкочастотной ($200-350 \text{ см}^{-1}$) области, которые, по [8], характерны для связи $\nu_{\text{Me-N}}$.

Таким образом, Me—N ковалентная σ связь образуется за счет азота иминой группы тетразольного кольца, а координационная связь—в результате донорно-акцепторного взаимодействия «пиридиновых» атомов азота, скорее всего, соседних с иминым атомом азота. Такая координационно-ненасыщенная молекула, имеющая открытый донорный пиридиновый атом азота и акцепторный атом металла, способна к автополимеризации [9] и к образованию олигомерных или полимерных структур.

Сравнение спектров ПХ со спектром ТЕ показывает, что при комплексобразовании число полос существенно уменьшается, особенно в области $2200-2800 \text{ см}^{-1}$. Упрощение спектров ПХ в области поглощения лиганда, по сравнению со спектрами свободного ТЕ, свидетельствует о том, что полностью разрываются межмолекулярные водородные связи. Более детальное обсуждение спектров ПХ в высокочастотной области $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ затруднительно из-за присутствия в них связанной воды, деформационная полоса поглощения которого находится в области $1630-1660 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что во всех ПХ полосы поглощения тетразольного кольца (1080 , 1270 , 1450 см^{-1}) претерпевают сдвиг на $5-20 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область по сравнению с мономером.

ИК спектроскопическое исследование полихелатов показывает, что они представляют собой тип хелатов, сочетающих ковалентные связи с донорно-акцепторными.

Полученные ПХ термостойки (табл. 1), плавятся с разложением, что, по-видимому, связано с их полимерным строением. При нагревании до $130-150^\circ$ они изменяют окраску, но при охлаждении восстанавливают ее.

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства полихелатов на основе тетразола

№	Элементарное звено полихелата	Цвет полихелата	Нач. тем- пература разложе- ния, С	Количество связанной воды		Выход по азоту	Элементный анализ			
				вычислено по фор- муле, %	найдено по ТГ, %		найдено, %		вычислено, %	
							С	Н	N	Me
I	$(\text{CHN}_4)_2\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	светло-коричневый	230	21,78	23,3	90,5	9,62	3,93	44,50	23,00
							9,68	3,22	45,16	22,58
II	$(\text{CHN}_4)_2\text{Co} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	темно-красный	260	21,5	20,17	68,0	9,95	3,61	45,83	22,80
							9,56	3,18	44,63	23,40
III	$(\text{CHN}_4)_2\text{Ni} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	сиреневый	290	15,5	17,8	79,4	10,39	3,14	47,80	25,40
							10,30	3,43	48,13	25,24
IV	$(\text{CHN}_4)_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	коричневый	315	15,3	14,7	87,0	10,19	2,45	48,37	23,25
							10,47	2,67	48,83	23,98
V	$(\text{CHN}_4)_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	синий	290	8,2	9,1	45,6	10,93	1,82	51,02	28,93
							10,20	2,30	49,78	27,98

Для оценки термостабильности и возможных схем распада было проведено термическое исследование синтезированных ПХ в условиях динамического и изотермического нагревания. По ТГА, термораспад ПХ имеет четко выраженный стадийный характер. Первая стадия в температурной области 45—230° и сопровождается эндо-эффектом, а вторая—в 230—500°.

Началу интенсивной потери массы ПХ предшествует область потери массы (9—23%), которая по расчетным данным соответствует удалению связанной воды II на самом деле, при изотермическом нагревании ПХ в температурной области 150—210° и последующим анализом установлено, что единственным выделяющимся продуктом при этом является вода.

Дальнейшее изотермическое нагревание, в отличие от [2], не привело к выделению чистого исходного тетразола.

Исследованы электрофизические характеристики синтезированных полихелатов. Удельная объемная электропроводность (σ) ПХ составляет $2,03 \cdot 10^{-13}$ — $7,5 \cdot 10^{-14}$ ом⁻¹см⁻¹, что характерно для диэлектриков.

Синтезированные ПХ при высоких температурах (180—210°) легко отверждают эпоксидные смолы (ЭД-20). Значения прочности C_m-3 клеевых соединений при сдвиге ($\sigma_{сд}$) при склеивании стальных пластинок (C_m-3), свидетельствуют о целесообразности применения таких координационных полимеров в качестве отвердителей эпоксиполимеров в сравнении с малеиновым ангидридом (МА), (табл. 2).

Таблица 2

Прочности клеевых соединений Ст-3 на основе композиций ЭД-20, ПХ=100:5, режим отверждения 4 ч при 210°

Отвердитель	I	II	III	IV	V	МА
$\sigma_{сд}$, МПа	18,9	21,2	7,3	14,2	12,4	14,6

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты на приборе «UR-20» и «Spectrd UV-VIS» в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ТГА соединений проводили на воздухе на дериватографе фирмы «МОМ» Венгрия системы Паулик-Паулик-Эрдей. Навеска образцов составляла 50—100 мг, скорость повышения температуры 5°/мин.

Изотермическое нагревание образцов проводили в откакумированных (10^{-2} Торр) и запаянных стеклянных ампулах в течение 1 ч. Ампулы с образцами помещали в печь, нагретую до необходимой температуры, которая поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$. После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и анализировали. Удельную электропроводность запрессованных под давлением

14—15 МПа образцов ПХ определяли при помощи омметра «Щ-34» с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки. Исходные клеевые композиции готовили путем тщательного перемешивания при комнатной температуре навесок мелкоизмельченных отвердителей с эпоксидной смолой. В качестве последнего использовали эпоксидную смолу ЭД-20, а в качестве подложки — пластины из Ст.—3.

Поли[бис-(тетразолато)желези(II)тригидрат]. Электролизу подвергали раствор, содержащий 1,4 г (0,02 моля) тетразола и 0,3 г (0,005 моля) NaCl в 50 мл дистиллированной воды на электродах, изготовленных из железа, с рабочей поверхностью 5 см², при плотности анодного тока 20 мА/см² и при перемешивании раствора электролита в течение 1,5 г. В ходе процесса наблюдается выпадение полихелата, сначала в растворе розового цвета, который в течение процесса фильтрования меняется до светло-коричневого. После фильтрования ПХ сушили до постоянной массы. Получено 2,23 г продукта (выход 90,5%).

В аналогичных условиях получены остальные полихелаты металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богданов Н. Н.—Усп. хим., 1973, т. 42, № 2, с. 177.
2. Маргарян К. С., Саргсян С. А., Гавалян В. Б., Асратян Г. В., Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 635.
3. Аракелян Н. М., Папян С. А., Исабекян С. Е., Дарбинян Э. Г.—Электрохимия, 1983, т. 19, № 7, с. 940.
4. Маргарян К. С., Саргсян С. А., Аракелян Н. М., Васильев Ю. Б.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 439.
5. Benson F. R. — Chem. Rev., 1947, v. 41, p. 1.
6. Haasnoot J. G., Ger Vos, Groeneveld W. L. — Naturforsch, 1977, B32b, № 11, p. 1421.
7. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещигин Л. И., Гиреев Г. А.—ВМС, 1986, т. 28А, № 4, с. 765.
8. Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г.—ЖНХ, 1985, т. 30, № 6, с. 1473.
9. Богданов Н. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Григорьев В. П.—ЖОХ, 1976, т. 46, № 3, с. 675.

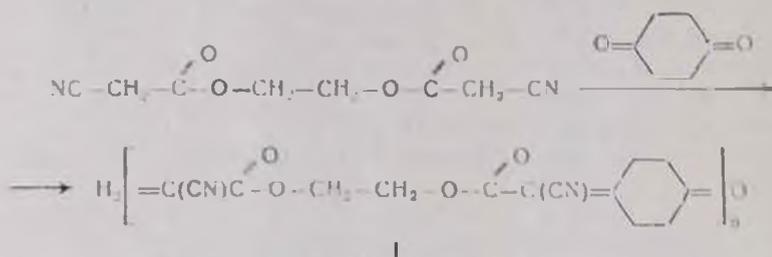
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

А. А. ДУРДАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Н. А. ДУРДАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

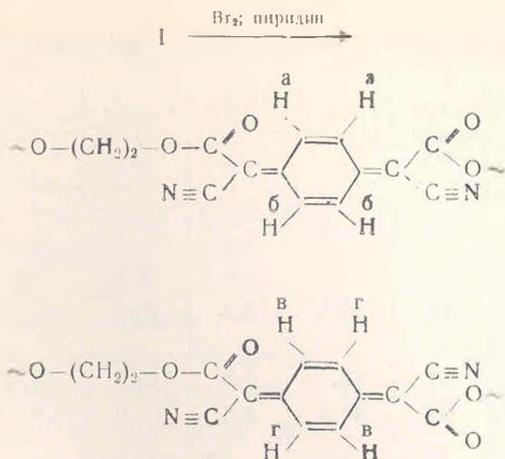
Поступило 10 XII 1994

Ранее нами были разработаны способы получения электроакцепторных полимеров поликонденсацией 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинона с бисанионами и электронодонорных полимеров из эпоксида полихлоропрена и аминов [1]. Были получены высокомолекулярные соединения поликонденсацией карбонилсодержащих мономеров с соединениями, содержащими подвижный атом водорода [2-4]. Исходя из интересных электрических и химических свойств низкомолекулярных 7,7,8,8-тетразамещенных хинодиметанов [5] в продолжение исследований по электроактивным полимерам нами разрабатываются способы получения полимеров, содержащих в основной цепи хинодиметановые группы поликонденсацией 1,4-циклогексадиона с дифункциональными соединениями, имеющими активные метиленовые группы. В данной работе исследована реакция 1,4-циклогектадиона с 1,2-дипинацетоксипропаном в присутствии пиридина.



Образование полимера I установлено на основании данных ИК-спектроскопии. В спектре имеются поглощения при 2250-2270 (ср.) ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1740-1746 (с.), ($-\text{C}=\text{O}$), 1675 (ср.) ($\text{C}=\text{C}$), 1249-1280 (ср.) ($=\text{C}-\text{O}-$), 2900 (сл.), 2948-2965 (с.) и 1450-1460 (ср.) ($-\text{CH}_2-$) см⁻¹. С увеличением продолжительности реакции молекулярная масса полученного полимера увеличивается (характеристическая вязкость при 25° в ДМФА равна 0,037 и 0,11 дл/г, см. экспер. часть).

Для получения полимера с хиноидными единицами было проведено дегидрирование полученного полимера в ацетонитриле аналогично дегидрированию 1,4-циклогексадинилден-бис-малонитрила [6]:



Образование хинодиметановых структур подтверждается спектроскопическими данными: в ИК спектре появляется новое поглощение хиноидной структуры при $1600-1630 \text{ см}^{-1}$. В ПМР спектре в дейтерированном ацетонитриле имеется четыре дублета при 8,7; 8,00 м. д., $J_{\text{AB}} = 6 \text{ Гц}$; 8,48; 7,96 м. д., $J_{\text{BG}} = 7 \text{ Гц}$. Эти сдвиги соответствуют а, б, в и г хиноидным протонам, соответственно. Интересно отметить, что в ДМФА и, в особенности, в ДМСО спин-спиновое взаимодействие не проявляется и спектры характеризуются тремя сигналами при 7,32; 7,82 и 8,38 в ДМФА и при 6,66; 7,20 и 7,62 м. д. в ДМСО.

Характеристическая вязкость полученного полимера $0,05 \text{ дл/г}$ в ДМА при 25° , удельное объемное сопротивление при $25^\circ - 4,5 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, энергия активации электропроводности $0,45 \text{ эВ}$. Энергия активации электропроводности рассчитана по формуле $\rho = \rho_0 \frac{\Delta E}{2kT}$. Известно, что алифатические нитрилы полимеризуются под действием кислот Льюиса и оснований, при этом полимеризация происходит за счет нитрильных групп и присоединения с участием α -водорода к нитрильной группе [7-10].

С целью получения высокомолекулярных соединений, содержащих электронодонорные ($-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}-\text{NH}_2$) и электроноакцепторные ($-\text{C}\equiv\text{N}$), группы, исследована полимеризация γ,γ -дицианпимелонитрила под действием хлорида цинка, тетрахлорида олова, трихлорида железа и дихлорида меди при $160-178^\circ$. Получаются нерастворимые, неплавкие, коричнево-черные полимеры. Из трех катализаторов (ZnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2) самым активным является хлорид цинка. Из тетрахлорида олова и пентахлорида сурьмы более активен последний (табл.). Полимеры содержат неспаренные электроны $g = 2,00169$, удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_{\text{вд.}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, энергия активации электропроводности равна $1,97 \text{ эВ}$ (катализатор ZnCl_2).

Плав полимеризация 1,2-дицианацетоксидов при 160°, продолжительность реакции 12 ч

Катализатор		% пр. враще- ния	Найд. нэ. %			Вычислено. %		
Формула	количе- ство, мол. %		С	Н	N	С	Н	N
FeCl ₂	10	80	51,9	6,6	24,5	53,4	4,9	
ZnCl ₂	10	160	53,0	5,8	30,4	56,8	4,4	30,0
CuCl ₂	10	43	50,2	3,7	23,5	51,1	3,7	26,3
ZrCl ₄	10 ¹	95						
SnCl ₄	5	60	52,2	4,9	25,1	53,2	3,9	27,6
SbCl ₅	5	90	49,8	3,8	23,8	50,7	4,2	26,1

а) Температура реакции 178°, продолжительность реакции 8 ч.

Экспериментальная часть

1,2-Ди(цианацетокси)этан получен из этиленгликоля и этилового эфира циануксусной кислоты, использована фракция, кипящая при $T_{кип.г} = 190-192^\circ$ (0,4 кПа [11]).

1,4-Циклогексадион, получен из диэтилового эфира янтарной кислоты [12].

γ -Г-Дицианпимелонитрил получен по [13], перекристаллизован из ацетона, высушен над P₂O₅ в вакуум-эксикаторе, $T_{пл.} = 88-89^\circ$.

Катализаторы очищены следующим образом: тетрагидрид олова и пентагидрид сурьмы кипятили в течение часа с P₂O₅ и перегоняли в вакууме в маленькие ампулы для дозирования [14], безводный хлорид цинка марки «ч.д.а.» использовали после плавления. Трихлорид железа получали из железа и хлора [15]. Дихлорид меди марки «ч.д.а.» высушивали по процессу [16], с использованием абсолютного этанола.

Поли(1,8-дициан-2,7-диоксо-3,6-диоксо-1,8-октандицилиден-1,4-циклогександицилиден). а) Смесь 3,2 г (0,016 моля) 1,2-ди(цианацетокси)этана, 1,32 г (0,016 моля) 1,4-циклогексадиона, 0,16 г пиридина и 15 мл абс. этанола кипятили с обратным холодильником 23,5 ч. После удаления спирта под вакуумом реакционную смесь нагревали на масляной бане при 120° под давлением 2 кПа 5 ч. Содержимое колбы растворяли в кипящем ДМФА и осаждали полимер смесью гексана с эфиром. Выход 4,3 г (100%). Найдено, %: С 61,7; Н 4,6; N 10,2. С₁₁H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 61,8; Н 4,4; N 10,3. $[\eta] = 0,11$ дл г в ДМФА при 25°.

б) Реакцию проводили со смесью: 0,0024 моля 1,2-ди(цианацетокси)этана, 0,267 г (0,0024 моля) 1,4-циклогексадиона, 0,025 г пиридина и 25 мл спирта аналогично предыдущему опыту с той разницей, что кипятили с обратным холодильником 20 ч, а под вакуумом 2 ч. Выход 0,58 г (90%). Найдено, %: С 61,6; Н 4,5; N 10,1. $[\eta] = 0,037$ дл г в ДМФА при 25°.

Полученные полимеры не растворяются в хлороформе, этилацетате, ацетонитриле.

Поли(1,8-дициан-2,7-диоксо-3,6-диоксооктин-1,8-дилиден-2,5-циклогексадион-1,4-дилиден). К смеси 4 мл ацетонитрила и 0,32 г (1,2 моля) полимера I прибавляли 0,4 г (2,5 моля) брома и, перемешивая, охлаждали до 0—10°. Затем, продолжая перемешивание, прибавляли смесь 0,65 мл ацетонитрила и 0,4 мл пиридина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 10°. Смесь держали 30 мин в ледяной воде. Затем в течение часа температуру поднимали до 20°, добавляя к содержимому колбы холодную воду; раствор докантировали, а осадок промыли холодной водой. Полимер пересаждали дважды из ацетонитрильного раствора водой, сушили при 50—70°/2 кПа. Выход 0,21 г (66%). Найдено, %: С 62,4; Н 3,5; N 10,3. $C_{14}H_8N_2O_4$. Вычислено, %: С 62,7; Н 3,0; N 10,4. $[\eta] = 0,051$ дл г в ДМФА при 25°.

Поли- γ , γ -дицианпимелонитрил. Смесь γ , γ -дицианпимелонитрила и катализатора в атмосфере азота нагревали при 160° 12 ч, полученную твердую массу измельчили и промыли эфиром.

ИК спектры снимали на приборе «UR—20», ПМР спектры—на приборе „Tesla BS-490“. Электропроводность измеряли на приборе «Тераомметр Е6—137».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Дургеирян Н. А., Шагинян К. С. ВМС. 1990, т. А32, № 7, с. 1425.
2. Кuhn H. — *Angew. Chem.*, 1959, v. 71, № 3, p. 93.
3. Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Папилов И. М., Курокина Г. И.—ДАН СССР, 1962, т. 40, № 1, с. 123.
4. Кудринцев Г. А., Васильева-Соколова Е. А., Мизель И. С.—ВМС, 1963, т. № 1, с. 169.
5. Хидекель М. А., Жилева Е. И.—ЖВХО, 1978, т. 23, № 5, с. 566.
6. Asker D. S., Hertler W. R. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 84, № 17, p. 3370.
7. Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Зезин А. П.—ДАН СССР, 1961, т. 139, № 1, с. 396.
8. Oikawa E., Mori K., Saito C. — *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1966, v. 39, p. 1182.
9. Зильберман Е. И., Геллер К. Л., Сергеева М. Е.—ВМС, 1963, т. В10, № 1, с. 44.
10. Дургарян А. А., Бегинян Р. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 2, с. 102.
11. Beilslein, Bd. 2 E-3, s. 1632.
12. *Organic Syntheses*—John Wiley and Sons inc., N. Y., London, Sydney, 1965, v. 45, p. 26.
13. Adamcik T. A., Miklaschewicz E. F. — *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, № 2, p. 336.
14. Overberger G., Arond L. H., Taylor I. T. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 73, p. 1959.
15. Карякин О. В., Ангелов И. И.—Чистые химические вещества. 1974, М., Химия, с. 108, 241.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛ- БРОМИДА И ПРОПАРГИЛАЦЕТАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛИБДЕНИЛАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА.

Н. А. ДУРГАРЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

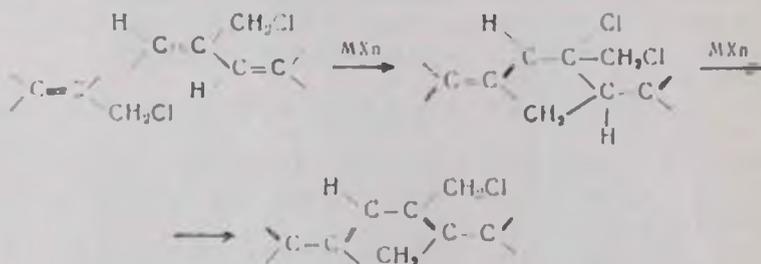
Поступило 3 IX 1995

При исследовании полимеризации пропаргилового спирта в присутствии ацетилацетонатов различных металлов наибольшая активность была обнаружена в случае ацетилацетоната молибдена (ААМ) [1].

В настоящей работе исследованы полимеризация и сополимеризация пропаргилбромидов (ПБ) и пропаргилацетата (ПА) над этим катализатором. Полимеризации ПБ посвящен ряд работ [2-14]. Установлено, что в присутствии хлоридов переходных металлов и EtAlCl_2 образуются полимеры с пропаргилбромидными единицами [3]. В отличие от этого в результате полимеризации ПБ над PdCl_2 [2-4], MoCl_5 [5, 6] и $\text{W}(\text{CO})_6$ [7] были выделены только нерастворимые полимеры с более низким содержанием брома, чем в предыдущем случае. По данным работ [8-10], в присутствии $\text{NiHal}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ и $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, соответственно, ПБ полимеризуется с низким процентом превращения, образуя полимеры с низкими молекулярными массами.

Исследована также полимеризация ПБ в плазме [11], его термическая полимеризация [12] и полимеризация под действием УФ излучения [13].

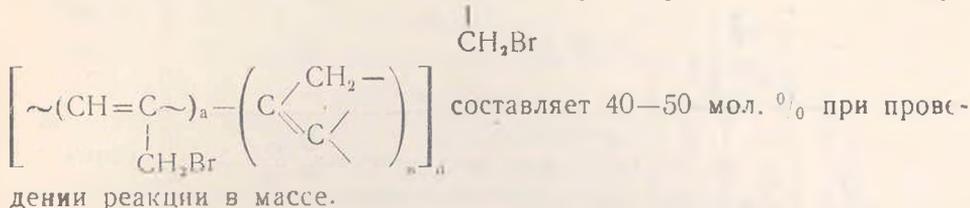
Канзлер и Персес [14] на основании данных ПМР и ЯМР C^{13} пришли к выводу о том, что полимеризация пропаргилхлорида сопровождается циклизацией по схеме:



При изучении полимеризации ПБ под действием ААМ впервые нами было замечено экзотермическое выделение бромистого водорода.

начинающееся при проведении реакции при 55° через 3—6 ч, а при комнатной температуре—через 126 ч, от начала проведения реакции. При остановке реакции до начала экзотермического процесса были получены почти исключительно растворимые полимеры (табл. 1).

По расчетам на основании данных элементного анализа, где содержание углерода больше, а брома меньше, чем в полипропаргилбромиде, количество единиц $\sim\text{CH}=\text{C}\sim$ в нерастворимой части полимера



При проведении реакции в хлороформе определено и количество выделившегося бромистого водорода. Согласно элементному анализу, пропаргилбромидные единицы в полимере составляют 28 мол.%, согласно количеству выделившегося бромистого водорода—26 мол.%

Таким образом, нами впервые экспериментально установлено, что при полимеризации ПБ происходит выделение HBr и что эта реакция сильно экзотермична.

Как показывают термогравиметрические исследования полимера, при 250—350° протекает экзотермический процесс с уменьшением веса. Наличие в ИК спектре полимера интенсивных поглощений при 1360—1370 см^{-1} свидетельствует в пользу образования циклопентадиеновых колец. Рассмотрение возможных структур пропаргилбромидных единиц показывает, что цис-трансoidные и транс-цисoidные структуры мало отличаются друг от друга по стабильности, они при полном сопряжении идентичны. От них отличаются транс-трансoidные и цис-цисoidные структуры. Цепь, состоящая только из цис-цисoidных структур, очень нестабильна, но они могут чередоваться с транс-цисoidными и цис-трансoidными или транс-трансoidными структурами. Вследствие взаимного отталкивания бромметильных групп в транс-трансoidных, бромметильных групп и водородов в цис-трансoidных и транс-цисoidных структурах, в основной макроцепи возникают напряжения, являющиеся, по-видимому, причиной экзотермичности отщепления HBr с образованием пентадиенового цикла. В результате образования цикла энергия системы уменьшается. Сильное отталкивание цис-трансoidных и транс-цисoidных структур при компланарности двойных связей (83,6—125,4 кДж/моль) показана для 2,2'-дибром-4,4'-дикарбоксибифенила [15]. Исследована также сополимеризация эквимольной смеси ПБ с ПА. Как показывают экспериментальные данные, в этом случае также имеет место отщепление бромистого водорода. Исходя из соотношения нерастворимого и растворимого полимеров (7,5:1) и из приведенных в экспериментальной части данных анализа и количества выделившегося HBr, можно заключить, что в сополимере ПА составляет 32 мол.%. По количеству брома в сополимере и количественному определению

Таблица

Полимеризация ПБ в присутствии ацетиацетоната молибдена в массе при 55°

Количество ПБ, г, моль	Время начала экзотермического выделения, ч	Продолжительность реакции, ч	Выход, г (%о)		Анализ, %о						Средняя мол. % ПБ единиц в полимере	Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
			растворимый	нерастворимый	растворимая часть			нерастворимая часть				
					С	Н	Вг	С	Н	Вг		
2,4 (0,02)	18	18	0,34 (14)	0,58 (41,1)	27,2	4,7		46,8	4,2	36,8	40	0,1 · 10 ⁻⁸
2,4 (0,02) ^{а)}	186	200	0,10 (4,2)	0,60 (41,3)	30,3	5,0		48,3			44	2,6 · 10 ⁻⁸
2,4 (0,02)	6,3	19	0,65 (28,5)	0,50 (21,8)	26,2	5,6	68,0	42,6	3,4	52,9	55	
4,8 (0,04) ^{б)}	6,0	19	1,28 (29,0)	1,0 (29,0)	25,5	5,6	66,8	42,7	3,4	52,9	55	0,1 · 10 ⁻⁸
1,19 (0,01)	5,4	18	0,20 (17,0)	0,3 (35,0)	29,6	3,0	58,4	41,6	4,1	38,4	37	
2,73 (0,025)	—	5,3	0,63 (23,2)	0,183								
2,3 (0,02) ^{в)}	—	38,3	—	—								
1,6 (0,01) ^{г)}	—	39,5	—	0,1								
1,45 (0,012) ^{д)}	—	33,5	0	0								
1,72 (0,015)	7,5	18	0,05	0,35			53,9	53,6	5,0	31,06	28	
1,2 (0,01) ^{е)}	—	18	0,6	—	61,52	5,8		56,5	5,6	31,8		
1,2 (0,01) ^{ж)}	—	18	0,8 (50)	0	61,52	6,08*						

а) температура реакции 25°; б) температура реакции 65°; в) растворитель — бензол, 10 мл; г) растворитель — CHCl₃, 5 мл; д) растворитель — ДМФА, 2 мл; е) растворитель — CHCl₃, 2 мл; ж) и ном. р — пропаргиланетат.

* [η] = 0,4, растворитель — ДМФА, 25°.

НВг рассчитано, что в сополимере содержится 33 мол. % единиц $(-\text{CH}=\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{C}}-)$ и 67 мол. % единиц $(-\text{C}=\underset{\text{CH}_2-}{\text{C}}-)$. Следовательно,

молярная доля ПА равна 0,32, $(-\text{CH}=\text{CH}_2\text{Br}-)$ 0,22 и $(-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2-)$ 0,46. По этим данным определено среднее содержание углерода в сополимере 58%, экспериментально среднее значение С равно 58,8%.

Принимая, что в данном случае $r_1=1/r_2$, рассчитано приблизительное значение константы сополимеризации $r_1=2,5$ (мономер M_1 ПБ), следовательно, ПБ активнее ПА. Методом ГЖХ определены отношения концентраций мономеров в течение реакции, откуда видно, что ПБ расходуется быстрее, т. е. активнее ПА (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость соотношений площадей хроматографических пиков ПБ и ПА (S_1/S_2) от времени в процессе сополимеризации. 15% Artezon на хроматоне NAW, газ-носитель He, $T_{\text{кол}} = 80^\circ$, $T_{\text{исп}} = T_{\text{дет}} = 120^\circ$

Продолжительность реакции, ч	S_1/S_2
0	3,1; 3,2
120	2,6
180	2,6; 2,7
250	2,4
360	2,1; 2,4
450	2,1
540	1,7
7,0	1,4
800	1,3

Установлено, что ПА полимеризуется под действием ААМ без отношения ацетатных групп (табл. 1). Как показывают термогравиметрические данные, при 200—400° происходит экзотермический процесс с уменьшением веса, вероятно, с отщеплением уксусной кислоты.

Экспериментальная часть

ПБ [16], ПА [17] и ААМ [18] получали по известным методикам. Растворители использовали после соответственной очистки и перегонки.

Полимеризация ПБ. Смесь мономера, 4,3 мол. % катализатора и определенного количества растворителя (или без него) нагревали в ат-

мешере аргона, при температуре 55° в колбе, присоединенной через холодильник и трубку с силикагелем к сосуду Тищенко с 0,5 н раствором КОН. После завершения реакции продукт растворяли в ДМФА. Растворимую часть полимера отделяли от нерастворимой фильтрованием. Осаждение в фильтрате проводили эфиром. Нерастворимый полимер промывали эфиром. Полимеры сушили при 94° 2 Торр до постоянного веса. После завершения реакции раствор КОН оттитровывали раствором 0,5 н азотной кислоты.

Полимеризацию ПА проводили при 94° аналогично полимеризации ПБ.

Сополимеризация ПБ и ПА. Сополимеризацию 1,45 г (0,012 моля) ПБ и 1,8 г (0,012 моля) ПА в присутствии 0,359 г (0,0011 моля) ААМ при 55°, продолжительности реакции 33,5 ч, проводили аналогично полимеризации ПБ. В течение реакции выделилось $4,5 \cdot 10^{-3}$ моля НВг. В результате реакции получено 0,75 г нерастворимого и 0,1 г растворимого полимеров, имеющих следующие составы, соответственно (%): С 61,4; Н 5,5; Вг 18,7; от 3,74 мг полимера остается 0,22 мг MoO_3 , (%): С 40,4; Н 4,2; Вг 44,9; от 4,96 мг полимера остается 0,43 мг MoO_3 .

ИК спектры снимали на спектрофотометре „Specord 75 IR“. Использовали ГЖХ хроматограф «ТХМ—80».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дургарян Н. А., Варян Е. В., Тулукин Р. К., Иноземли М. Г., Мацков С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 587.
2. Аюлян Л. А., Григорян С. Г., Жамкоян Г. А., Мацков С. Г. — ВМС, 1975, т. А 17, № 11, с. 2517.
3. Lee Won Chul, Solen Jin Eon, Gai Yeong, Sgon Choi, Sam Kwon — Polimmo, 1988, v. 12, № 8, p. 720; С. А., 1989, 110, 213473k.
4. Diets W., Cukor P., Rukner M., Jopson H. — Ind. Eng. Chem. Prog. Res. Rev., 1981, v. 20, p. 696.
5. Voronkov M., Pukhnarevich V. B., Sushchinskaya S. P., Annenkova V. Z., Annenkova V. M., Andreev N. J. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 53.
6. Klagashkina S. Zh., Pomogailo A. D., Kuznetsov A. I., Lagodzinskaya G. V., Dyachkovskii M. — J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, v. 68, p. 13.
7. Gibson H. W., Pochan J. M. — Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1985, v. 1, 2-nd ed., Wiley, New York, p. 87.
8. Daniels W. E. — J. Org. Chem., 1963, v. 29, p. 2936.
9. Furlani A., Russo M., Carusi P., Llewella S., Leoni E., Valenti G. — Gazz. Chim. Ital., 1981, v. 112, p. 671.
10. Пат. 3405110 (1968), США Hecht O. F., Castaldi A. P. — С. А., 1969, 4806.
11. Пат. 5121011 (1985). Япон. Takahashi Akio, Matsumura Teruhiro, Tsukumoto Jun — С. А., 1987, 206237.
12. Пат. 59217706 (1984), Япон. Agency of Industrial Sciences and Technology — С. А., 1985, 204846.
13. Закиров К. К., Телле А. Д., Дегелев А. Т. — ВМС, 1989, т. В31, № 5, с. 384.
14. Kunzler J., Percec V. — J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed., 1990, v. 28, № 5, p. 1043.

15. Усткеймер—Пространственные эффекты в орг. химии/под ред. Ньюмена М. С. Л.-М., 1960, с. 548.
 16. Schulte K. E., Eves M. — Archd. Pharm., 1957, v. 290/62, p. 124.
 17. Ахрем А. А.—Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 4, с. 693.
 18. Bellstein, Bd. 1, S. 783.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 179—180 (1996 г.)

УДК 547.466:675.024.462

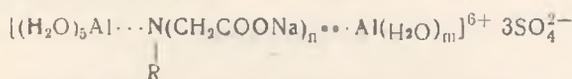
КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ С НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ ИМИНОДИ- И НИТРИЛОТРИУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ

С. М. МАРКАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия МСХ Республики Армения, Ереван

Поступило 12 III 1996

Получены комплексы сульфата алюминия с натриевыми солями имиди- и нитрилотриуксусных кислот общей формулы:



где R=O, n=3, m=3 (I) R=H, n=2, m=4 (II)

Новые комплексы I, II охарактеризованы с помощью ИК, ПМР спектроскопии.

В ИК спектрах исследуемых комплексов обнаруживаются деформационные колебания >NH ; >N^+ - группы при 1500, 1505 см^{-1} , участвующие на координацию между ионом алюминия и атомом азота. Обнаруживаются валентные колебания в области 2700—3600 см^{-1} , характерные для сильно ассоциированных $\text{H-N} <$ и $\text{N} <$ групп, что подтверждает образование хелатных комплексов алюминия.

Согласно данным ПМР спектров, в комплексах I и II имеют место сдвиги метиленовых групп в сторону слабого поля (для комплекса I—от 3,0—3,6 м. д., для комплекса II—от 3,1—3,5 м. д.). Известно, что хим. сдвиг $\alpha\text{-CH}_2$ -группы в сторону слабого поля для $\text{>N}^+\text{-CH}_2$ — составляет 3,33 [1] или 3,32 м. д. [2]. Эти данные также подтверждают наличие координационной связи между ионом алюминия и атомом азота.

Данные элементного анализа также подтверждают приведенные формулы выделенных комплексных солей (I, II).

15. Усткеймер—Пространственные эффекты в орг. химии/под ред. Ньюмена М. С. Л.-М., 1960, с. 548.
 16. Schulte K. E., Eves M. — Archd. Pharm., 1957, v. 290/62, p. 124.
 17. Ахрем А. А.—Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 4, с. 693.
 18. Bellstein, Bd. 1, S. 783.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 179—180 (1996 г.)

УДК 547.466:675.024.462

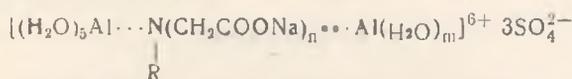
КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ С НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ ИМИНОДИ- И НИТРИЛОТРИУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ

С. М. МАРКАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия МСХ Республики Армения, Ереван

Поступило 12 III 1996

Получены комплексы сульфата алюминия с натриевыми солями имиди- и нитрилотриуксусных кислот общей формулы:



где R=O, n=3, m=3 (I) R=H, n=2, m=4 (II)

Новые комплексы I, II охарактеризованы с помощью ИК, ПМР спектроскопии.

В ИК спектрах исследуемых комплексов обнаруживаются деформационные колебания >NH ; >N^+ - группы при 1500, 1505 см^{-1} , участвующие на координацию между ионом алюминия и атомом азота. Обнаруживаются валентные колебания в области 2700—3600 см^{-1} , характерные для сильно ассоциированных $\text{H-N} <$ и $\text{N} <$ групп, что подтверждает образование хелатных комплексов алюминия.

Согласно данным ПМР спектров, в комплексах I и II имеют место сдвиги метиленовых групп в сторону слабого поля (для комплекса I—от 3,0—3,6 м. д., для комплекса II—от 3,1—3,5 м. д.). Известно, что хим. сдвиг $\alpha\text{-CH}_2$ -группы в сторону слабого поля для $\text{>N}^+\text{-CH}_2$ - составляет 3,33 [1] или 3,32 м. д. [2]. Эти данные также подтверждают наличие координационной связи между ионом алюминия и атомом азота.

Данные элементного анализа также подтверждают приведенные формулы выделенных комплексных солей (I, II).

Хорошая растворимость комплексов в воде позволила использовать их в качестве дубителей натуральных кож. Исследования показали, что при дублении голяя комплексом I по сравнению с дублением сульфатом алюминия повышаются термическая устойчивость и водостойкость кожи. При дублении комплексом II полученная кожа более термостабильна и обладает большей разрывной прочностью по сравнению с кожей, полученной дублением комплексом I. Условия дубления следующие: pH 3,6—4,0; ж. к. = 1,0. $t = 20 \pm 2^\circ$. $v = 12$ ч (количество используемого комплекса 2,5% от массы голяя в пересчете на Al_2O_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтер Л. Г., Померанц Г. Б.—Координационная химия. 1985, т. 2, вып. 12, с. 1677.
2. Маркарян С. М., Тадевосян В. М., Петросян В. А.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 50.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 180—181 (1996 г.)

УДК 54746'054-546.185-675.024.462

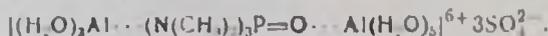
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФАТОМ

С. М. МАРКАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия МСХ Республики Армения, Ереван

Поступило 12 III 1996

Взаимодействием эквимольных количеств сульфата алюминия с гексаметильтриамидофосфатом нами получена новая комплексная соль алюминия строения:



Новый комплекс охарактеризован с помощью ПМР и ИК спектроскопии. Из сравнения ПМР спектров исходного гексаметильтриамидофосфата и полученного комплекса видно, что при комплексовании наблюдается хим. сдвиг метильных групп в сторону сильного поля (для гексаметильтриамидофосфата—2,8, для комплекса—2,4 м. д.). Ранее в случае образования комплексов сульфата алюминия с аминами наблюдалось смещение сигналов хим. сдвигов метилольных групп в сторону слабого поля [1]. Полученные результаты, по-видимому, можно объяснить тем, что в случае гексаметильтриамидофосфата имеет место координация иона алюминия с кислородом; смещение же хим. сдвига метильных групп в сторону сильного поля, по всей вероятности, обусловлено их пространственным экранированием.

В ИК спектрах исследуемого комплекса обнаруживается широкая полоса при 2700—3700 cm^{-1} , характерная для сильно ассоциированных

\rightarrow N— групп, что указывает на образование хелатного комплекса алюминия. Данные элементного анализа также подтверждают истинность приведенной формулы комплекса алюминия. Найдено, %: С 10,58; Н 5,0; N 6,14; P 4,56; Al 8,04. $C_6H_{11}N_2PAI_2S_2O_{21}$. Вычислено, %: С 10,82; Н 5,11; N 6,31; P 4,66; Al 8,12.

Хорошая растворимость полученного комплекса алюминия в воде позволяет использовать его в процессе дубления кожи. Дубление (голье из сырья козляны или овчины) осуществляется следующим образом. Пикелеванное голье, полученное по типовой методике, подвергают обработке 5% раствором NaCl при жидкостном коэффициенте (ж. к.), равном 1,0, в течение 30 мин, при температуре $20 \pm 2^\circ$. После удаления солевого раствора в барабан добавляют дубящий раствор комплекса (на 100 масс. ч. голья 16 масс. ч.). Продолжительность дубления комплексом 12 ч, рН 3,8—4,2, ж. к. = 1,0, температура $20 \pm 2^\circ$. Все последующие процессы обработки полуфабриката проводятся по типовой методике производства кож для верха обуви.

Установлено, что при использовании данного комплекса полученная кожа намного белее, чем полученные другими способами алюминиевые кожи [2]. Это дает возможность при получении белых кож исключить процесс объемного крашения. Кожи других цветов при аналогичном дублении получают с яркими тонами.

Полученная кожа прочная, мягкая, наполненная и водостойкая.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян С. М., Тадевосян В. М., Петросян В. А., Даниелян В. А.—Изв. вузов. Технология легкой промышленности, 1991. № 5, с. 71.
2. Pat. 97315 (1989) CPP Diaconu I., Diaconu I. D., Diaconu R. D. Tăbăcăria Mincerală — РЖХ, 1990, № 13.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 181—182 (1996 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 947.979.733+543.422.4

ОБМЕННАЯ КООРДИНАЦИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В СУБЛИМИРОВАННЫХ СЛОЯХ мезо-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН- НАТОКОБАЛЬТА (II)

Низкотемпературные сублимированные слои мезо-тетрафенилпорфиринатокобальта (II) (CoTFII) обладают микропористой структурой [1]. Тем самым создается благоприятная возможность для исследования спектральными методами эффектов аксиальной координации, имеющих место в процессе действия потенциальных лигандов на их субли-

мированные слои. Так, действие окиси азота на CoTФП приводит к образованию пятикоординированного нитрозильного комплекса $\text{ON}\cdot\text{CoTФП}$ [2], а двуокиси азота—к нитрокомплексу $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CoTФП}$.

Оба комплекса в твердой фазе устойчивы. Тем не менее, спектрально нами было обнаружено при 5° превращение нитрозильного комплекса в нитрокомплекс в разряженной атмосфере NO_2 и наоборот—переход нитрокомплекса в нитрозильный в атмосфере NO . При выдержке в атмосфере NO_2 , комплекса $\text{ON}\cdot\text{CoTФП}$ полоса $\nu(\text{NO})$ при 1684 см^{-1} координированной окиси азота постепенно понижается по интенсивности, при этом наблюдается рост полос поглощения при 1468 , 1282 и 805 см^{-1} , относимых нами к валентным $\nu_1(\text{NO}_2)$, $\nu_2(\text{NO}_2)$ и деформационному $\delta(\text{NO}_2)$ колебаниям координированной нитрогруппы. При выдержке же в атмосфере NO нитрокомплекса $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CoTФП}$, наоборот, интенсивности отмеченных полос координированной нитрогруппы постепенно падают и растет интенсивность полосы $\nu(\text{NO})$ при 1684 см^{-1} . Отмеченные процессы аксиальной координации обратимы и могут быть проведены многократно.

Считая состояние иона Co в нитрозильном комплексе двухвалентным [3], а в нитрокомплексе трехвалентным, мы предполагаем, что наблюдаемые реакции аксиальной координации можно характеризовать как обратимые окислительно-восстановительные превращения CoTФП . При этом подразумевается образование неустойчивого шестикоординированного комплекса $\text{ON}\cdot\text{CoTФП}\cdot\text{NO}_2$ в качестве промежуточного соединения.

Автор глубоко благодарен Г. А. Жамкочяну за предоставление образца CoTФП высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куртикян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А.—ЖПС, 1995, т. 62, № 6, с. 62.
2. Scheldt R. W., Frisse M. E.—J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 1, p. 17.
3. Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Гаспарян А. В., Жамкочян Г. А.—Хим. ж. Армении, 1995, т. 48, № 1—3, с. 123.

Т. С. КУРТИКЯН

Армянский научно-исследовательский институт
пикационной химии «АРИА», Ереван

Получено 3 VI 1996

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

Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского	Уч. зап. ЕГУ
Фармакология и токсикология	Фарм. и токс.
Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС
Химия в сельском хозяйстве	Химия в сельск. хоз-ве.
Экспериментальная и клиническая медицина АН АрмССР	Экспер и клин. мед.
Электрохимия	Электрохимия
Accounts of chemical Research	Accounts chem. Res.
Acta Chemica Scandinavica	Acta Chem. Scand.
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae	Acta chim. acad. sci. Hung.
Acta Crystallographica	Acta Cryst.
Analitica Chimica Acta	Anal. Chim. Acta
Analytical Chemistry	Anal. Chem.
Angewandte Chemie	Angew. Chem.
Angewandte Chemie, International Edition	Angew. Chem. Int. Ed.
Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)	Lieb. Ann.
Annales de chimie (Paris)	Ann. chim.
Annali di chimica (Rome)	Ann. chim. (Rome)
Arkiv för Kemi	Ark. Kemi
Australian Journal of Chemistry	Austral. J. Chem.
Bellstein's Handbuch der organischen Chemie	Bellst.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)	Ber.
Biochemical Journal	Biochem. J.
Biochemische Zeitschrift	Biochem. Z.
Biochemistry	Biochemistry
Bulletin de la société chimique de France	Bull. soc. chim. France
Bulletin des Sociétés chimiques Belges	Bull. Soc. chim. Belg.
Bulletin of the Chemical Society of Japan	Bull. Chem. Soc. Japan
Canadian Journal of Chemistry	Can. J. Chem.
Chemical Abstracts	C. A.
Chemical Communications	Chem. Commun.
Chemical and Engineering News	Chem. Eng. News
Chemical Reviews	Chem. Rev.
Chemicke Zvesty	Chem. Zvesti
Chemicker Zeitung	Chem. Ztg.
Chemicki listy	Chem. listy
Chemische Berichte	Chem. Ber
Chemisches Zentralblatt	Zbl.
Chemistry and Industry	Chem. Ind.
Chemistry Letters	Chem. Lett.
Chimie analytique	Chim. analyt.
Collection of Czechoslovak Chemical Communications	Coll. Czech. Chem. Commun.
Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	C. r.
Gazzetta chimica italiana	Gazz. chim. Ital.
Helvetica Chimica Acta	Helv. Chim. Acta
Indian Journal of Chemistry	Indian J. Chem.
Industrial and Engineering Chemistry	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 Chemii	Ročzn. chem.
Spectrochimica acta	Spectrochim. acta
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. analyt. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturforsch.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)	Z. phys. Chem. (DDR) (BDR)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe-Seylers	Z. physiol. Chem.

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