

Издаётся с 1947 г.

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

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԴՄԱՆՅԱՆ Ը.Հ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ.,
ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Հ. (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա., ԿՈՒՈՂՅԱՆ Ռ.Հ.,
ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ.Ա., ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ Գ.Վ., ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Հ.,
ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Ը.Ա., ՄԱՐԻՐՈՍՅԱՆ Ա.Հ., ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), ՈՍԿԱՆՅԱՆ Է.Ս., ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ս.Ս. (պատասխանատու քարտուղար),
ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ս.Հ. (գլխավոր խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АВЕТИСЯН А.А., АЙРАПЕТЯН С.М., АКОПЯН Л.А., АСРАТЯН Г.В., БА-
ДАНЯН Ш.О., ВАРТАНЯН С.А. (главный редактор), ВОСКАНЯН Э.С., ГРИ-
ГОРЯН Г.О., ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., ДОВЛАТЯН В.В., ИНДЖИКЯН М.Г.
(зам. глав. редактора), КОСТАНИЯН К.А., КУРОЯН Р.А., МАНТАШЯН А.А.,
МАРКАРЯН Ш.А., МАРТИРОСЯН А.О., МАЦОЯН С.Г. (зам. глав. редак-
тора), СААКЯН С.С. (ответственный секретарь), СУКИАСЯН А.Г., ТАВА-
ДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАЗОФАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. МАНТАШЯН, К. А. МАНТАШЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 III 1997

Показано, что под воздействием газофазной цепной реакции окисления углеводородов (пропан-бутановой смеси) при пониженных температурах начиная с 270°C и выше диоксид свинца (PbO_2) подвергается химическим превращениям до полного восстановления. Среди продуктов превращения на различных стадиях процесса обнаруживаются такие соединения, как оксиды свинца (Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO), церуссит ($PbCO_3$) и гидроцеруссит ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) различной кристаллической структуры. Скорость процесса зависит от состава углеводород-кислородной смеси, времени контакта газофазной реакции, температуры и других параметров, определяющих интенсивность цепной реакции. Процесс можно проводить до полного превращения исходного диоксида в металлический свинец. Полученные результаты показывают эффективность нового принципа осуществления гетерофазных химических процессов методом ВЦР (воздействие цепной реакцией) и свидетельствуют о многообразии элементарных стадий с участием свободных радикалов в этом сложном химическом превращении.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

В работах [1,2] нами обобщены результаты исследований, позволивших предложить новый принцип осуществления гетерофазных химических превращений газ — твердофазные неорганические соединения. На различных примерах экспериментально показано, что при контактировании цепной газофазной реакции с неорганическими твердофазными соединениями наблюдаются превращения этих соединений с высокими скоростями при пониженных температурах. Суть подхода заключается в том, что возникающие в цепной газофазной реакции атомы и свободные радикалы, частицы с высокой химической активностью, могут реагировать с твердофазным соединением с меньшей энергией активации, чем валентно-насыщенные молекулы. В частности, в работах [3,4] изучена возможность восстановления оксидов железа [3] и меди [4], оксидов d-элементов под воздействием цепных газофазных реакций. Естественно, что для выявления особенностей протекания столь сложных гетерофазных химических процессов и установления пределов применимости подхода должны быть очень важными экспериментальные данные по превращению соединений различного строения и свойств.

В данной работе изучено превращение оксидов другого металла — диоксида свинца (PbO_2), p-элемента, под воздействием цепной реакции окисления углеводородов.

Методика эксперимента

Гетерофазный процесс превращения диоксида свинца осуществлялся в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=4,2$ см, $l=30$ см). В реактор помещался образец диоксида свинца определенной навески в кварцевой лодочке. Поток реагирующей по цепному механизму смеси углеводородов RH с кислородом O_2 непрерывно поступал в реактор с торца. Прореагировавшие газы после выхода из реактора поступали в ловушки для очистки отходящих в атмосферу газов. Изучались газовые смеси различных соотношений $RH:O_2$. Реактор подогревался регулируемой электропечью. Эксперименты проводились при различных температурах (T) и скоростях газового потока, т.е. при различных временах контакта (τ) газофазной цепной реакции и време-

пах экспозиции (t) (продолжительность опыта). Углеводородные газы (пропан-бутановая смесь) и кислород поступали из баллонов. Скорость газовых потоков и соотношения $RH:O_2$ контролировались реометрами и регулировались с помощью металлических вентилях. Газы предварительно перемешивались в шарообразном стеклянном смесителе и затем поступали в реактор. В качестве исходного диоксида свинца использовался порошкообразный PbO_2 ("х.ч."). Опыты проводились также со специально измельченным порошком PbO_2 фракции с размерами частиц $<0,15$ мм. Перед началом опыта, до подачи реагирующих газов, реактор с помещенным в него образцом PbO_2 продувался инертным газом — аргоном. После окончания опыта реактор также продувался инертным газом и охлаждение продуктов превращения твердой фазы осуществлялось в атмосфере аргона. Состав прореагировавшей газовой смеси при выходе из реактора контролировался в течение всего эксперимента на содержание CO с помощью инфракрасного газоанализатора "Инфралит-1100", что позволяло судить о глубине превращения в газовой фазе.

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" с излучением CuK_{α} . Расшифрованные дифрактограммы идентифицировались с помощью картотеки ASTM. Все обработанные цепной реакцией образцы проверялись также на наличие сигнала ЭПР на радиоспектрометре "РЭ-1306".

По данным [5], свинец начинает плавиться при $327,4^{\circ}C$, а моноксид PbO — при $880^{\circ}C$. Согласно работе [6], при различных температурах имеют место переходы одних оксидов в другие в следующей последовательности:



Эти обстоятельства учитывались при проведении экспериментов.

Опыты проводились в широком диапазоне изменения параметров: $T=270 \div 450^{\circ}C$; $RH:O_2$ = от 1:1 до 10:1; временах контакта $\tau=26 \div 131$ с; времени экспозиции t = от 7 до 126 мин. В изученном диапазоне температур спекания порошкообразных продуктов превращения, в том числе и полностью восстановленного свинца, не наблюдалось.

Результаты и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные, под воздействием цепной газофазной реакции окисления пропан-бутановых смесей начиная с 270°C наблюдается превращение PbO_2 . Характерным для процесса в целом является многообразие продуктов превращения. Это различные оксиды — Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO , которые при этих температурах в отсутствие воздействия цепной реакции не могли образоваться из PbO_2 , а также церуссит PbCO_3 и гидроцеруссит $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и, наконец, полностью восстановленный свинец. В зависимости от параметров процесса и времени экспозиции процесс можно проводить до полного превращения PbO_2 в Pb . Исходя из этого все обнаруживаемые продукты можно считать промежуточными при превращении PbO_2 в Pb в условиях воздействия цепной реакцией.

По данным рентгенофазового анализа, при низкой температуре (273°C), соотношении $\text{RH}:\text{O}_2=5:1$ и $\tau=40$ с навеска исходного PbO_2 в 4,7 г за время экспозиции 78 мин превращается в следующие продукты: PbCO_3 (церуссит ромбической сингонии) ~40%; $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (гидроцеруссит тригональной сингонии) ~40%; Pb_2O_3 (моноклинной сингонии) ~5%; PbO (тетрагональной сингонии) ~10% и Pb (кубической сингонии) ~5%. С повышением температуры процесс интенсифицируется и увеличивается содержание PbO и Pb , а содержание других оксидов свинца и церусситов уменьшается. Оксид свинца PbO образуется в различных кристаллических структурах (кубическая и тетрагональная сингонии).

Чем менее интенсивен процесс из-за низкой температуры, или когда цепная реакция недостаточно развита в силу малых времен контакта, или, наоборот, затухает при очень больших временах контакта (когда выгорел один из компонентов исходной смеси), тем меньше содержание свинца или монооксида свинца PbO в продуктах превращения.

Данные о влиянии времени контакта на процесс превращения приводятся в таблице. Они получены при $\text{RH}:\text{O}_2=5:1$, $T=315^{\circ}\text{C}$ и практически при одних и тех же временах экспозиции. Как видно, полностью восстановленный свинец обнаруживается лишь в следах, как при наименьшем времени контакта (36,84 с), так и при наиболее больших временах контакта (130,9 с).

При средних временах контакта (65,4 и 106,5с) содержание свинца достигает приблизительно 8 и 17%, соответственно. Из таблицы видно также, что чем меньше содержание свинца и монооксида свинца PbO в продуктах превращения, тем больше содержание гидроцеруссита ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$). Из литературы известно [7], что PbO может быть продуктом превращения $PbCO_3$ и $Pb(OH)_2$. Данные таблицы показывают, как с изменением τ изменяется соотношение продуктов превращения. Они отражают динамику процесса в зависимости от интенсивности протекания цепной реакции, а следовательно, и ее воздействия на химические превращения в твердой фазе. С изменением времени экспозиции при определенных параметрах процесс протекает до полного восстановления свинца. Так, например, при $T=330^\circ C$, $RH:O_2=2,8:1$ и $\tau=32$ с за время экспозиции $t=91$ мин исходный PbO_2 практически полностью восстановился до металлического свинца (Pb).

Таблица

Влияние времени контакта на процесс превращения PbO_2 при $T=315^\circ C$, $RH:O_2=5:1$

Опыт	Время контакта τ , с	Время экспозиции t , мин	Содержание продуктов превращения, вес. %						
			PbO_2	Pb_2O_3	Pb_3O_4	PbO	Pb	$PbCO_3$	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
1	36,84	31	—	20	10	70	—	—	следы
2	65,4	40	—	—	—	30	8	—	60
3	106,5	41,5	—	—	5	70	17	8	—
4	130,9	40	—	—	—	2,5	следы	—	95

Динамика развития процесса во времени, т.е. зависимость глубины превращения от времени экспозиции представлена на рис.1 и 2. На рис.2 приведены данные по изменению выходов монооксида свинца PbO , полностью восстановленного свинца Pb , а на рис.1 — суммы выходов PbO и Pb . Данные рис.2 получены для фракции $<0,15$ мм предварительно измельченного порошка PbO_2 . В обоих случаях цепная реакция осуществлялась подачей в реактор смеси реагирующих газов состава $RH:O_2=4:1$. Эксперименты проводились при практически одинаковых $T=330 \div 333^\circ C$ и одинаковых $\tau=60 \div 63$ с.

В обоих случаях с повышением t наблюдается возрастание выхода отдельных компонентов (PbO и Pb) и их суммарного выхода. При этом исходный PbO_2 полностью превращен. Образованию PbO предшествует образование всех других продуктов. Можно сделать вывод о том, что свинец в основном образуется из PbO . Действительно, как видно из рис.2, образование Pb наблюдается на более поздних стадиях процесса, чем образование PbO . Содержание церусситов максимально в начале процесса (при малых временах экспозиции). Например, на 10-ой минуте (рис.2) исходный PbO_2 практически полностью превращается в церусситы (~50%) и в PbO (~40÷50%). Образование полностью восстановленного свинца имеет место на более поздних стадиях превращения, когда исходный PbO_2 полностью превращен и практически основным промежуточным продуктом является PbO . На этих стадиях другие оксиды и церусситы либо отсутствуют, либо обнаруживаются лишь в следах.

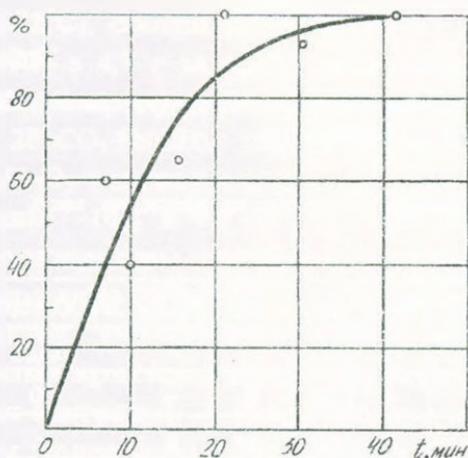


Рис.1. Зависимость суммарного выхода восстановленного свинца Pb и оксида свинца PbO ($PbO+Pb$) в % от продолжительности опыта (времени экспозиции) t . $T=331+333^{\circ}C$; $RH:O_2=4:1$; $\tau=62\div 63$ с.

Сравнение рис.1 и 2 показывает, что измельчение порошкообразного PbO_2 не приводит к существенным изменениям в закономерностях и скоростях превращения. Нет отличий также и в продуктах превращения.

Интересным является наличие в продуктах превращения PbO_2 не только различных оксидов свинца (Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO), но и церусситов ($PbCO_3$, $2PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$). Необходимо отметить, что они образуются на ранних стадиях процесса и в значительных

ваются лишь в следах.

Данные рис.1 и 2 могут быть рассмотрены как кинетические данные по накоплению продуктов превращения PbO_2 . Здесь же для наглядности приводится изменение средней скорости образования PbO (рис.2), рассчитанной как средняя величина за все время экспозиции.

количествах. Это свидетельствует о взаимосвязи химических превращений в газовой и твердой фазах. Как известно, при окислении углеводородов образуются радикалы различного строения: R, RO, RO₂, RCO₂, RCO₃, HCO, HCO₃, HO₂, OH, H и др. [8-10]. Эти активные частицы могут вступать в различные элементарные реакции с твердой фазой и на различных стадиях превращения приводить к образованию различных соединений в процессе перехода PbO₂ в Pb.

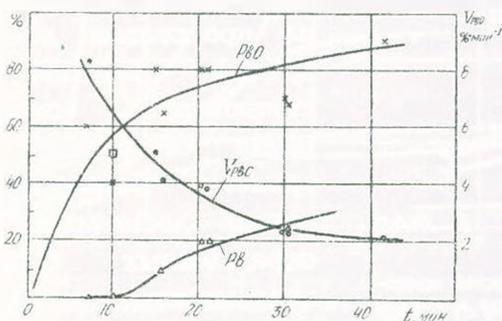


Рис.2. Зависимость выхода PbO (x), Pb (Δ) в % и средней скорости накопления PbO—V_{PbO} (●) от продолжительности опыта (времени экспозиции) t для предварительно измельченного порошка (фракция < 0,15 мм). T=322+325°C; RH:O₂=4:1; τ=59+62 с. Суммарное содержание церусситов на 10-ой минуте — □.

исходной газовой смеси. Эти скорости проходят через максимум в зависимости от соотношения RH:O₂. С увеличением содержания углеводорода интенсивность превращения твердой фазы возрастает до определенного предела изменения соотношения RH:O₂. Дальнейшее увеличение содержания углеводорода приводит к снижению скорости превращения. Наиболее эффективной оказывается смесь RH:O₂ = 4:1. При соотношениях RH:O₂ = 8:1 скорость превращения уменьшается в 4÷6 раз (рис.3), а при RH:O₂ = 14:1 — в 10÷13 раз (рис.4).

Об интенсивности процесса и влиянии различных параметров на ход превращения говорят и данные по изменению выхода CO (рис.5), которые показывают влияние времени контакта, соотношения RH:O₂ и температуры на интенсивность процесса. На рисунке показано развитие процесса во времени, по ходу

Взаимосвязь процессов, происходящих в двух фазах, показана также на рис.3 и 4. Интенсивность цепной реакции зависит не только от температуры и времени контакта, но и от соотношения реагентов (RH:O₂). Как видно из рисунков, средняя скорость накопления PbO и средняя суммарная скорость накопления PbO и Pb зависят от соотношения RH:O₂ в ис-

превращения твердой фазы, при постоянном времени контакта газофазной реакции (при постоянной скорости газового потока).

В отсутствие твердой фазы в газофазной цепной реакции (в струевых условиях и при постоянном времени контакта) содержание продуктов окисления остается постоянным, т.е. процесс протекает стационарно. Здесь же мы видим, что в присутствии

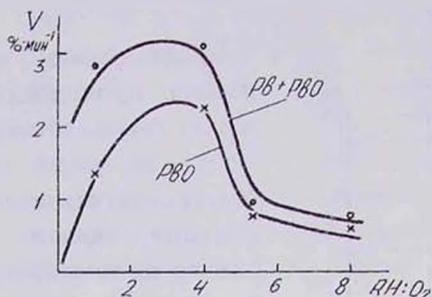


Рис.3. Зависимость средних скоростей накопления PbO (x) и суммы PbO+Pb (o) от исходного состава реагирующих газов. $T=314\pm 322^\circ\text{C}$, $\tau=62\pm 68$ с. Данные получены для предварительно измельченного образца (фракция $<0,15$ мм).

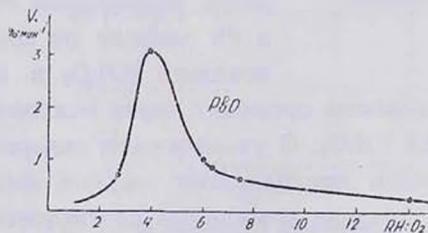


Рис.4. Зависимость средней скорости накопления PbO (o) от исходного состава реагирующих газов. $T=327\pm 339^\circ\text{C}$, $\tau=30\pm 37$ с.

твердой фазы процесс газофазной реакции (в зависимости от условий) на протяжении долгого времени протекает не стационарно — концентрация CO растет во времени. Стационарный режим достигается на определенных стадиях превращения, при больших временах экспозиции. При таких временах в твердой фазе имеют место глубокие химические превращения.

Образуются церуссит, гидроцеруссит, различные оксиды свинца, а также полностью восстановленный свинец. Установление стационарного режима может свидетельствовать о том, что при данных параметрах процесса заметные превращения в твердой фазе

далее не имеют места и газофазный процесс переходит в стационарный режим. Время достижения стационарности зависит от температуры, состава реагирующей газовой смеси и времени контакта. От этих же параметров зависит интенсивность процесса (рис.3-5 и таблица).

Эти результаты свидетельствуют о взаимовлиянии процессов, происходящих в твердой и газовой фазах, и о нестационарном протекании общего превращения в гетерофазном процессе.

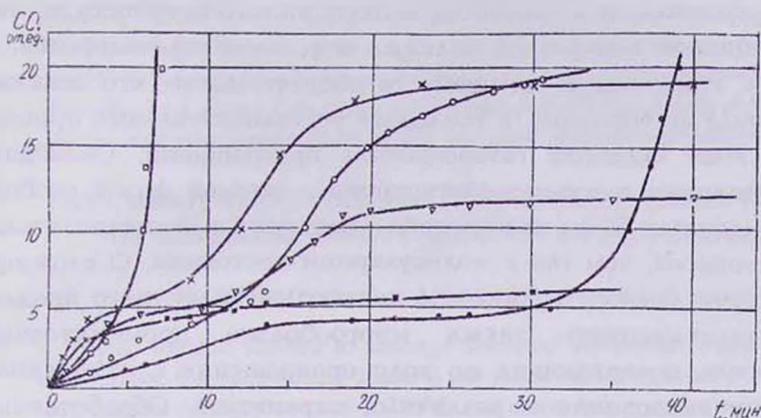


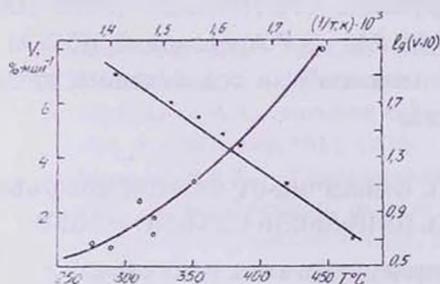
Рис.5. Изменение концентрации CO (в относительных единицах) в процессе превращения PbO_2 при различных T , $RH:O_2$ и τ .

- — $T=355^\circ C$; $RH:O_2=5:1$; $\tau=96$ с.
- ▽ — $T=359^\circ C$; $RH:O_2=7:1$; $\tau=63$ с.
- × — $T=355^\circ C$; $RH:O_2=4:1$; $\tau=60$ с.
- — $T=319^\circ C$; $RH:O_2=1:1$; $\tau=61$ с.
- — $T=328^\circ C$; $RH:O_2=1:1$; $\tau=100$ с.
- — $T=314^\circ C$; $RH:O_2=8:1$; $\tau=68$ с.

Из рис.6 видно, что оцененная эффективная энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости скорости

накопления $PbO + Pb$, составляет $12,5 \pm 1,0$ ккал/моль. Низкие значения эффективной энергии активации также свидетельствуют об участии свободно-радикальных реакций в процессе превращения PbO_2 под воздействием газовой цепной реакции окисления пропан-бутановой смеси.

Рис.6. ○ — Температурная зависимость суммарной скорости V накопления свинца Pb и монооксида свинца PbO . $\tau=27+35$ с; $RH:O_2=3:1$. ● — Температурная зависимость в координатах Аррениуса $V-1/T$, K^{-1} .



Таким образом, со-

вокушность полученных экспериментальных данных свидетельствует об интенсивном воздействии цепной газофазной реакции окисления углеводородов на превращение диоксида свинца. На интенсивность процесса влияют те параметры ($RH:O_2, \tau$), которые в частности влияют на интенсивность протекания цепной газофазной реакции окисления углеводородов. В связи с этим следует отметить то обстоятельство, что наличие кислорода не тормозит, а усиливает восстановительные процессы в этом сложном гетерофазном превращении. Очевидно, образующиеся и взаимодействующие с твердой фазой свободные радикалы более интенсивно участвуют в восстановительном процессе, чем газ в молекулярном состоянии. О сложном механизме данного радикально-цепного гетерофазного процесса свидетельствует также многообразие промежуточных продуктов, возникающих по ходу превращения с изменением времени экспозиции и различных параметров. Обработанные цепной реакцией образцы в зависимости от условий проведения процесса проявляют парамагнитные свойства. Зарегистрированы спектры ЭПР различного вида. Дальнейшее, более глубокое изучение процесса с применением ЭПР станет предметом специальных наших исследований.

Исследование элементарных стадий с участием свободных радикалов должно быть важным для установления детального механизма данного сложного гетерофазного процесса и может представлять общий интерес с точки зрения теории химического превращения.

Авторы выражают благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), Р.Б.Товмасян (ИОНХ НАН РА), Э.Р.Аракеловой (ГИУА) и А.Апресян (НПФ "Камень и силикаты") за содействие в проведении рентгенофазового анализа.

ԿԱՊԱՐԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՍՐ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՏԵԿ

Ցույց է տրվել, որ ածխաջրածինների (պրոպան-բուտանային խառնուրդ) գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ կապարի երկօքսիդը զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում սկսած 270°C-ից և ավելի, ենթարկվում է քիմիական փոխարկման՝ ընդհուպ մինչև լրիվ վերականգնում: Պրոցեսի տարբեր փուլերում փոխարկման արգասիքներում հայտնաբերվում են տարբեր բյուրեղական կառուցվածք

ունեցող կալիարի տարրեր օքսիդներ (Pb_2O_3 , Pb_3O_4 ; PbO), ինչպես նաև՝ ցերուսիտ ($PbCO_3$) և հիդրոցերուսիտ ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$): Պրոցեսի ինտենսիվությունը կախված է ածխաջրածին-թթվածին խառնուրդի բաղադրությունից, դադաֆազ ոեակցիայի կոնտակտի տեղությունից, ջերմաստիճանից և չլթայական ոեակցիայի ինտենսիվությունը պայմանավորող այլ պարամետրերից: Պրոցեսը կարելի է տանել ընդհուպ մինչև ելային երկօքսիդի լրիվ փոխարկումը վերականգնված կապարի: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս շլթայական ոեակցիայի ազդեցության մեթոդով հետերաֆազ քիմիական պրոցեսների իրականացման նոր սկզբունքի արդյունավետությունը և վկայում են ալտո ուղիականների մասնակցությանը ընթացող տարրական փուլերի բազմազանություն մասին՝ այս բարդ քիմիական փոխարկման դեպքում:

THE CHEMICAL CONVERSION LEAD DIOXIDE UNDER THE EFFECT OF GAS PHASE CHAIN OXIDATION OF A HYDROCARBON

A. A. MANTASHYAN, K. A. MANTASHYAN and S. D. ARSENTIEV

Lead dioxide showed to undergo chemical conversion under the effect of hydrocarbon (propane-butane mixture) gas phase oxidation chain reaction at lower temperatures of the processes – 270°C and more, being converted up to reduced lead. Various lead oxides (Pb_2O_3 ; Pb_3O_4 ; PbO) and also cerussit ($PbCO_3$) and hydrocerussit ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) of different crystal structure are detected at various stages of the process.

The intensity of the process depends on hydrocarbon-oxygen mixture composition, gas phase reaction contact time, temperature and other parameters which determine the intensity of chain reaction. The process may be carried on up to the whole conversion of lead dioxide into reduced lead.

The results obtained show the efficiency of the new principle—carrying out heterophase chemical processes by the method of chain reaction effect and also show the variety of elementary stages proceeding by the participation of free radicals in this complicated chemical conversion.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Манташян А.А.* — Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №3, с.5.
2. *Манташян А.А.* — Кип. и кат., 1997, т.38, №12.
3. *Манташян А.А., Антонян С.Б., Едигарян Н.З., Демирчян Р.А.* — Арм. хим. ж., 1987, т.40, №11, с.676.
4. *Багдасарян В.Р.* — Превращение халькопирита и восстановление оксида меди под воздействием цепных газофазных реакций. Автореферат дисс. на соиск.уч.ст. канд.хим. наук. Ереван, 1991, с.20.
5. *Справочник химика, М.-Л., Госхимиздат, 1951, т.2.*
6. *Некрасов В.В.* — Курс общей химии. М., Мир, 1987, с.521.
7. *Уэллс А.* — Структурная неорганическая химия. М., Мир, 1987, т.2, с.267.
8. *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
9. *Mantashyan A.A.* — Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
10. *Манташян А.А.* — Хим. физика, 1996, т.15, №4, с.75.

**¹H ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ
ХЛОРИДА И НИТРАТА АЛЮМИНИЯ**

А. С. ГАЛСТЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 X 1996

С помощью динамической ¹H ЯМР определены активационные параметры (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) обмена между сольватированными с ионами алюминия молекулами диметилсульфоксида (ДМСО) и свободными молекулами ДМСО. Наблюдаемое различие в величинах этих параметров для хлорида и нитрата алюминия объясняется отличающимися сольватационными способностями анионов Cl^- и NO_3^- . Показано, что в зависимости от молярного отношения вода/ДМСО обмен между сольватированными и свободными молекулами воды может протекать по двум конкурирующим механизмам.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Водно-диметилсульфоксидные растворы солей алюминия характеризуются физико-химическими особенностями, проявляющимися, в частности, в конкуренции ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий [1]. Вместе с тем ион-молекулярные взаимодействия не ограничиваются только сольватацией Al^{3+} , а имеет место также взаимодействие аниона с молекулами воды и ДМСО. Недавно в работе [2] с помощью метода ЯМР и измерений электропроводности было показано, что в водно-диметилсульфоксидных растворах хлорида и нитрата алюминия определенные различные числа координированных с Al^{3+} молекул ДМСО обусловлены отличающимися способностями

ми хлорид- и нитрат-анионов к взаимодействию с молекулами воды и ДМСО.

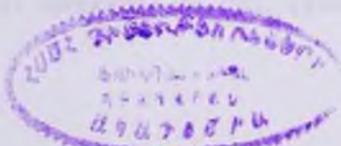
В свете возрастающего интереса к исследованию взаимодействия анионов с молекулами растворителей [3] проведенное в данной работе количественное исследование обменных процессов с участием анионов и определение термодинамических и кинетических параметров имеет немаловажное значение.

Экспериментальная часть

Исследования по динамической ^1H ЯМР проведены на спектрометре "TESLA BS-497" (100 МГц) в температурном интервале от 298 до 333 К. Константы скоростей обмена молекул ДМСО рассчитаны с помощью компьютерной программы "EXCHANGE" (на IBM PS-486), которая является модифицированным нами вариантом известной в литературе программы "ECHGNC" [4]. Эти программы позволяют рассчитывать спектр обменивающихся систем, включающих от двух до десяти позиций. Для расчетов в программу вводили координаты экспериментальных кривых, значения частот обоих сигналов и полуширины сигналов на полувысоте в отсутствие обмена, мольные доли или заселенности двух позиций и пробные значения констант скоростей. Окончательные значения определялись путем сравнения экспериментального и теоретического спектров. Энергию, энтальпию и энтропию активации определяли по известным уравнениям [4]. Для приготовления растворов использовали дважды перегнанный при низком давлении ДМСО и 99% D_2O . Использованы $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а."

Обсуждение результатов

Полученные в предыдущей работе [2] данные для растворов солей алюминия в водно-диметилсульфоксидных растворах показали, что при комнатной температуре химические сдвиги связанных и свободных молекул ДМСО отличаются и проявляются в спектре в виде двух отдельных сигналов. В то же время в этих же условиях сигналы воды не разделяются, т.е.



между связанными и свободными молекулами воды имеет место быстрый обмен.

Для расчета констант скоростей обмена применялись модифицированное уравнение Блоха для случая обмена между двумя неравнонаселенными позициями (расчет проводился с помощью программы "EXCHANGE"), а также следующие уравнения [5]:

$$k_{\text{DMCO}} = 1/\tau = \pi \cdot \Delta\nu_{\text{DMCO}} \quad (\text{случай медленного обмена}) \quad (1)$$

Здесь τ — среднее время жизни молекул DMCO в координационной сфере Al^{3+} , а $\Delta\nu_{\text{DMCO}}$ — уширение на полувысоте сигнала связанного DMCO , вызванное химическим обменом.

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1/\tau = P_{\text{своб.}}/P_{\text{связ.}} \cdot \pi \cdot \Delta\nu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{случай быстрого обмена}), \quad (2)$$

где $P_{\text{своб.}}$ и $P_{\text{связ.}}$ — молярные доли связанных и свободных молекул воды, $\Delta\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ — уширение на полувысоте сигнала воды.

Таблица 1

Константы скорости обмена молекул воды и DMCO для различных концентраций хлорида и нитрата алюминия в смеси вода- DMCO . Молярное отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{DMCO}$ составляет 3,76:1. Температура 298 К

$C_{\text{соли}}, \text{ моль/л}$	$k_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}, \text{ с}^{-1}$		$k_{\text{DMCO}}, \text{ с}^{-1}$	
	AlCl_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	AlCl_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
0,1	2,06	2,26	6,60	6,90
0,2	1,52	1,82	4,08	3,45
0,3	1,40	1,40	1,57	2,20

В табл.1 приведены значения констант скоростей обмена между свободными и координированными молекулами при комнатной температуре (298 К) при различных концентрациях соли. Молярное отношение вода: DMCO составляет 3,76:1. Как и следовало ожидать, скорость обмена молекул воды на три порядка превышает скорость обмена молекул DMCO . Из таблицы видно, что при увеличении концентрации как хлорида, так и нитрата алюминия происходит уменьшение $k_{\text{H}_2\text{O}}$ и k_{DMCO} . Следует отметить, что это изменение особенно заметно для обмена молекул DMCO . Причина этого, на наш взгляд, заключается в

следующем: известно, что в спектроскопическом ряду ДМСО и его гомологи активнее воды и вытесняют молекулы воды из координационной сферы металла [1,6]. По этой причине при увеличении концентрации соли (при одинаковом составе смешанного растворителя) вхождение молекул воды в сольватную оболочку затрудняется. В результате, при высоких концентрациях соли число молекул лиганда-ДМСО становится большим, а это в свою очередь, согласно [6], уменьшает лабильность связи металла с лигандом и поэтому скорость обмена уменьшается.

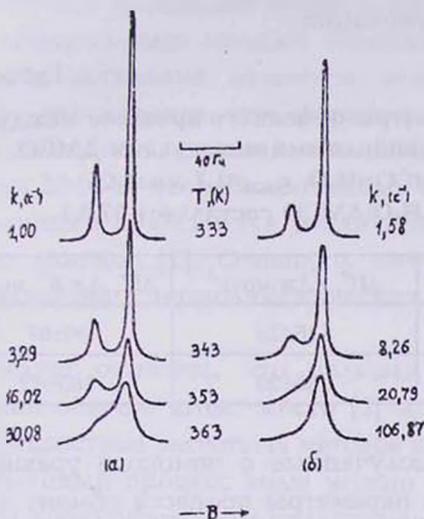


Рис. Расчетные ^1H ЯМР спектры координированных и свободных молекул диметилсульфида в водно-диметилсульфоксидных растворах AlCl_3 (а) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (б) при различных температурах. В обоих случаях $c_{\text{соли}} = 1,7$ моль/л, мольное отношение составляет 37,6:1. Шкала спектральной амплитуды постоянна.

На рисунке представлены расчетные спектры координированных и связанных молекул ДМСО при изменении температуры от 333 до 363 К. Для температурного интервала 298-333 К значения констант скоростей обмена определены путем экстраполяции, т.к. в этом температурном интервале из-за очень медленного обмена измерение незначительного уширения становится практически невозможным. Из рисунка видно, что при

повышении температуры происходит сближение линий и при 363 К происходит слияние (коалесценция) линий. В этих случаях, когда имеет место переход от медленного обмена к быстрому, для расчета констант скоростей обмена применено модифицированное уравнение Блоха (случай обмена между двумя неравнонаселенными позициями) [4]. Для получения активационных параметров полученные результаты обработаны

на основе температурной (Т) зависимости констант скорости (к) по уравнениям [4]:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT, \quad (3)$$

$$\ln k / T = 23,76 + \ln \kappa - \Delta H^\ddagger / RT + \Delta S^\ddagger / R, \quad (4)$$

где А – частотный фактор для данной реакции, $R=8,31 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ – газовая постоянная, κ – трансмиссионный коэффициент, который равен 1, E_a – энергия активации, ΔH^\ddagger – энтальпия активации, ΔS^\ddagger – энтропия активации.

Таблица 2

Активационные параметры обменного процесса между координированными и свободными молекулами ДМСО в системе соль-ДМСО-Н₂О, $c_{\text{соли}}=1,7 \text{ моль/л}$. Мольное отношение Н₂О:ДМСО составляет 37,6:1

Соль	$E_a, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
AlCl ₃	118±25	116±25	99±67
Al(NO ₃) ₃	138±20	135±20	165±42

В табл.2 представлены полученные с помощью уравнений (3) и (4) термодинамические параметры процесса обмена молекул ДМСО. Интересно было сравнить данные для AlCl₃ и Al(NO₃)₃ со случаями аналогичных систем для Mg(ClO₄)₂, Zn(NO₃)₂ и Be(NO₃)₂. Полученные нами высокие значения E_a (табл.2) свидетельствуют о достаточно сильном взаимодействии Al³⁺...ДМСО, что выражается в раздвоении сигнала ДМСО в спектрах ЯМР, однако для случаев Zn²⁺ и Mg²⁺ раздвоения сигналов ДМСО не наблюдается. В случае нитрата бериллия наблюдается лишь уширение линии и энергия активации обмена связанных и свободных молекул ДМСО здесь составляет 28±4 кДж/моль [7]. В работе [5] были рассчитаны энтальпии активации обменного процесса молекул ДМСО в водно-диметилсульфоксидных растворах хлорида алюминия с различными мольными соотношениями Н₂О:ДМСО от 1,56 до 8,38. Согласно этим данным, с увеличением мольной доли Н₂О ΔH^\ddagger понижается. При мольном отношении Н₂О:ДМСО 1,56:1 ΔH^\ddagger составляет 84±8 кДж/моль, а при 8,38:1 – 44±3 кДж/моль.

Однако в нашем случае, где мольное отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{DMCO}$ составляет 37,6:1 и концентрация хлорида алюминия примерно в 7 раз больше, $\Delta H^\ddagger = 116 \pm 25 \text{ кДж/моль}$. Такое высокое значение ΔH^\ddagger можно объяснить большой концентрацией иона алюминия, которая приводит к увеличению стабильности связи иона металла с лигандом (см. выше) и, следовательно, к повышению энергии активации. Из табл.2 видно, что активационные параметры для нитрата алюминия имеют большие значения, чем для хлорида алюминия, в частности, энтропия активации для нитрата в $\sim 1,7$ раз превышает соответствующие значения для хлорида. В обоих случаях мольное содержание воды большое (0,97) и энтропии активации являются положительными величинами. Однако для хлорида эти значения меньше, чем для нитрата. Ранее нами было показано, что наблюдаемое различие в числах молекул ДМСО, координированных с Al^{3+} , для нитрата и хлорида алюминия объясняется различной сольватационной способностью анионов [2]. Очевидно, именно этим и можно объяснить различие в термодинамических величинах, приведенных в табл.2.

Следует отметить, что большая погрешность в значении энтропии обычно имеет место [5] и, по-видимому, обусловлена несовершенством расчетных методов константы скорости обмена.

Обменный процесс воды можно представить протекающим по двум конкурирующим механизмам. Первый механизм преобладает при больших количествах воды и представляет собой обмен протонов связанной и свободной молекул воды [5,7]. Вторым механизмом становится преобладающим при больших концентрациях ДМСО и здесь уже обмен происходит не протонами, а молекулами связанной и свободной воды. Действительно, для растворов хлорида и нитрата алюминия ($c_{\text{соли}} = 0,1 \text{ моль/л}$) при увеличении $c_{\text{ДМСО}}$ с 7,0 до 11,6 моль/л $k_{\text{H}_2\text{O}}$ уменьшается с 2,06 до 0,57 (с^{-1}) и с 2,26 до 0,97 (с^{-1}), соответственно.

Важную роль в обменных процессах играет и структура растворителя. Известно, что многие физические свойства смесей вода-ДМСО проявляют экстремум [1,8]. Здесь нужно отметить, что в работе [7] наблюдаемое резкое уменьшение скорости обмена воды в растворах $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ в смеси ДМСО-вода с увеличением мольной доли ДМСО ($x_{\text{ДМСО}} > 0,3$) авторы объясняли снижением активности воды. Подобный эффект для

растворов $AlCl_3$ в $DMSO-H_2O$ наблюдался в работе [5]. Протекание обмена воды по второму механизму с увеличением концентрации $DMSO$ становится возможным по той причине, что координированные молекулы $DMSO$ снижают кислотность Al^{3+} и тем самым подавляют гидролиз (т.е. отрыв протона от координированной молекулы воды). Поэтому более выгодным становится отрыв всей молекулы воды (более медленный процесс), нежели отрыв протона от молекулы.

Авторы выражают признательность А. Шахатуни за помощь в подготовке и выполнении компьютерной программы.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке государственных централизованных источников Республики Армения (проект №96-918).

**ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՆԻՏՐԱՏԻ
ՋՈՒՐ-ԳԻՍԵԹՐԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ
ՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՊՐՈՅԵՄՆԵՐԻ 1H ՄՄՌ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Դինամիկական 1H ՄՄՌ-մեթոդով որոշված են ալյումինիումի իոնով սolvատացված դիմեթիլսուլֆօքսիդի (γ -DMSO) մոլեկուլների և γ -DMSO-ի ազատ մոլեկուլների միջև փոխանակման ակտիվացիոն պարամետրերը (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger): Ալյումինիումի քլորիդի և նիտրատի համար այդ պարամետրների արժեքների միջև դիտվող տարբերությունը բացատրվում է Cl^- և NO_3^- սնիոնների տարբեր սolvատացիոն հատկություններով:

Ցույց է տրված, որ կախված ջուր/ γ -DMSO մոլյար հարաբերությունից սolvատացված և ազատ ջրի մոլեկուլների միջև փոխանակումը կարող է ընթանալ երկու մեխանիզմներով:

**1H NMR STUDY OF EXCHANGE PROCESSES IN THE SOLUTIONS
OF $AlCl_3$ AND $Al(NO_3)_3$ IN WATER-DMSO MIXTURES**

A. S. GALSTIAN and S. A. MARKARIAN

By means of dynamic 1H NMR the activation parameters (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) for exchange between dimethyl sulfoxide (DMSO) molecules solvated by aluminium ions and free DMSO molecules were determined. Due to different solvation ability of Cl^- and NO_3^- anions, the difference in values of those parameters for aluminium chloride and nitrate was observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маркарян Ш.А., Григорян К.Р., Арутюнян Р.С.* — ЖФХ, 1995, т.69, №6, с.990.
2. *Маркарян Ш.А., Галстян А.С.* — ЖНХ, 1997, т.42, №3, с.510.
3. *Chen Z., Graydon A.R., West P.D.* — J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, v.92, №1, p.97.
4. *Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J.* — Practical NMR Spectroscopy, Heyden and Son Ltd, 1980, p.442.
5. *Thomas S., Reynolds W.L.* — Inorg. Chem., 1970, v.9, №1, p.78.
6. *Маркарян Ш.А.* — ЖСХ, 1988, т.29, №5, с.70.
7. *Fuldner H.H., Devia D.H., Strehlow H.* — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, v.82, №5, p.499.
8. *Маркарян Ш.А., Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Бейлерян Н.М.* — Изв. вузов, Сер. хим. и хим. технол., 1985, т.28, №9, с.18.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.562 + 538.945

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ
ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. Э. БАГДАСАРЯН, Г. Н. МИРЗОЯН,
А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 2 V 1995

Метод горячего прессования порошкообразных полимеров (высокомолекулярного полиэтилена (ПЭ), хлоропренового каучука (ХПК), полиметилметакрилата (ПММА) с сверхпроводящей керамикой $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$) позволяет получать стабильные композиции с сохранением критической температуры (T_c) сверхпроводящего (СП)-перехода. Рентгенографически оценено содержание кислорода в композициях. Показана зависимость критической температуры СП-перехода от содержания кислорода в композициях, орторомбического искажения ее решетки.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Дефицитные по кислороду перовскитоподобные соединения, к числу которых относится высокотемпературный сверхпроводник (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, представляют интерес с точки зрения исследования структурной разупорядоченности. Зависимость сверхпроводящего состояния ВТСП от содержания кислорода, способ упорядочения вакансий кислорода, изменение которого зависит от "б", приводит к существованию фаз,

различающихся по симметрии тетрагональной и орторомбической и их равновесных состояний.

Известно, что сверхпроводящие свойства оксидной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ объясняются структурными особенностями системы, находящейся в орторомбической сингонии, где CuO_2 плоскости в структуре связаны и смещение кислородных атомов упорядочено, в то время как в тетрагональной сингонии кислородные атомы беспорядочно смещены относительно CuO_2 плоскостей [1].

Описанные в литературе способы управления структурными характеристиками ВТСП и ВСПКК (высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических композиций) включают в себя регулирование условий термообработки: методы закалки и методы механохимической активации в комплексе с термообработками, которые позволяют реализовать разнообразные по структуре и стехиометрии состояния ВТСП и ВСПКК [2-4].

Целью настоящей работы являлись физико-химические исследования ВСПКК, получение стабильных материалов с хорошими показателями сверхпроводящих свойств методом горячего прессования смеси порошкообразных полимеров с сверхпроводящей керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Регулирование сверхпроводящих свойств ВСПКК материалов проведено контролем их структурных характеристик в зависимости от: а) природы полимера, его процентного содержания в композиции; б) рентгенографического изучения равновесных состояний фаз тетрагональной и орторомбической и их отклонения в зависимости от процентного содержания полимера в композиции.

Рентгенографически исследованы образцы ВСПКК материалов, полученных методом горячего прессования порошкообразных полимеров (высокомолекулярного (ПЭ), хлоропренового каучука (ХПК), полиметилметакрилата (ПММА) с сверхпроводящей керамикой).

Экспериментальная часть

Порошки полимера и СП-керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ перемешивались в агатовой шаровой мельнице. Готовая смесь засыпалась в пресс-форму при $T = 200^\circ\text{C}$ и проводилось 30 мин прессова-

ние. В качестве ВТСП-керамики был взят сверхпроводящий порошок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ дисперсностью 50 м.

Рентгенографические исследования образцов композиций проведены на дифрактометре "ДРОН-2,0" ($\lambda\text{CuK}\alpha$ в интервале углов $20\ 10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

С целью получения стабильных полимер-керамических композиционных материалов с высокими показателями СП-свойств изучены орторомбическое искажение решетки ВСПКК, содержание кислорода в композиции, критическая температура перехода (T_c) в сверхпроводящее состояние, а значит, и структурные особенности полимеров, ответственных за сверхпроводящие свойства.

В таблице представлены сверхпроводящие характеристики изученных композиций. Рассчитаны параметры элементарных ячеек композиции, орторомбическое искажение (b-a) решетки композиции. По формуле $b = 6,49(b-a) + 0,5$ [5] рассчитано содержание кислорода в композициях. Температура СП-перехода T_c рассчитана измерением магнитной восприимчивости бесконтактным индуктивным методом.

Как показали исследования, наибольшее орторомбическое искажение ВСПКК с большим содержанием кислорода и большей критической температурой перехода в СП-состояние наблюдается в композициях с высокомолекулярным ПЭ и ПММА, а в композициях с ХПК имеет место некоторое снижение орторомбичности решетки в сравнении с сверхпроводящей керамикой, уменьшение содержания кислорода и температуры сверхпроводящего перехода. Известно, что подвижности атомов в поверхностном слое вещества не соответствуют минимуму потенциальной энергии, а на порядок выше, чем в объеме. Поэтому специальным образом приготовленная граница раздела полимер-керамика, создающая дополнительные источники механического напряжения, химического потенциала или поляризуемости, должна способствовать зарождению метастабильных фаз, которые могут привести к усилению и стабилизации сверхпроводящих свойств.

По-видимому, в композициях полимер-керамика имеет место вхождение фрагментов полимерных цепей в межслоевое пространство CuO СП-керамики. В случае композиции $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -ПЭ, вероятно, имеет место взаимодействие π -элект-

ронов сопряженных связей ПЭ, содержащих в цепи от 100 до 1000 звеньев этилена с 3d-электронами меди, вероятно, приводящих к орторомбическому искажению решетки керамики, повышению содержания кислорода (табл.). В случае композиции $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ХПК из-за способности ХПК затекать в микротрещины поверхностного слоя, в результате чего возможно обеспечение межмолекулярного контакта слоев, обеспечивается стабилизация сверхпроводящих свойств, однако электростатические эффекты несколько снижают T_c (табл.).

По-видимому, способность фрагментов полимерных цепей входить в микропоры керамики, затекать в микротрещины, обволакивать их (как "Коттрела облака", которые возникают вследствие окружения примесными атомами краевой дислокации в чистом металле, из-за чего затормаживается движение вакансии при приложении внешней нагрузки) позволяет стабилизировать сверхпроводящие свойства за счет захвата вакансии.

Таблица

Сверхпроводящие характеристики полимер-керамических композиций

Состав композиций	Весовое отношение керамики и полимера	T_c , К	ΔT , К	в-а, А	б
$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	100	92	10	0,066	0,92
$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ПЭ	80:20	95	12	0,070	0,95
$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ПММА	84:16	93	10	0,066	0,92
$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ХПК	80:20	90	15	0,058	0,88

В композиции $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ПММА слой аморфного полимера, по-видимому, поставляют кислород в межслоевое пространство CuO_2 -плоскостей. Такое "легирование", вероятно, ведет к стабилизации сверхпроводящих свойств.

Дальнейшие исследования были связаны с рентгенографическим изучением равновесных состояний фаз тетрагональной и орторомбической и их отклонением в ту или иную сторону на композициях $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ПММА в зависимости от процентного содержания полимер-керамика (рис.) Равновесные состояния фаз и их отклонения в сторону тетрагональности и орторомбичности оценивались по изменению относительной интенсивности двух средних рефлексов 005(014) и 113 в районе

$2\theta = 38-41^\circ$, ответственных за заполнение кислородных позиций [6], и исходя из того, что при $b \approx 1$, рефлекс 113 должен быть сильнее 005(014) и их отношение по теории должно составлять 1,35 при одинаковой интенсивности самой сильной линии 110(103).

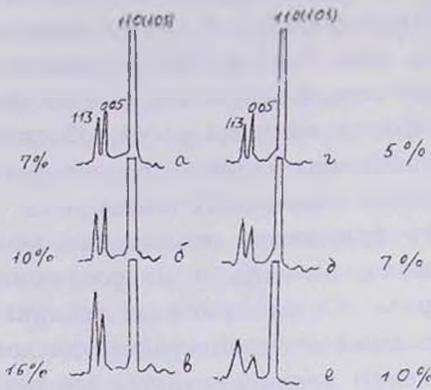


Рис. Равновесные состояния фаз и их отклонения в зависимости от процентного содержания ПММА в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ПММА (а-в) и при отжиге в токе кислорода (г-е).

$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при отжиге в токе кислорода после процесса горячего прессования смеси порошков полимера и сверхпроводящей керамики (рис.а-е).

Таким образом, физико-химические исследования ВСПКК показали, что метод горячего прессования порошкообразных полимеров с сверхпроводящей керамикой $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ позволяет управлять структурными характеристиками композиций, варьируанием их процентного содержания полимер-керамика. Получены высокотемпературные сверхпроводящие композиции с сохранением критической температуры СП-перехода.

**ԲԱՐՉՐ ՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐ ԽԵՅԵՂԵՆ
ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԱԿԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Ն. ՄԻՐՁՈՅԱՆ,
Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Փոշենման պոլիմերների հետ բարձրամոլեկուլային պոլիէթիլենի, քլորոպրենային կաուչուկի, պոլիմեթիլմետակրիլատի, գերհաղորդիչ խեցեղենի ($YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$) տաք

մամլման եղանակը թույլ է տալիս ստանալ կայուն կոմպոզիցիաներ պահպանելով դերձադորդիչ անցման կրիտիկական ջերմաստիճանը:

Ռենտգենոգրաֆիկ եղանակով գնահատվել է թթվածնի պարունակությունը կոմպոզիցիաներում: Ցույց է տրված դձ-անցման կրիտիկական ջերմաստիճանի կախումը կոմպլեքսի թթվածնի պարունակությունից, վանդակացանցի օրթոռոմբիկ աղետումից:

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING POLYMER-CERAMIC COMPOSITIONAL MATERIALS

E. R. ARAKELOVA, A. E. BAGDASARIAN, G. N. MIRZOYAN,
A. O. TONROYAN and S. P. DAVTIAN

Hot pressing of polymer powders (high molecular polyethylene, chloroprene resins, polymethylmetacrylate) with $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ superconducting ceramic permits to obtain stable compositions with storable critical temperature of superconducting transition. By the X-ray diffraction method content of oxygen in composistes were determined, which shows that the critical temperature of transition depends on oxygen content in composistes, as well as on orthorombic deflection of the network.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jorgensen J.D., Hinks D.J., Hunter B.A., Hitterman R.L., Mitchell A.W., Radaeli P.G. — High Tc UPDATE, 1992, v.6, №6, March 16.
2. Hascicek Y.S., Testardi L.R., Leventouri Th., Liarokapis E., Martinez L. — J. Phys. Chem., 1990, v.68, №8, p.4178.
3. Rayan K.L., German R.M., Knorr B.D. — JOM, 1989, v.41, №4, p.28.
4. Siauki Siguru, Asada Shinji, Takahashi Minoru, Hikichi Yasuo — J. Amer. Ceram. Soc., 1991, v.74, №4, p.714.
5. Кузьмичева Г.М., Хлыбов Е.П. — Неорг. материалы, 1990, т.26, №6, с.1264.
6. Wang Huaqin, Zhang Shiyuan, Jin Tongheng, Han Shiyong — Modern Physics Letters B., 1987, v.1 №8, p.289.

МИКРОТВЕРДОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
СТЕКЛА МАГНИЕВОБОРАТНОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ
СИСТЕМЫ

Е. В. КУМКУМАДЖЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 3 VI 1996

Показано, что химическая стойкость исследованных стекол по отношению к различным реагентам находится в обратной зависимости от величины радиуса катиона вводимого фторида. Присутствие фторида приводит к разрыхлению структуры каркаса стекол, снижая микротвердость и химическую стойкость. Присутствие оксида алюминия способствует более компактной упаковке стекла, увеличивая микротвердость.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Фторсодержащие боратные стекла представляют определенный практический интерес для сплавления с титаном и его сплавами [1,2]. Однако невысокие значения механических характеристик и низкая химическая устойчивость этих стекол являются основными препятствиями для их широкого использования. В настоящей работе приводятся результаты по исследованию микротвердости и химической устойчивости стеклообразной системы $MgB_2O_4-RF_2$ (где $R-Mg, Ca, Sr, Ba$) и части системы $MgB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$, где при постоянном содержании $MgB_2O_4=60$ мол.% RF_2 заменялся на Al_2O_3 .

Микротвердость стекол определялась методом вдавливания на приборе "ПМТ-3". Экспериментально была определена

область, в которой микротвердость мало зависела от величины прикладываемой нагрузки (50–75 л). Величина микротвердости вычислялась как среднее из 10 определений. Погрешность определения микротвердости составила 0,5%. Время выдержки индентора под нагрузкой выбрано 20 с, в течение которого достигается равновесное состояние. Все испытанные образцы были отожжены и механически полированы.

Испытания химической устойчивости проводились кипячением отполированных образцов в дистиллированной воде и 0,1 М растворе HCl в течение 3 ч.

Таблица

Зависимость микротвердости стекол от их состава

Состав стекла			$\Delta H, \text{МН/М}^2$
$\text{MgB}_2\text{O}_4, \text{ мол.}\%$	хим. состав фторида	$\text{RF}_2, \text{ мол.}\%$	
90	$\text{CaF}_2/\text{AlF}_3$	10	6100
70	— " —	30	5900
40	— " —	60	5200
80	BaF_2	20	5600
60	— " —	40	5150
40	— " —	60	4500
90	SrF_2	10	6150
70	— " —	30	6052
50	— " —	50	5620
80	CaF_2	20	6430
60	— " —	40	6430
40	— " —	60	5950
90	MgF_2	10	5970
80	— " —	20	5950
70	— " —	30	5890
90	Al_2O_3	10	6100
70	— " —	30	6254
60	— " —	40	6270
60*	$\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30/10	5790
60*	— " —	20/20	6290
60*	— " —	10/30	6450
60*	Al_2O_3	40	6270

* — разрез $\text{Al}_2\text{O}_3=60 \text{ мол.}\%$

В таблице приведены результаты измерений микротвердости исследованных стекол. Как видно из приведенных данных, введение фторидной эвтектики (10-60 мол.%) понижает микро-

твердость с 6100 до 5200 MH/M^2 . По всем псевдобинарным системам $MgB_2O_4-RF_2$ введение фторидов приводит к понижению микротвердости. Наблюдается определенная связь между микротвердостью и величиной катиона вводимого фторида.

Сильнее сказывается на величине микротвердости введение BaF_2 . Что касается системы $MgB_2O_4-Al_2O_3$, то нарастание концентрации Al_2O_3 в стекле повышает микротвердость. Все исследованные стекла имеют микротвердость выше 2000 MH/M^2 и, согласно [3], механизм их разрушения должен быть отличен от механизма хрупкого разрушения, т.е. для большинства исследованных стекол, при определенных условиях, предел текучести должен достигаться раньше предела прочности. "Пластичность" стекол при высоких давлениях обуславливается рыхлостью структуры, т.е. наличием в структуре стекла значительного количества микропустот — свободных микрообъемов, возникающих и исчезающих в расплаве из-за тепловых и концентрационных флуктуаций и фиксирующихся в стекле в температурной области стеклования.

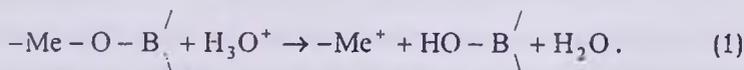
Объем микропустот можно рассчитать по формуле $H_v = T \cdot 3K/V$, где V — объем микропустот, T — температура стеклования, K — постоянная Больцмана, H_v — значение микротвердости [3,8]. Рассчитанный объем микропустот составляет для систем $MgB_2O_4-RF_2$ и $MgB_2O_4-Al_2O_3$ соответственно 5,2÷6,4 и 6,1÷6,3 Å . Анализ значений V стекол изученных систем показывает, что с введением RF_2 усиливается степень разрыхленности структуры по сравнению с силикатными стеклами. Для стекол с высоким содержанием фторидов определяющими в каркасе стекла являются фторсодержащие группировки [4], отличающиеся низкими значениями энергии межмолекулярных связей, что приводит к снижению значений микротвердости. Таким образом, вероятнее всего, низкие значения микротвердости фторсодержащих стекол определяются тем, что процесс микровдавливания из-за наличия слабых химических связей осуществляется по ослабленным связям фтора в сетке стекла. Увеличение микротвердости при замене фторидов на Al_2O_3 по разрезу $MgB_2O_4 = 60 \text{ мол.}\%$ связывается нами с более компактной упаковкой структуры стекла вследствие увеличения пространственной увязанности структурных мотивов стекла.

Щелочные, нейтральные и кислотные растворы заметно разрушают стекла всех семейств, в частности боратных. переводя металлы в гидроксиды, а оксиды — стеклообразователи — в анионы. Устойчивость таких стекол определяется скоростью растворения в том или ином реагенте [5]. Как правило, защитной пленки на таких стеклах не образуется. Систематических исследований процессов химического разрушения боратных и фторборатных стекол в литературе не приводится. Сложность химического состава требует определения устойчивости к нужному реагенту в каждом отдельном случае.

Химическая стойкость стекол к реагентам (H_2O , HCl) нами оценивалась как по потерям веса, так и по изменениям pH раствора, т.к. результатом взаимодействия стекла с реагентами, кроме потери веса материала, является также изменение концентрации ионов водорода в растворе.

Результаты определения химической устойчивости стекол систем $MgB_2O_4-RF_2$ и $MgB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$ по разрезу $MgB_2O_4 = 60 \text{ мол.}\%$ (замена RF_2 на Al_2O_3) к действию дистиллированной воды и 0,1 M раствору HCl представлены на рисунке.

При рассмотрении рисунка можно отметить общую закономерность, заключающуюся в том, что с увеличением содержания фторидов наблюдается рост потерь веса (за исключением MgF_2). Причем в кислой среде наблюдающиеся потери значительно выше. Одновременно отмечается закономерное повышение кислотности растворов, в которых проводились испытания. По-видимому, разрушающими по отношению к стеклу структурными элементами раствора являются ионы гидроксония. Ион гидроксония легко разрушает связь $Me-O$ в соответствии с нижеприведенным механизмом [6].



Во второй стадии гидратированный ион металла переходит в раствор. В случае алюмоборатных стекол связь $Al-O$ под действием ионов гидроксония также способна к протонизации, и алюминий в виде гидратированного иона переходит в раствор.

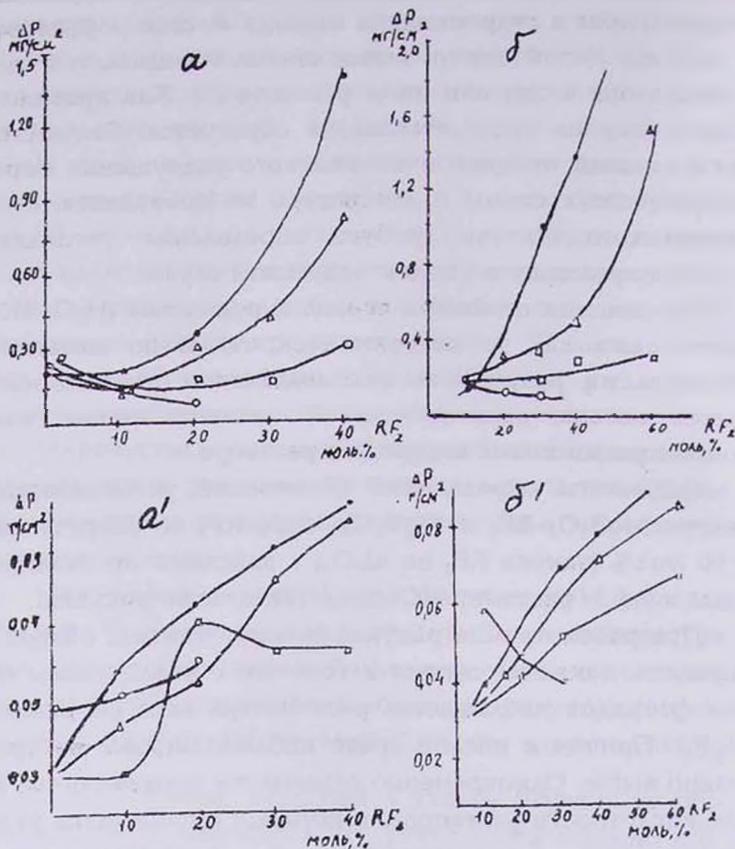
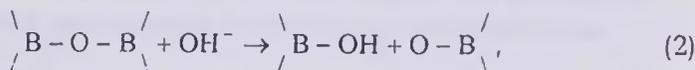
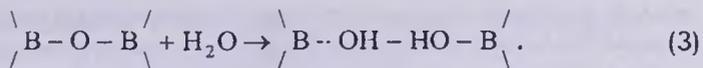


Рис. Изменение растворимости стекол систем $MgB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$ по разрезу $MgB_2O_4=60$ мол. % (а, а') и $MgB_2O_4-RF_2$ (б, б') в зависимости от концентрации RF_2 в дистиллированной воде (а, б) и 0,1 М НСl (а', б'). • — BaF_2 ; Δ — SrF_2 ; \square — CaF_2 ; \circ — MgF_2 .

По-видимому, в результате реакции (1) связь $Me-O-B$ заменяется на $B-O-N$, но цепочка $B-O-B$ под действием иона гидроксония практически не распадается. Распад структуры $B-O-B$ протекает, вероятнее всего, по следующему механизму: с увеличением координационного числа бора при присоединении гидроксильных ионов или молекул воды с последующим гидролизом:





Таким образом, переход в раствор катионов и анионов стекла протекает по принципиально разным реакциям. Переход катионов происходит по реакции ионного обмена, а переход анионов — или за счет их гидратации всей анионной цепочки в целом, или путем медленной деполимеризации структурного каркаса боратного стекла.

Подводя итог вышеизложенного, можно сделать вывод, что действие воды на стекла, прежде всего, выражается гидратацией ионов металла, анионов, нейтральных молекул, полимерных цепочек и переводе их в раствор. Как видно из рисунка, наиболее сильно на изменение потерь веса (ΔP) влияют первые добавки MgF_2 (до концентрации 10-12 мол.%). В целом изменение ΔP стекол от состава согласуется с изменением его плотности [8], т.е. увеличение плотности стекол приводит к возрастанию их химической устойчивости.

Относительно влияния величины радиуса катиона вводимого фторида на химическую стойкость нужно отметить следующее: химическая стойкость стекол в воде и кислоте находится в обратной зависимости от величины радиуса катиона вводимого фторида. Наиболее стойкими к химическому разрушению (как в H_2O , так и в 0,1 М НСl) оказались магнезоборатные стекла, что связано с большой силой поля катиона Mg^{2+} . Есть предположение о зависимости между силой поля притяжения кислородными и другими атомами (Mg, Ca и т. д.) и химической устойчивостью алюмосиликатных стекол [6]: с увеличением силы притяжения (Mg-0,447, Ca-0,330) химическая устойчивость повышается. Аналогичное наблюдается также для стекол алюмоборатной системы: увеличение силы поля катиона фторида приводит к заметному увеличению химической стойкости стекол эквимолекулярного состава.

ՀՅՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԻՎՐՈՎԱՐԾՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ե. Վ. ԿՈՒՍԿՈՒՄԱԶՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Հետազոտված է ֆտոր պարունակող մագնեզիոմբորատային ապակիների քիմիական կայունությունը և միկրոկարծրությունը: Ցույց է տրված, որ ապակիների քի-

միական կայունությունը, կախված տարբեր միջավայրերից, հակադարձելիորեն է կախված ներմուծված ֆտորիդների կատիոնների իոնական շառավղի մեծությունից:

Ալյումինիումի օքսիդի ներկայությունը նպաստում է ապակիների միկրոկարծրության և քիմիական կայունության մեծացմանը, որը հավանաբար կապված է այս համակարգի ապակիների կառուցվածքային ցանցի ավելի խիտ ծրարման հետ:

MICROSOLIDITY AND CHEMICAL STABILITY OF THE FLUORINE CONTAINING MAGNESIUMBORATE GLASSES

E. V. KOUMKOUMAJIAN and N. B. KNIAZIAN

Some properties of the fluorine containing magnesiumborate glasses have been studied. It has been shown that chemical stability of the glasses is in reverse order from the cation radius of the fluoride. The presence of fluorine breaks down structural body of glasses, reducing their microsolidity and chemical stability. Aluminium oxide helps to increase density of the glasses of the some time increasing their microsolidity and chemical stability.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б., Костанян К.А. — Труды X Всесоюзной конференции "Конструкции и технология изделий из неметаллических материалов". М., 1986, с.83.
2. Журалев Г.И. — Химия и технология термостойких неорганических покрытий. Л., Химия, 1975, 200с.
3. Бартенев Г.М. — Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., Наука, 1974, 203с.
4. Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б., Костанян К.А. — Арм. хим. ж., 1989, т.42, №7, с.445.
5. Китайгородский И.И. — Технология стекла. М., Стройиздат. 1961, 622с.
6. Лысенко Л.И. — В сб.: "Свойства и разработка новых оптических стекол". Л., Химия, 1977, 156с.
7. Коттон Ф., Уилкинс Дж. — Современная неорганическая химия. М., Мир, 1969, 189с.
8. Аллен А.А. — Химия стекла. Л., Химия, 1974, 352с.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 543+547.975.1

ВЫДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ АРАРАТСКОЙ КОШЕНИЛИ
(PORPHYROPHORA HAMELLI BRANDT)

С. А. НЕРСИСЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 III 1997

Исследован процесс экстракции красителя из араратской кошенили (*porphyrophora hamelii brandt*) водой и спиртами, определены оптимальные условия, обеспечивающие количественный переход красителя в раствор.

Разработаны способы выделения красителя из экстрактов как в виде нерастворимых комплексов, так и в виде водорастворимой натриевой соли.

Рис.1, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

С начала 70-х годов перед химической наукой Армении была поставлена задача выделения известного с незапамятных времен и описанного многими историками древности красного красителя из араратской кошенили (вордан кармир) [1]. Большую заслугу в исследовании биологических аспектов проблемы и постановке задачи по выделению красителя имеет Институт зоологии НАН Армении [2]. Исследования по выделению красителя из организма араратской кошенили впервые были проведены на современном научном уровне в ИОХ НАН Армении [3].

Сотрудниками института был разработан простой метод выделения красителя из кошенили в виде нерастворимых комплексов с катионами многовалентных металлов. При этом два процесса, а именно, обезжиривание сырья и экстракция

красителя проводились одновременно, действием на свежесоб-
ранный материал хлороформом. Из хлороформного слоя в
последующем количественно выделялись липиды, а из водного
— краситель.

Наряду с араратской известна также и мексиканская коше-
пиль (*Dactilopus Coccus Sacti*), из которой выделяют краситель
— карминовую кислоту [4]. Экстракцию ведут водными щелоч-
ными растворами или смесью вода-этанол. После фильтрации
краситель осаждают добавлением солей кальция и алюминия
[5]. Полученный таким образом пигмент не растворим в воде,
содержит большое количество белков, других высокомолекуляр-
ных соединений и липидов в качестве примесей.

Применение описанных методов для выделения красителя
из араратской кошенили оказывается ограничено из-за высоко-
го содержания липидов в организме последней по сравнению с
мексиканской (более чем в 10 раз). В результате экстракции
щелочными растворами происходит гидролиз жиров с образо-
ванием поверхностно-активных солей жирных кислот, что в
конечном итоге ведет к образованию устойчивых коллоидов в
виде трудно фильтруемых растворов, сильно загрязненных
побочными веществами.

Целью настоящей работы являлось исследование более
эффективных путей выделения красителя из организма насеко-
мого как в виде нерастворимого пигмента, так и водораствори-
мой соли.

Как нам представлялось, выделение красителя из естествен-
ного сырья должно включать следующие операции: предвари-
тельную обработку, перевод красителя в раствор (экстракцию),
очистку раствора, осаждение красителя, очистку красителя.

Нами проводилось исследование процессов экстракции
красителя водой и спиртами. Предварительно кошениль высу-
шивалась при температуре 70-80°C в течение 5-6 ч.

Для определения оптимальных условий экстракции варьиро-
вались следующие параметры: температура, продолжительность
процесса, соотношение биомасса : экстрагент.

В случае экстракции водой с целью исключения потерь
красителя в виде нерастворимых комплексов с катионами
металлов вода декатионизировалась. С целью увеличения
смачиваемости материала и интенсификации процесса в воду

добавлялись поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие, как моно-, ди- и тристеарат глицерина, Na-соли жирных кислот (табл.1).

Эффективность экстракции контролировалась спектрофотометрическим методом. Оптическая плотность экстракта (A) измерялась при разбавлении 0,1 n раствором HCl для обеспечения прямолинейной зависимости оптической плотности от концентрации (рис.).

Параллельно определялось количество суммарного проэкстрагированного вещества (m). При определении эффективности процесса экстракции основывались на величине A/m для каждого экстракта, которая прямо пропорциональна количеству красителя, перешедшего в раствор, в пересчете на единицу массы суммарного проэкстрагированного вещества.

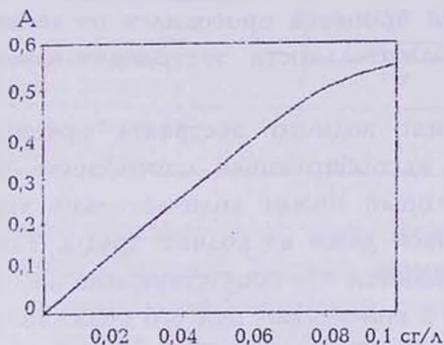


Рис. Зависимость оптической плотности (A) от концентрации (c г/л).

Для свежесобранной и высушенной кошенили были определены наиболее подходящие условия экстракции: температура 120-130°C, продолжительность процесса 1 ч, соотношение биомасса : декатионизированная вода 1:(8-10) на первой стадии экстракции и 1:(4-6) — на второй. Экстрагент содержал 0,1-0,2% ПАВ. Повышение температуры до 130°C позво-

ляет не только ускорить процесс диффузии, но и получить легкофильтруемый раствор за счет термической коагуляции высокомолекулярных веществ, обычно мешающих при низкотемпературной экстракции естественного сырья. После двукратной противоточной экстракции степень извлечения красителя составляла 90-95%.

Для комплексного использования сырья с целью выделения наряду с красителем и липидов был исследован процесс экстракции красителя низшими спиртами, обеспечивающими переход в раствор и красителя, и липидов. Для количественного перевода красителя в спиртовой раствор в спирт добавлялась

соляная кислота из расчета 5% от массы сырья. Соотношение спирт:сырье = (4-5):1. После двукратной экстракции краситель и липиды количественно переходили в раствор.

Таблица 1

Степень извлечения красителя (в вес.%) при экстракции декатионизированной водой с добавками различных ПАВ

Добавка	Моностеарат глицерина		Дистеарат глицерина		Тристеарат глицерина		Олеат натрия		Стеарат натрия		Нет
	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	
содержание, %											
вид сырья											
свежесобранная	95	95	90	93	92	93	85	87	85	87	70
высушенная	90	92	88	92	88	90	80	85	80	85	40

Контроль эффективности процесса проводился по описанному выше способу. Продолжительность экстракции составляла 2×20 мин.

Для очистки (осветления) водного экстракта красителя использовалась уникальная адсорбирующая способность свежесосажденного $Al(OH)_3$, который может количественно хемосорбировать полярные примеси даже из водной среды. Таким образом предварительно удаляются все сопутствующие вещества, способные соосаждаться с красителем при его осаждении в виде алюминиевого комплекса. При этом теряется не более 2% красителя.

Выделение красителя в виде не растворимых в воде комплексов резко ограничивает области его применения. Поэтому возникает необходимость выделять краситель в водорастворимой форме. С этой целью была изучена растворимость красителя в органических растворителях, таких, как ацетон, метанол, этанол, пропанол, диоксан и т.д. Оказалось, что краситель в той его форме, в какой он находится в организме кошерных рыб, заметно не растворяется ни в одном из перечисленных растворителей. На этом факте основаны разработанные нами способы выделения водорастворимой формы красителя из водного и спиртового экстрактов.

Из водного экстракта краситель осаждался добавлением метанола, этанола или ацетона.

Из спиртовых экстрактов осаждение велось добавлением растворов гидроксидов калия или натрия в соответствующем спирте. При этом краситель переходит в соответствующую соль, не растворимую в спиртах, но растворимую в воде. Продукты анализировались на содержание азота, катионов и липидов. Данные анализа приведены в табл.2.

Таблица 2

Данные анализа примесей в красителе (пигменте), полученных описанными способами

Содержание, %	азот	катионы Na ⁺ Al ³⁺		липиды
Способ получения				
экстракция водой, осаждение Al ³⁺	2,5	1,6	4,0	4,2
то же, с предварительным осветлением	0,6	1,8	1,1	0,8
экстракция водой, осаждение этанолом	1,6	0,5	2,2	1,2
экстракция этанолом, осаждение NaOH	4,1	1,0	3,0	10,5

Таким образом, нами разработаны оптимальные способы экстракции красителя (вордан кармир) из организма араратской кошенили водой и спиртами, очистки экстрактов и осаждения красителя в виде водорастворимой соли и не растворимого в воде комплексного соединения с Al³⁺. Наиболее экономичным способом является экстракция водой, если учесть, что из водного раствора можно выделить как нерастворимые комплексы, так и водорастворимые Na-соли красителя. Добавки малых количеств ПАВ увеличивают степень и скорость экстракции. Повышение температуры экстракции приводит к увеличению степени чистоты экстракта.

Экспериментальная часть

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре "СФ-16" в кварцевой кювете толщиной 1 см. Экстракты разбавляли 0,1 н раствором HCl, что обеспечивало прямолинейность зависимости оптической плотности (А) от концентрации (с) (рис.). Спиртовые экстракты после разбавления фильтровали.

Продолжительность экстракции определяли путем измерения времени достижения стационарности оптической плотности экстракта при длине волны 500 $\mu\text{м}$.

Этиловый и метиловый спирты предварительно перегоняли, чистоту контролировали методом ГЖХ.

Воду декатионизировали пропусканием через колонку диаметром 2 см, наполненную катионитом КУ-2 в Н-форме со скоростью 10 мл/мин .

Азот определяли элементным анализом образца. Данные приведены в табл.2.

Содержание катионов в красителе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре "Perkin-Elmer 603". Данные анализов на Na и Al приведены в табл.2.

Определение липидов. Предварительно взвешенную пробу массой 0,1-0,2 г (точная навеска) растворяли в 10 мл смеси этанола с 0,1 н HCl в соотношении 1:1 при температуре 40-45°C. Добавляли 10 мл свежеперегнанного хлороформа, водно-спиртовый слой отделяли, хлороформный слой промывали декатионизированной водой, сушили над безводным сульфатом натрия. Хлороформ отгоняли под слабым вакуумом при температуре 60°C. Остаток — суммарные липиды, взвешивали. Данные приведены в табл.2.

Определение степени извлечения красителя. Взвешенный образец сухих остатков кошенили перемешивали с десятикратным количеством 0,1 н раствора NaOH при нагревании на водяной бане при 60°C. Через 15 мин подкисляли 1 н раствором HCl до pH1, фильтровали. Содержание красителя в фильтрате определяли описанным выше спектрофотометрическим способом. Данные приведены в табл.1.

Экстракция красителя этанолом (или метанолом). К 50 г свежесобранной кошенили добавляли 50 мл 95% экстрагента и гомогенизировали. Смесь переносили в 500 мл колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, добавляли 200 мл экстрагента и 2,5 мл концентрированной HCl. Смесь нагревали при перемешивании на водяной бане при температуре 60°C (50°C, соответственно) в течение 15-20 мин, охлаждали до комнатной температуры, фильтровали. Экстракцию повторяли с помощью 200 мл этанола (метанола), содержащего 2,5 мл HCl,

фильтровали. Объединенные экстракты упаривали под слабым вакуумом до объема 100 мл и фильтровали.

Выделение красителя из спиртовых экстрактов. К 100 мл спиртового экстракта, полученного описанным выше способом, добавляли при перемешивании раствор 1,5 г NaOH в 10 мл спирта. Перемешивание продолжали в течение 10-15 мин, фильтровали через пористый стеклянный фильтр. Осадок на фильтре промывали 25 мл теплого спирта и сушили при температуре 60-65°C.

Экстракция водой. 50 г свежей или высушенной кошенили (самки) гомогенизировали с 50 мл декатионизированной воды. Смесь переносили в герметически закрываемый сосуд, добавляли 400 мл декатионизированной воды, в которой предварительно было растворено необходимое количество ПАВ, и нагревали сосуд при 120-130°C в течение 20-30 мин. После охлаждения раствор фильтровали. Остатки повторно экстрагировали 250 мл экстрагента. Фильтровали, фильтраты объединяли, упаривали до объема 100 мл.

Освещение водных экстрактов. К 100 мл водного экстракта красителя, полученного описанным выше способом, прибавляли 1 мл 0,1 н раствора NaOH, перемешивали, добавляли эквивалентное количество $AlCl_3$ в 10 мл воды, нагревали на кипящей водяной бане около 30 мин, охлаждали, фильтровали.

Осаждение красителя из водных экстрактов в виде водорастворимой соли. К 100 мл водного экстракта красителя, полученного описанным выше способом, прибавляли при перемешивании 50 мл ацетона или этанола, охлаждали проточной водой, фильтровали.

Осаждение красителя из водных экстрактов в виде нерастворимых комплексов. К осветленному фильтрату прибавляли 25 мл 0,1 н раствора $AlCl_3$, перемешивали, прибавляли 25 мл 0,1 н раствора NaOH, перемешивали, охлаждали, фильтровали.

ՄՐՄՐԱՏՅԱՆ ՈՐԴԱՆ ԿԱՐՄԻՐԻՑ (PORPHYROPHORA
HAMELLI BRANDT) ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԻ ԿՈՐՉՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է որդան կարմիրից ներկանյութի քանակական էքստրակցիայի պրոցեսը ջրով և սպիրտներով: Մշակված են էքստրակտներից ներկանյութի անջատման եղանակներ ինչպես անլուծելի կոմպլեքսի, այնպես էլ ջրալուծ նատրիումական աղի ձևով:

SEPARATION OF PIGMENT FROM ARMENIAN COCHINEAL
(PORPHYROPHORA HAMELLI BRANDT)

S. A. NERSISIAN and A. V. MUSHEGIAN

The quantitative extraction of pigment from Armenian cochineal with water and alcohols has been investigated.

The methods for separation of pigment from extracts in the form of insoluble complexes, as well as the water soluble sodium salt have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авадбебян С.Т.* — Биол. ж. Армении, 1974, т.27, №3, с.110.
2. **Саркисов Р.Н.* — Биологические основы и принципы использования естественных популяций насекомых и их разведение в искусственных условиях для промышленных целей (на примере араратской кошенили *porphyrophora hamelli brandt* (homoptera, coccoidae)). Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора биолог. наук.
3. Армянская энциклопедия, т.8, с.642.
4. *Шунк Е., Мархлевски П.* — Berichte, 1894, т.27, с.2979.
5. Anon. Fed. Regist. 14Dec. 1968, 33 (243), 18577-8-С.А. 1969, 56376q.

*Авторы выражают искреннюю благодарность Р.Н.Саркисову за постоянную помощь и поддержку при выполнении настоящего исследования.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ И ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.28 + 547.473.2 + 547.572 + 547.642 + 547.723 + 547.739 + 547.789.1 + 547.811

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА
В ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИРАНАХ

Р. А. КУРОЯН

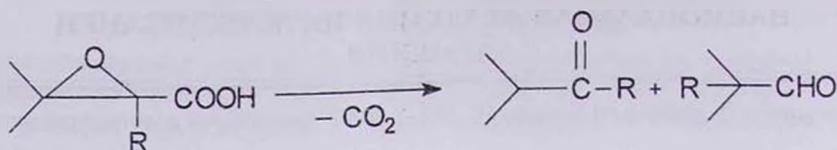
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 VIII 1995

Систематизированы работы по декарбоксилированию глицидных кислот и раскрытию оксиранового цикла различными реагентами в глицидных кислотах и их различных производных, раскрытию оксиранового цикла в глицидных эфирах и глицидных нитрилах натриймалоновым эфиром. Выявлены две общие закономерности раскрытия оксиранового цикла, которые обусловлены как строением глицидных кислот и их производных, так и реакционной средой.

Реакции несимметрично замещенных оксиранов под действием различных реагентов могут привести как к раскрытию оксиранового цикла с образованием двух структурных изомеров, так и к перегруппировкам [1-4]. Реакция декарбоксилирования глицидных кислот также являлась предметом многочисленных исследований в связи с тем, что она используется для получения новых карбонильных соединений. В первых работах по синтезу и изучению реакции декарбоксилирования α -алкилзамещенных глицидных кислот было отмечено [5], что процесс может сопровождаться перегруппировкой углеродного

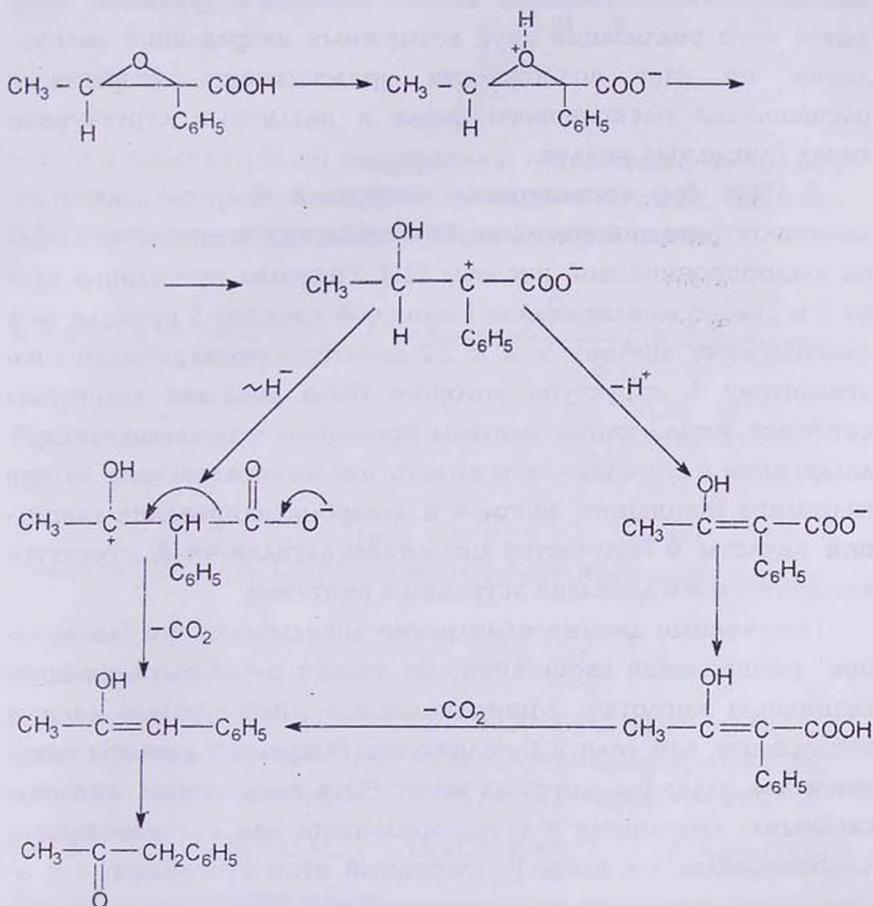
скелета, т.е. α -заместитель перемещается в β -положение и вместе с кетоном образуется и альдегид по схеме:



Несостоятельность данного вывода была доказана другими исследователями. Так, Муссерон и др. [6,7] показали, что при декарбоксилировании глицидных кислот ряда циклогексана, в α -положении которых находятся алкильные радикалы, получаются только кетоны. Такие же данные впоследствии были получены другими авторами [8-11]. В дальнейшем был дан механизм декарбоксилирования глицидных кислот, сходный с механизмом декарбоксилирования β -кетокислот [12]. Долгое время эта точка зрения не подвергалась сомнению, и считалось, что декарбоксилирование глицидной кислоты любого строения приводит к одному карбонильному соединению, причем карбонильная группа образуется за счет того углеродного атома, который в глицидной кислоте содержит карбоксильную группу, т.е. всегда происходит β (C-O) разрыв оксиранового цикла.

Первые данные о том, что оксирановое кольцо в глицидных эфирах может разрываться у α -углеродного атома, были получены при изучении фотохимических реакций. Так, Темникова и др. [13-16], исследуя фотохимический распад некоторых глицидных эфиров и нитрилов, в продуктах реакции обнаружили соединения, образование которых обусловлено α (C-O) разрывом оксиранового цикла, причем было отмечено, что электронная природа заместителей в оксирановом цикле определяет направление его распада. Аналогичные работы были проведены и другими авторами [17-19]. В 1970г. Сингх и Каган исследовали декарбоксилирование α -фенил-, α -фенил- β -метил- и α -фенил- β , β -диметилглицидных кислот [20]. Результаты исследования показали, что декарбоксилирование α -фенил- β -метилглицидной кислоты приводит к единственному нейтральному соединению — фенилацетону. Этим фактом впервые установлено, что в

данном случае направление разрыва оксиранового цикла полностью меняется и образуется "аномальный" карбонилсодержащий продукт. Полученный результат авторы объясняют промежуточным генерированием стабилизированного бензильного карбокатиона. Обсуждая возможные пути получения фенилацетона из двух теоретически существующих – гидридное перемещение или потеря протона у β -углеродного атома, авторы предпочтение дают последнему, учитывая то обстоятельство, что при расщеплении α -фенил- β -метилглицидной кислоты в среде оксида дейтерия в фенилацетоне метиленовая группа содержит два атома дейтерия. При гидридном перемещении этот углеродный атом должен был содержать один атом дейтерия и один атом водорода.

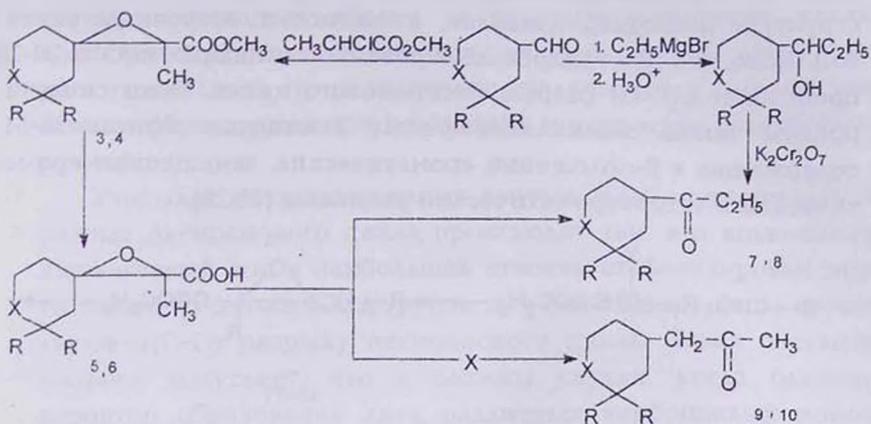


При декарбоксилировании α -фенилглицидной кислоты 1 единственным нейтральным продуктом реакции является фенил-ацетальдегид. Но при декарбоксилировании α -фенил- β,β -диметилглицидной кислоты 2 выделены два нейтральных продукта — фенилизопропилкетон и метил- α -фенилэтилкетон в соотношении 4:1. Полученные данные показывают, что при расщеплении глицидной кислоты 1 оксирановое кольцо раскрывается у α (C-O) связи, а в случае 2 — расщепление оксиранового кольца происходит как у α -, так и у β (C-O) связи и сопровождается перегруппировкой. Впервые показав, что оксирановое кольцо в глицидных кислотах может разрываться у α (C-O) связи, Сингх и Каган ограничивались рассмотрением только выше отмеченных трех случаев. Тем не менее, они предложили схему декарбоксилирования глицидных кислот, которая в принципе, показывая пути реализации двух возможных направлений расщепления, не дает возможности предсказывать направление расщепления оксиранового цикла в различных структурных типах глицидных кислот.

В 1980г. был синтезирован глицидный эфир на основе 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоксальдегида и метилового эфира α -хлорпропионовой кислоты [21]. Гидролиз глицидного эфира 3 и декарбоксилирование глицидной кислоты 5 привели не к замещенному ацетону 9, а к 2,2-диметилтетрагидропиран-4-этилкетону 7, структура которого была доказана встречным синтезом. Аналогичные синтезы проведены с циклогексанкарбальдегидом и показано, что вместо циклогексил-ацетона 10 при гидролизе глицидного эфира 4 и декарбоксилировании глицидной кислоты 6 получается циклогексилэтилкетон 8, структура которого также доказана встречным синтезом.

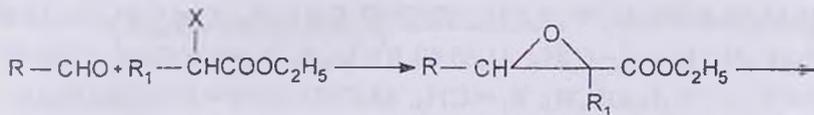
Полученные данные однозначно доказывают, что "аномальное" расщепление свойственно не только α -фенилсодержащим глицидным кислотам. Многочисленные литературные данные показывают, что если в β -положении глицидной кислоты находятся два радикала, которые могут быть алкильными, циклоалкильными, арильными и гетероарильными или их возможными комбинациями, т.е. когда β -углеродный атом третичный, а в α -положении находятся незамещенные или замещенные алкиль-

ные радикалы, то декарбоксилирование всегда приводит к образованию карбонильного соединения, соответствующего раскрытию оксиранового цикла у β -углеродного атома [8-12, 22-27].

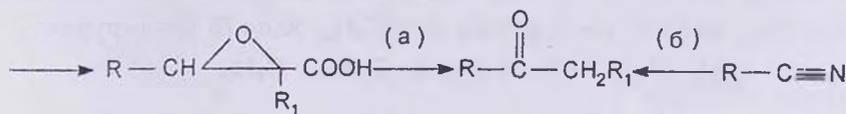


3,5,7,9 X = O, R = CH₃; 4,6,8,10 X = CH₂, R = H

Поэтому в работах [28,29] исследованы содержащие по одному заместителю в α - и β -положении глицидные кислоты, полученные из соответствующих эфиров по следующей схеме:



11-19

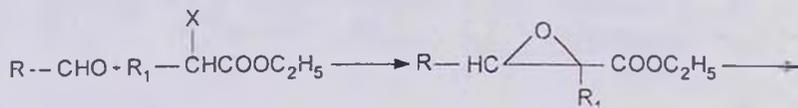


20-28

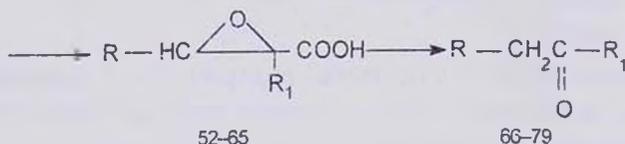
29-37

- | | |
|---|---|
| 11,20,29 R = i-C ₃ H ₇ ; R ₁ = CH ₃ . | 12,21,30 R = i-C ₃ H ₇ ; R ₁ = C ₂ H ₅ . |
| 13,22,31 R = i-C ₃ H ₇ ; R ₁ = n-C ₃ H ₇ . | 14,23,32 R = i-C ₃ H ₇ ; R ₁ = n-C ₄ H ₉ . |
| 15,24,33 R = n-C ₃ H ₇ ; R ₁ = CH ₃ . | 16,25,34 R = n-C ₄ H ₉ ; R ₁ = CH ₃ . |
| 17,26,35 R = ; R ₁ = C ₂ H ₅ . | 18,27,36 R = ; R ₁ = n-C ₃ H ₇ . |
| 19,28,37 R = ; R ₁ = n-C ₄ H ₉ . | |

Установлено, что при гидролизе глицидных эфиров 11-19 изомеризация не происходит и получаются только глицидные кислоты 20-28, декарбоксилирование которых дает кетоны 29-37, структура последних доказана, в частности, встречным синтезом. Ясно, что при декарбоксилировании глицидных кислот 20-28 происходит $\alpha(\text{C}-\text{O})$ разрыв оксиранового цикла. Были синтезированы также α -алкиламещенные глицидные эфиры 38-51, содержащие в β -положении ароматические, замещенные ароматические и гетероароматические радикалы [28,29].



38-51



52-65

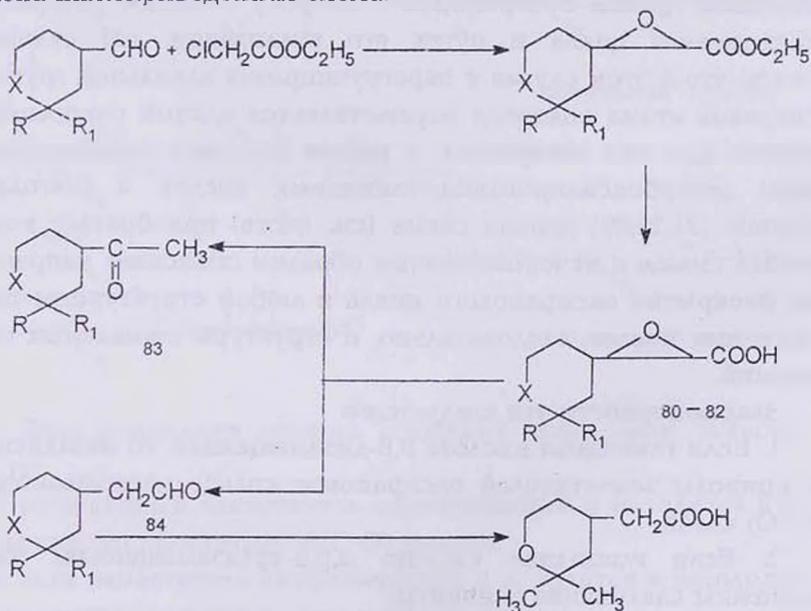
66-79

38,52,66 R = C₆H₅; R₁ = CH₃. 39,53,67 R = C₆H₅; R₁ = C₂H₅. 40,54,68 R = C₆H₅; R₁ = n-C₃H₇. 41,55,69 R = C₆H₅; R₁ = n-C₄H₉. 42,56,70 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R₁ = CH₃. 43,57,71 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R₁ = C₂H₅. 44,58,72 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R = n-C₃H₇. 45,59,73 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R₁ = n-C₄H₉. 46,60,74 R = P-C₁C₆H₄; R₁ = CH₃. 47,61,75 R = P-O₂NC₆H₄; R₁ = CH₃. 48,62,76 R = 2-фурил; R₁ = CH₃. 49,63,77 R = 2-фурил; R₁ = C₂H₅. 50,64,78 R = 2-фурил; R₁ = n-C₃H₇. 51,65,79 R = 2-фурил; R₁ = n-C₄H₉.

В спектрах ПМР всех ароматических и гетероароматических кетонов 66-79, полученных при декарбоксилировании глицидных кислот 52-65, синглетный сигнал при 3,40-3,50 м.д. с интегральной интенсивностью 2H, соответствующей метиленовой группе, указывает на разрыв оксиранового цикла со стороны $\beta(\text{C}-\text{O})$ связи, откуда следует, что структура полученных кетонов соответствует соединениям 66-79. Даже в случае глицидной кислоты 61, при расщеплении которой вероятность

образования карбониевого иона на β -углеродном атоме уменьшается за счет *p*-нитро заместителя в ароматическом кольце, также происходит β (C-O) расщепление оксиранового цикла. А в случае глицидных кислот 56-59 стабилизирующее влияние *p*-изопропоксифенильной группы на карбониевый ион у соседнего углеродного атома настолько увеличивается, что они уже в момент образования при комнатной температуре декарбоксилируются.

Учитывая вышеизложенные данные, можно утверждать, что разрыв оксиранового цикла происходит там, где возникающий карбониевый ион в наибольшей степени стабилизирован заместителями. И α -алкильная группа и α -фенильная группа способствуют α (C-O) разрыву оксиранового цикла. Такая постановка вопроса допускает, что возможны случаи, когда одинаково вероятно образование двух различных карбониевых ионов в результате расщепления оксиранового цикла как у α -, так и у β -углеродного атома, что может привести к образованию двух карбонильных соединений при декарбоксации одной глицидной кислоты. Выше об одном таком случае говорилось [20]. Другие случаи описаны в работах [28,29]. Была осуществлена нижеприведенная схема.



80. $x=CH_2$, $R=R_1=H$; 81. $x=0$, $R=R_1=CH_3$; 82. $x=0$, $R=CH_3$, $R_1=C_2H_5$.

В ПМР спектре продуктов декарбокислирования глицидной кислоты 81, происходящего значительно труднее и с низким выходом, наблюдаются сигналы как от протонов ацетильной группы при 2,0 м.д., так и от альдегидного протона при 9,10 м.д. Следовательно, в этом случае разрыв оксиранового цикла происходит как у α -, так и у β -углеродных атомов. По интегральным интенсивностям ацетильных и формильного протонов определено и приблизительное соотношение соединений 83 и 84, равное $\sim 1:1$. Кроме того, окислением альдегида 84 получена известная кислота, а кетон 83 выделен в чистом виде. Аналогичные данные получены при декарбокислировании глицидных кислот 80 и 82.

Полученные результаты чрезвычайно интересны не только в том смысле, что выявляют особенности декарбокислирования глицидных кислот, но непосредственно указывают на одно чрезвычайно важное явление, которое трудно представить в рамках классической органической химии. Полученные данные показывают, что карбоксильная группа не только не дестабилизирует карбониевый ион на соседнем углеродном атоме, а стабилизирует настолько, насколько стабилизирует карбониевый ион на соседнем углеродном атоме электродонорная алкильная группа. Возвращаясь к вопросу о $\alpha(C-O)$ раскрытии оксиранового цикла и путях его реализации, мы склонны думать, что в этом случае и перегруппировка алкильной группы, и переход атома водорода осуществляется единой с-нуклеофут схемой. Как уже говорилось, в работе [20] дана теоретическая схема декарбокислирования глицидных кислот, а благодаря работам [21,28,29] данная схема (см. ниже) приобретает конкретный смысл и исчерпывающим образом объясняет направление раскрытия оксиранового цикла в любом структурном типе глицидных кислот, следовательно, и структуры ожидаемых соединений.

Закономерности эти следующие:

1. Если глицидная кислота β,β -дизамещенная, то независимо от природы заместителей оксирановое кольцо раскрывается у $\beta(C-O)$ связи.
2. Если глицидная кислота α,β,β -трехзамещенная, тогда возможны следующие варианты:

а) если α -заместитель — алкильная группа, то при любом значении β, β -заместителей происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

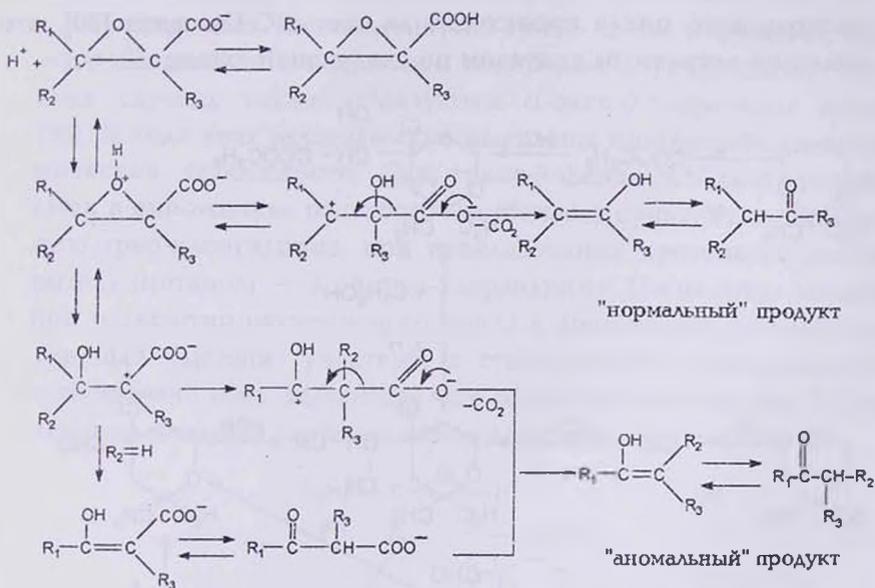
б) если α - и один из β -заместителей — ароматические заместители, также происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

в) если α -заместитель ароматический, а β, β -заместители — алкильные группы, то происходят как $\beta(\text{C-O})$, так и $\alpha(\text{C-O})$ разрывы, сопровождающиеся миграцией одного из β -заместителей в α -положении.

3. Если глицидная кислота в α - и β -положениях содержит по одному заместителю, то:

а) если β -заместитель ароматический, то независимо от значения α -заместителя происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

б) если β -заместитель алифатический, то независимо от значения α -заместителя происходит $\alpha(\text{C-O})$ разрыв.



4. Если глицидная кислота содержит всего один заместитель, то:

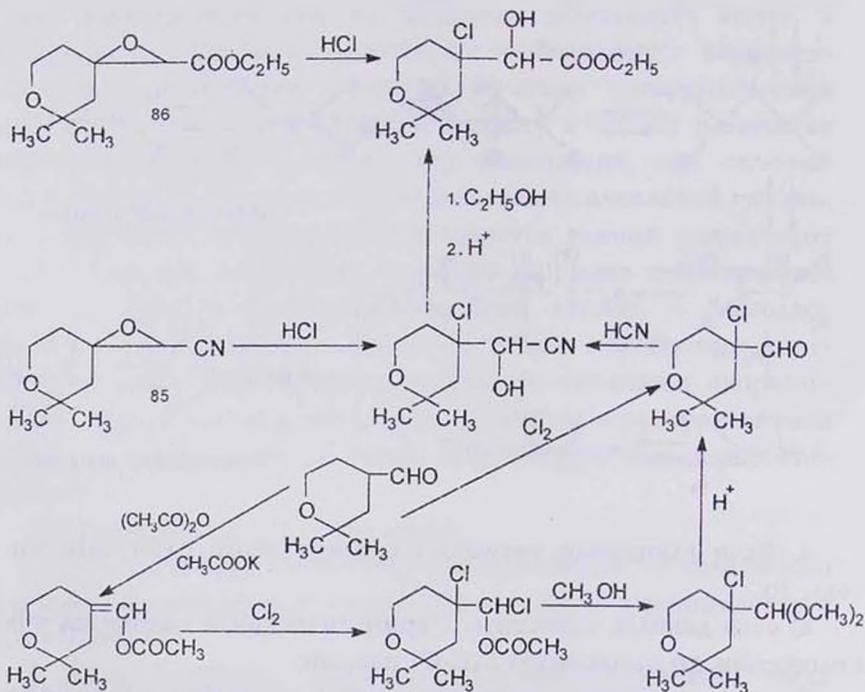
а) если данный заместитель ароматический и находится в β -положении, то происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

б) если заместитель алифатический и находится в β -положении, то происходит как α -, так и $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

в) если глицидная кислота содержит единственный заместитель в α -положении, то при любом его значении происходит α (C-O) разрыв.

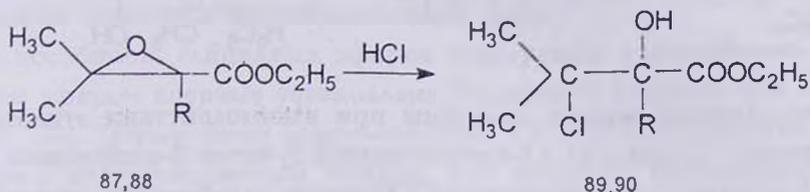
Закономерности раскрытия оксиранового цикла в глицидных кислотах и их производных в кислой среде

В глицидных кислотах и их производных оксирановое кольцо можно раскрывать многочисленными реагентами. К их числу принадлежат галогеноводородные кислоты (кроме иодистоводородной кислоты), цианистоводородная, сероводородная кислоты, спирты, реагенты Гриньяра и т.д. В этом направлении проведены определенные работы. Так, показано, что в нитриле 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро [2,5] октан-2-карбонической кислоты 85 под действием хлористоводородной кислоты раскрытие оксиранового цикла происходит за счет β (C-O) связи [30], что доказано встречным синтезом по следующей схеме:



Как видно из вышеприведенной схемы, в глицидном эфире 86 такого же структурного типа раскрытие оксиранового цикла

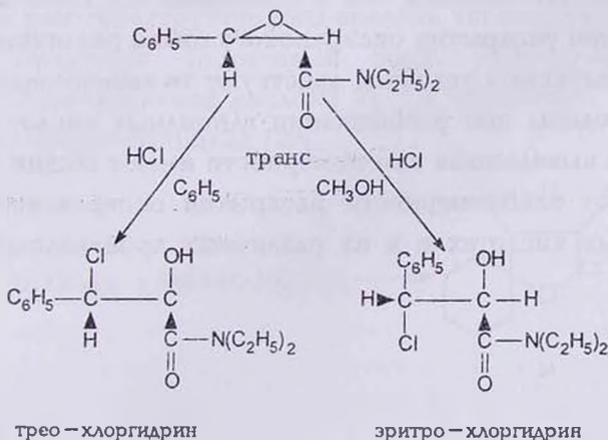
хлористоводородной кислоты происходит также за счет $\beta(\text{C}-\text{O})$ связи [31]. Еще Дарзан установил, что взаимодействие с хлористым водородом в сухом эфире на холоде этиловых эфиров β,β -диметилглицидной и α,β,β -триметилглицидной кислот приводит к образованию эфиров соответствующих α -окси- β -хлорзамещенных кислот [32].



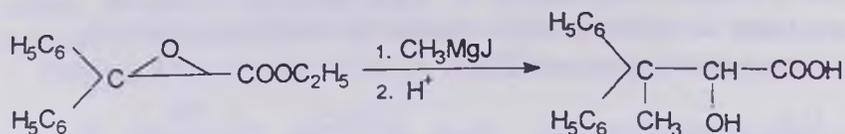
87, 89 R=H

88, 90 R=CH₃

Исследовано взаимодействие транс- и цис-3-фенил-*N,N*-диэтилглицида с хлористым водородом и установлено, что в этих случаях также образуются α -окси- β -хлорамиды кислот [33]. В ходе этих исследований выявлены интересные стереохимические особенности. Так, транс-3-фенил-*N,N*-диэтилглицид в апротонном растворителе (бензол) приводит к образованию трео-хлоргидрина, при использовании протонного растворителя (метанол) — к эритро-хлоргидрину. По мнению авторов, при раскрытии оксиранового цикла в апротонном растворителе амидный карбонил участвует в стабилизации зарождающегося карбониевого иона, вследствие чего образуется трео-изомер. В среде метанола амидный карбонил взаимодействует с растворителем.



При взаимодействии метилмагнийиодида с этиловым эфиром β,β -дифенилглицидной кислоты с последующим гидролизом образуется β,β -дифенил- α -оксимасляная кислота [34].



Аналогичные данные получены при взаимодействии этиловых эфиров 5,5-диалкил-1,6-диоксаспиро[2,5]-октан-2-карбоновых и 5,5-диалкил-1-окса-6-тиаспиро[2,5]-октан-2-карбоновых кислот с этилмагнийбромидом [35].

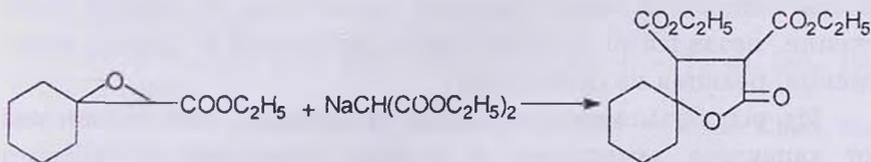
Как становится ясным из приведенных данных, во всех случаях оксирановый цикл раскрывается за счет $\beta(\text{C}-\text{O})$ связи. Аналогично расщеплялись бы также глицидные кислоты сходных структурных типов. В вышеуказанном направлении работы не имеют такого систематизированного характера, как это сделано в области расщепления глицидных кислот, т.е. не охвачены все структурные типы глицидных кислот и их производных. При использовании всех вышеперечисленных реагентов оксирановый цикл раскрывается в кислой среде, во всех случаях уходящей группой является гидроксильная группа или соответствующий алкоголь, а механизм реакций, по всей вероятности, одинаковый. Исходя из этого можно с большой уверенностью отметить, что в глицидных кислотах и их производных при раскрытии оксиранового цикла различными реагентами в указанных условиях действуют те закономерности, которые выведены при расщеплении глицидных кислот. Это означает, что выведенные закономерности имеют общий характер и объясняют закономерности раскрытия оксиранового цикла в глицидных кислотах и в их различных производных в кислой среде.

Закономерности раскрытия оксиранового цикла в глицидных эфирах и нитрилах натриймалоновым эфиром

Известно, что раскрытие оксиранового цикла происходит и в некислой среде под действием нуклеофилов. К числу таких реагентов относится натриймалоновый эфир.

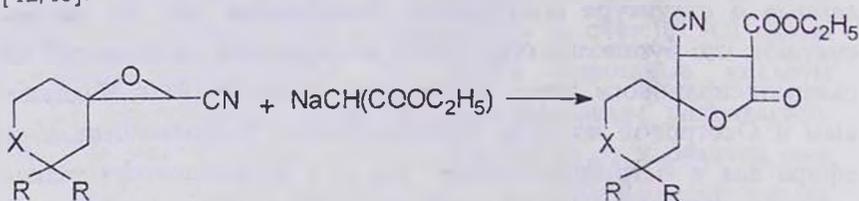
Способность глицидных эфиров реагировать с натриймалоновым эфиром впервые установлена Геллером и Бланком еще в 1906г. [36]. Осуществляя взаимодействие β,β -диметилглицидного эфира с натриймалоновым эфиром, они выделили соединение, которому приписали строение 5,5-диметил-3,4-диэтоксикарбонилбутанолида. Хотя в работе не приведены однозначные данные о структуре полученного соединения, все же авторы считают, что бутанолид образуется посредством разрыва $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи оксиранового цикла глицидного эфира. В 1937г. Челинцевым и Осетровой изучено взаимодействие β -фенилглицидного эфира как с натриймалоновым, так и с натрийацетоуксусным эфирами [37]. Они также считают, что разрыв оксиранового цикла происходит за счет $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи. Такого же мнения авторы работы [38], изучившие взаимодействие β -метил- β -алкилглицидных эфиров с натриймалоновым эфиром.

В 1991 г. изучено взаимодействие этилового эфира 1-окса-спиро-[2,5]октан-2-карбоновой кислоты с натриймалоновым эфиром и на основании современных методов исследования, в частности, метода рентгеноструктурного анализа установлено, что в результате образуется диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты 91, т.е. происходит $\alpha(\text{C}-\text{O})$ раскрытие оксиранового цикла [39].



91

Рентгеноструктурным анализом и данными ЯМР и масс-спектрометрии установлено, что с натриймалоновым эфиром аналогично реагируют этиловые эфиры 5,5-диметил[1,6]-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой и 1-оксаспиро[2,4]гептан-2-карбоновой кислот [40,41]. В ходе этих исследований установлено пространственное строение полученных спироциклических бутанолидов, в частности, отмечен следующий интересный факт — атом кислорода лактонного цикла во всех случаях занимает оксиальное положение относительно гетеро- или карбоцикла. Недавно изучено взаимодействие глицидных нитрилов с натриймалоновым эфиром и установлено, что в данных случаях также происходит α (C-O) раскрытие оксиранового цикла [42,43].



92, 94 X=CH₂, R=H,

93, 95 X=O, R=CH₃

В продолжение исследования в этой области показано, что этиловые эфиры α,β,β -триметил-, α -метил- β -изопропил- и α -метил- β -фенилглицидных кислот не реагируют с натриймалоновым эфиром [44]. Обобщая вышеуказанное, можно заключить, что если глицидный эфир или нитрил во втором положении не имеют заместителя, то независимо от характера заместителей в третьем положении раскрытие оксиранового цикла натриймалоновым эфиром происходит за счет α (C-O) связи. В том случае, когда глицидный эфир содержит заместитель во втором положении, независимо от характера заместителей в третьем положении, реакция не происходит.

Из вышеизложенного можно утверждать, что независимо от характера заместителя в третьем положении глицидного эфира или нитрила электрофильность данного углеродного атома недостаточна для протекания реакции за счет данного угле-

родного атома. А если во втором положении есть заместитель, то реакция вовсе не происходит, причина чего заключается или в понижении электрофильности атома углерода второго положения или в пространственном эффекте заместителя. До сих пор не изучено взаимодействие натриймалонового эфира с глицидным эфиром, содержащим электроакцепторный заместитель во втором положении, поэтому невозможно предпочтению давать какому-либо эффекту.

Таким образом, в выявленных закономерностях раскрытия оксиранового цикла в функционально замещенных оксиранах решающее значение имеет состояние атома кислорода — находится ли он в оксониевой форме или нет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винштейн С., Гендерсон Р. — Гетероциклические соединения, М., ИЛ, 1953, т.1, с.5.
2. Parker R.E., Isaacs N.S. — Chem. Rev., 1959, v.59, p.737.
3. Ахрем А.А., Моисеенков А.М., Добрынин В.М. — Усп. хим., 1968, т.37, с.1025.
4. Ichikawa K., Inoue M. — J. Synth. Org. Chem., Japan, 1980, v.38, p.61.
5. Darzens M.G. — Compt. Rend., 1944, v.218, p.358.
6. Mousseron M. — Compt. Rend., 1944, v.195, p.884.
7. Mousseron M. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1947, p.598.
8. Morris H.H., Luth M.L. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v.76, p.1237.
9. Morris H.H., Young R.H. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v.75, p.3397.
10. Nelson N.K., Morris H.H. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p.3397.
11. Morris H.H., Lawrence C.J.S. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, p.1692.
12. Shiner V.J., Martin B. — J. Am. Chem. Soc., 1962, v.84, p.4824.
13. Темникова Т.И., Степанов И.Л. — ЖОрХ, 1967, т.3, с.2253.
14. Степанов И.П., Иконописцева О.А., Темникова Т.И. — ЖОрХ, 1966, т.2, с.2259.
15. Темникова Т.И., Степанов И.Л., Доценко Л.А. — ЖОрХ, 1967, т.3, с.1707.
16. Темникова Т.И., Степанов И.Л., Семенова Л.О. — ЖОрХ, 1967, т.3, с.1708.
17. Singh S.P., Kagan J. — J. Org. Chem., 1970, v.35, p.3839.
18. Tokuda M., Nataya M., Imai J., Itoi M., Suzuki A. — Tetrah. Lett., 1971, v.33, p.3133.
19. Petrellis P.C., Dietrich H., Meyer E., Criffin G.W. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v.89, p.1967.
20. Singh S.P., Kagan J. — J. Am. Chem. Soc. — 1970, v.35, p.2203.
21. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Енгоян А.П., Барталян С.А. — ЖОрХ, 1980, т.14, с.2591.

22. Попова Е.Г. — ЖГХ. 1959, т.32, с.2818.
23. Isler C., Huber W., Ranco A., Kofler M. — Helv. Chim. Acta., 1947, p.30. p.1911.
24. Nerdel F., Frohlich H. — Chem. Ber., 1952, v.85, p.171.
25. Counsell R.E., Ranade V.V., Lala L.K., Heng B.H. — J. Med. Chem., 1968, v.11, p.380.
26. Куроян Р.А., Арутюнян Н.С., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1977, т.30. №6, с.516.
27. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1979, т.32, №10, с.801.
28. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Енгоян А.П., Вартамян С.А. — ЖОРХ, 1983, т.19, с.1947.
29. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1985, т.35, №2, с.125.
30. Куроян Р.А., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1975, т.28, №3, с.209.
31. Куроян Р.А., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1975, т.28, №7, с.559.
32. Darzens G. — Compt. Rend., 1910, v.150, p.1243.
33. Tung C.C., Speziale A.J. — J. Org. Chem., 1963, v.28, p.2009.
34. Bardon M., Remart M. — Compt. Rend., 1926, v.183, p.214.
35. Куроян Р.А., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1975, т.28, №7, с.559.
36. Haller A., Blanc G. — Compt. Rend., 1906, v.142, p.1471.
37. Челищев Г.В., Осетрова Е.Д. — ЖОХ. 1937, т.7, с.2373.
38. Sisi K., Gori S., Kawanisi M. — J. Org. Chem., 1964, v.29, p.904.
39. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П., Александян М.С., Карапетян А.А., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т. — ХГС, 1991, №1, с.28.
40. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П., Александян М.С., Карапетян А.А., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №3, с.152.
41. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №6, с.364.
42. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. — ХГС, 1991, №8, с.1027.
43. Куроян Р.А., Григорян Н.П., Погосян С.А. — Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.196.
44. Григорян Н.П. — Синтез и некоторые свойства бутиролактонов, спиросвязанных с карбо- и гетероциклами. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1993, с.17.

О РЕАКЦИИ АМИНОВ С ОКСИРАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ
СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ
И ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Р. Э. МАРКАРЯН, Г. К. АЙРАПЕТЯН,
Э. А. МАРКАРЯН и Ж. С. АРУСТАМЯН

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

Поступило 10 IX 1993

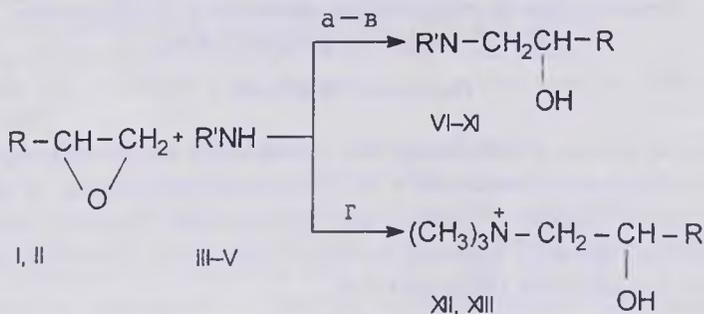
Изучено влияние солей органических оснований на раскрытие оксиранового кольца производными пиперидина и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, а также их нециклическим аналогом — замещенным бензиламином. Показано также, что вышеуказанная реакция с хорошими выходами приводит к соответствующим аминоспиртам под действием ультразвука (УЗ).

Библ. ссылок 6.

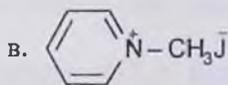
В синтезе важного класса β -адреноблокаторов — производных аминоканолов, одной из самых распространенных реакций является раскрытие оксиранового кольца соответствующими аминами. Обычно эта реакция проводится в полярном растворителе (чаще в изопропиловом спирте) в присутствии каталитических количеств воды [1]. Однако в указанных условиях имеет место еще и раскрытие оксиранового цикла против правила Красусского [2], что приводит к наличию в продуктах реакции также производного первичного аминоспирта с общей формулой $R-NH(X)CH_2OH$.

Ранее нами было показано, что реакции присоединения циклических аминов и арилалкиламинов по $C=C$ связи, сопря-

женной с карбэтоксильной группой, успешно протекают в присутствии гидрохлоридов аминов, усиливающих поляризацию C=C связи [3]. Мы попытались применить указанный тип катализа для раскрытия эпоксидного кольца аминами с целью как расширения области его применения, так и исключения параллельного направления раскрытия эпоксидного кольца, приводящего к получению побочного первичного аминспирта. С этой целью нами были применены гидрохлориды как реагирующего, так и третичного амина, а также четвертичные соли. Было установлено, что наличие в реакционной среде солей органических оснований способствует образованию продуктов с высоким выходом в соответствии с основным направлением реакции [2], что подтверждается наличием в масс спектре VI, VII фрагмента, соответствующего β-расщеплению [4] с m/z 208, и отсутствием осколка с m/z 238, соответствующего продукту раскрытия против вышеуказанного правила.



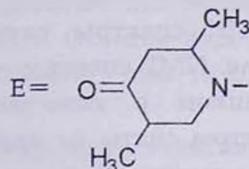
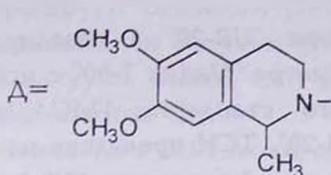
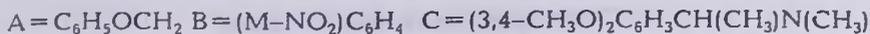
а. действие УЗ



б. R'NH.HCl

г. (CH₃)₃N⁺HCl⁻

№	R	R'	№	R	R'
I	A	—	VIII	A	Δ
II	B	—	IX	B	Δ
III	—	C	X	A	E
IV	—	Δ	XI	B	E
V	—	E	XII	A	—
VI	A	C	XIII	B	—
VII	B	C			



Однако в случае применения гидрохлорида триметиламина имела место также конкурирующая реакция его присоединения к эпоксидам I, II с образованием соответствующих четвертичных солей XII, XIII. В спектрах ПМР последних четко проявляются синглет трех CH_3 -групп у четвертичного азота при 3,4 м.д., триплет водородов метиленовой группы у того же азота при 3,7 м.д. и ароматические водороды при 7,0-8,4 м.д., что однозначно доказывает их структуру. Эта реакция может иметь практическое значение, т.к. получение четвертичных аммониевых солей из аминспиртов связано с определенными трудностями. Так, по литературным данным, аналогичные соединения получают кватернизацией аминогруппы исходных аминспиртов (полученных в свою очередь раскрытием оксиранового кольца) алкилгалогенидами [5]. При этом, если учесть сравнительно невысокие выходы каждой из стадий, становится очевидным преимущество найденного нами метода получения четвертичных аминспиртов прямым взаимодействием эпоксидов с солями соответствующих третичных аминов. Поскольку применение солей третичных аминов приводит также к образованию четвертичных производных XII, XIII, нами был использован йодметилат пиридина, что дает возможность получать конечные продукты с 64-70% выходом и позволяет применение четвертичных солей органических оснований как более общих катализаторов реакции раскрытия эпоксидного кольца.

Рассматривая дальнейшие возможности раскрытия эпоксидного кольца аминами и учитывая, что энергия, сообщаемая молекулам УЗ, приводит к электронному возбуждению, а также то, что в жидкости под действием ультразвука все частицы непрерывно испытывают соударения [6], мы изучили возможность присоединения аминов III-V к эпоксидам I, II под действием УЗ в изопропиловом спирте при температуре 35-40°. Установлено, что этим способом также можно получать β -аминопропанола с достаточно высокими выходами (60-72%).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, ПМР спектры — на спектрометре "Varian T-60" с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на приборе "MX-13-20". ТСХ проведена на окиси алюминия II ст. активности (а) и силуфоле марки "Silufol UV-254" (б); проявитель — пары йода. Температура плавления определена на микронагревательном столике марки "Бозциус". В качестве источника УЗ был использован аппарат "УЗТ-101Ф", режим работы нормальный, частота колебаний 0,88 МГц, интенсивность 1 Вт/см².

N-[1-(3,4-Диметоксифенил)-1-этил]-N-метил-3-феноксиамино-2-пропанол (VI). а. Смесь 7,8 г (0,04 моля) 1-(3,4-диметоксифенил)-N-метилэтиламина (III), 9 г (0,06 моля) 3-фенокси-1,2-эпоксипропана (I) и 9,2 г (0,04 моля) гидрохлорида III в 200 мл изопропилового спирта кипятят при перемешивании 20 ч. После отгона растворителя к остатку добавляют 100 мл воды и экстрагируют бензолом (2×150 мл). Водный слой подщелачивают 10% раствором гидроокиси натрия до pH 10-11 и экстрагируют бензолом (3×150 мл). Высушивают над безводным сернокислым натрием и бензол отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,0 г (65,2%) соединения VI. Т.кип. 242-243°/1мм. Rf 0,68 (а. бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: С 69,21; Н 7,67; N 4,20. C₂₀H₂₇NO₂. Вычислено, %: С 69,53; Н 7,88; N 4,06.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром); 3200-3600 (-ОН ассоц). ПМР спектр, CCl₄, δ , м.д.: 7,3-6,7 м (8H.Н аром); 4,0-3,2 м (11H, 2 CH₃O; CH₂OAr, CH₃CHAr, CH₂, CH-OH); 2,5-2,3 д (2H N-CH₂); 2,1 с (3H, N-CH₃); 1,3-1,2 д (3H, CH-CH₃). Масс-спектр: M⁺ 345, m/z 330(M-15), 208(M-137), 165(M-180). Пикрат, т.пл. 148-149° (абс. этанол). Цитрат, т.пл. 76-79° (ацетон).

б. Смесь 3,9 г (0,02 моля) амина III, 4,5 г (0,03 моля) эпоксида I и 4,42 г (0,02 моля) йодметилата пиридина в 100 мл изопропилового спирта кипятят при перемешивании 20 ч. Охлаждают, отфильтровывают йодметилат пиридина и растворитель удаляют, растворяют в абс. эфире и снова отфильтровывают выпавшие кристаллы йодметилата пиридина. Из фильтрата удаляют эфир, подкисляют 10% растворы соляной кислоты до pH 2-3, экстрагируют бензолом (2×100 мл), кислый водный слой

подщелачивают 10% раствором гидроокиси натрия до рН 10-11 и экстрагируют бензолом (3×100 мл). Высушивают над безводным сернокислым натрием и бензол отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,8 г (70%). Т.кип. 242-243°/1мм. Rf 0,68 (а. бензол-ацетон, 4:1).

в. Смесь 7,8 г (0,04 моля) амина III, 9 г (0,06 моля) эпоксида I и 3,8 г (0,04 моля) гидрохлорида триметиламина в 150 мл изопропилового спирта кипятят при перемешивании 20 ч. Обрабатывают аналогично методу а. Получают соединение VI с выходом 32,1%. Т.кип. 242-243°/1мм, Rf 0,68 (а, бензол-ацетон, 4:1).

г. Смесь 3,9 г (0,02 моля) амина III и 4,5 г (0,03 моля) эпоксида I в 30 мл изопропилового спирта подвергают действию УЗ при температуре 35-40° в течение 4 ч. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в бензоле, подкисляют 10% раствором соляной кислоты до рН 2-3, водный слой отделяют, подщелачивают 10% раствором гидроокиси натрия до рН 10-11 и экстрагируют бензолом (3×50 мл). Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,5 г (65,1%). Т.кип. 242-243°/1мм, Rf 0,68 (а, бензол-ацетон, 4:1).

N-[1-(3,4-Диметоксифенил)-1-этил]-N-метил-[1-(м-нитрофенил)-2-аминоэтанол] (VII). Получают аналогично VI по методу в (выход 34,7%) и исходный I (выход 62%). Rf 0,52 (а. бензол-ацетон, 6:1). Найдено, %: N 7,60. C₁₉H₂₄N₂O₅. Вычислено, %: N 7,77. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром), 3000-3600 (-OH ассоц.). ПМР спектр, CCl₄, δ , м.д., 8,2-7,3 м (4H, C₆H₄ м-NO₂); 6,7 с (3H, H аром). 4,7-4,5 м (1H, \int CHCH₃); 3,8 с (6H, 2CH₃O); 3,6 т (1H, CH₂CHONH); 2,6-2,4 д (2H, NCH₂); 2,3 с (3H, NCH₃); 1,4-1,3 д (3H, CHCH₃). Масс-спектр, m/z 208 (M-152), 195 (M-165), 180 (M-180), 165 (M-195), 152 (M-208). Гидрохлорид, т.пл. 89-90° (ацетон).

Гидрохлорид-6,7-диметокси-1-метил-2-[2-гидрокси-3-феноксипропил] 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VIII). Смесь 4,0 г (0,02 моля) 6,7-диметокси-1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (IV) и 6,0 г (0,04 моля) эпоксида I в 20 мл изопропилового спирта подвергают действию УЗ при 35-40° в течение 4 ч. Изопропиловый спирт отгоняют, остаток — стеклообразное вещество — растворяют в смеси метанол-эфир и действием эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлорид. Получают 4,7 г (60%) гидрохлорида VIII. Т.пл. 174-175° (аце-

тон). Rf 0,63 (а. бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: N 3,75; СГ 9,37. $C_{12}H_{28}ClNO_4$. Вычислено, %: N 3,56; СГ 9,00. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (C=C аром); 3000-3600 (-ОН ассоц.).

ПМР спектр. в CD_3OD , δ , м.д., 7,4-6,8 м (7H, H аром); 4,2-4,0 м (3H, $CHCH_3$, CH_2O); 3,8 с (6H, $2CH_3O$); 3,6-3,0 м (6H, $2 \times NCH_2$, $ArCH_2$); 1,8-1,7 д (3H, $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} CH-CH_3$).

Гидрохлорид 6,7-диметокси-1-метил-2-(2-гидрокси-2-м-нитрофенил) этил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (IX). Получают аналогично VIII. Выход 72%. Rf 0,59 (а. бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: N 7,43; СГ 9,24. $C_{20}H_{22}ClN_2O_4$. Вычислено, %: N 7,13; СГ 9,02, ПМР спектр, в CD_3OD , δ , м.д.: 8,4-7,6 м (4H, C_6H_4 - (м- NO_2); 6,9-6,8 д (2H, H аром); 4,2-4,0 кв. (1H, $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} CHCH_3$); 3,8 с (6H, $2 \times CH_3O$); 3,7-3,0 м (4H, $2 \times NCH_2$); 1,9-1,8 д (2H, $ArCH_2$); 1,5-1,4 д (3H, $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} CH-CH_3$).

Гидрохлорид N-(2-гидрокси-3-феноксипропил)-2,5-диметил-4-пиперидона (X). Получают аналогично VIII. Выход 67%. Т.пл. 55-56° (петролейный эфир) Rf 0,46 (а. бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: N 4,19; СГ 10,89. $C_{16}H_{24}ClNO_3$. Вычислено, %: N 4,46; СГ 11,29. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C аром); 1750 (C=O); 3100-3600 (-ОН ассоц.) ПМР спектр, в D_2O , δ , м.д. 7,2-6,8 м (5H, H аром.) 3,8-1,7 м (12H, CH_2O , $2 \times NCH_2$, $CH_2-C=O$, $2 \times CHCH_3$); 1,2-0,8 м (6H, $2 \times CHCH_3$).

Гидрохлорид N-(2-гидроксиэтил-2-м-нитрофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона (XI). Получают аналогично VIII. Выход 71% т.пл. 59-60° (петролейный эфир) Rf 0,50 (а. бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: N 8,57; СГ 11,70. $C_{15}H_{21}ClN_2O_3$. Вычислено, %: N 8,95; СГ 11,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610-1630 (C=C аром); 1760 (C=O); 3150-3600 (-ОН ассоц.). ПМР спектр, в D_2O , δ , м.д.: 8,2-7,2 м (4H, H аром.); 4,0-2,0 м (10H, $CHON$, $2 \times NCH_2$, $CH_2-C=O$, $2 \times CHCH_3$); 1,6-1,0 м (6H, $2 \times \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} CHCH_3$).

(2-Гидрокси-3-феноксипропил)триметиламмоний хлорид (XII). Смесь 7,5 г (0,05 моля) эпоксида I и 4,7 г (0,05 моля) гидрохлорида триэтиламина в 100 мл изопропилового спирта кипятят при перемешивании 6 ч. Изопропиловый спирт отгоняют, остаток кристаллизуется при добавлении абс. этанола. Отфильтровыв-

вают, остаток перекристаллизывают из смеси изопропиловый спирт-ацетон (3:1). Выход 7,4 г (60%), т.пл. 158-159°. Rf 0,54 (б. Бутанол-этанол-уксусная кислота, вода, 8:2:1:3). Найдено, %: С 59,07; Н 8,46; N 6,80; Cl⁻ 14,75. C₁₂H₂₀ClNO₂. Вычислено, %: С 58,65; Н 8,20; N 5,70; Cl⁻ 14,43. ПМР спектр, D₂O, δ, м.д.: 7,7-7,0 м (5H, H аром.); 4,2 τ (3H, CH₂O, CH₂CHOH); 3,7 τ (2H, N-CH₂); 3,3 с (9H, (CH₃)₃N).

(2-Гидрокси-2-м-нитрофенилэтил)триметил-аммоний хлорид (XIII). Получают аналогично XII. Выход 62,5%. Т.пл. 248-249° (изопропиловый спирт-ацетон), Rf 0,50 (б. бутанол-этанол-уксусная кислота-вода, 8:2:1:3). Найдено, %: С 50,51; Н 6,85; N 11,00; Cl⁻ 13,30. C₁₁H₁₇ClN₂O₃. Вычислено, %: С 50,67; Н 6,57; N 10,75; Cl⁻ 13,60. ПМР спектр, D₂O, δ, м.д.: 8,4-7,6 м (4H, H аром.); 5,6 кв (1H, CH₂CHOH); 3,7 τ (2H, NCH₂); 3,4 с (9H, (CH₃)₃N).

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՀԻՄԲԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԵ ԵՎ ՈՒՆՏՐԱՉԱՅՆԻ ԱՉՂԵՑՈՒԹՅԱՄԵ ՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Է. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ.

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ժ. Ս. ԱՌՈՒՍԱՅԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է օրգանական հիմքերի աղերի՝ պիրոպերիդինի և 1,2,3,4-տետրահիդրոպիրիդինի ածանցյալների, ինչպես նաև նրանց չցիկլված նմանակ տեղակալված բինգիլ ամինի ազդեցությունը օքսիրանային սղակի բացման ռեակցիայի վրա:

Ցույց է տրված նաև, որ ուլտրաձայնի ազդեցությամբ ընթացող վերոհիշյալ փոխապրեցությունը լարձր ելքերով բերում է համապատասխան ամինապիրոպերիդինի և 1,2,3,4-տետրահիդրոպիրիդինի ածանցյալների:

THE REACTION OF AMINES WITH EPOXIDES IN THE PRESENCE OF SALTS OF THE ORGANIC BASES UNDER INFLUENCE OF ULTRA-SOUND

R. E. MARKARIAN, G. K. HAYRAPETIAN,
E. A. MARKARIAN and Zh. S. ARUSTAMIAN

The influence of salts of the organic bases on the opening reaction of oxirane ring by means of the derivatives of piperidine, 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline and substituted benzylamine has been investigated.

It has been shown that under the influence of ultra-sound this reaction results in the formation of the corresponding aminoalcohols in high yields.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаунина Р.А. — Фармакол. и токсикол., 1970, т.33, №1, с.113.
2. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1974, с.191.
3. Айрапетян Г.К., Арустамян Ж.С., Маркарян Р.Э., Арзанунц Э.М., Саркисян А.М., Погосян А.В., Маркарян Э.А. — Хим.-фарм. ж., 1990, №5, с.33.
4. Поляков А.А., Хмельницкий Р.А. — Масс-спектрометрия в органической химии. Л., Химия, 1972, с.264.
5. Станкявичене Л.М., Куткявичус С.И., Райтенс Д.И.Л. — Хим.-фарм. ж., 1986, №6, с.686.
6. Марголис М.А. — ЖФХ, 1969, т.43, №8, с.1935.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՓԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 615.276:547.447.5 + 615.212.3:547.447.5.012.1

СИНТЕЗ И МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ
 α -АМИНОАЦЕТОФЕНОНОВ И γ -АМИНОБУТИРОФЕНОНОВ –
ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

А. Г. АГАБАБЯН, Г. А. ГЕВОРКЯН, О. Л. МНДЖОЯН и Л. К. ДУРГАРЯН

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

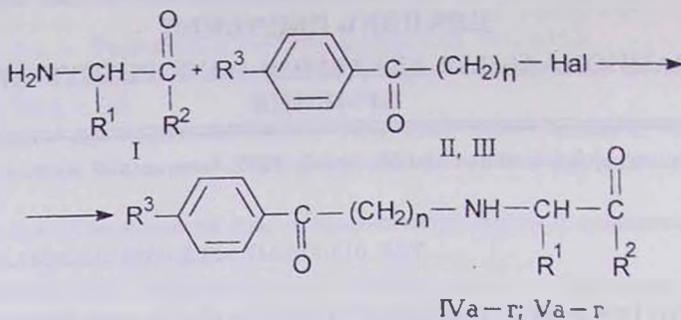
Поступило 12 VIII 1994

Алкилированием эфиров аминокислот и глицилглицина *p*-замещенными α -бромацетофенонами и γ -хлорбутирофенонами получены α -аминоацетофеноны и γ -аминобутирофеноны – производные аминокислот и глицилглицина. Изучены их биологические свойства; некоторые соединения проявили местноанестезирующую активность.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

К настоящему времени α - и γ -аминокетоны – производные аминокислот, в литературе неизвестны, а β -аминокетонам посвящены работы [1,2]. Представляли интерес синтез и изучение биологических свойств α -аминоацетофенонов и γ -аминобутирофенонов, в которых аминный фрагмент представлен остатком эфира α -аминокислоты или дипептида глицилглицина.

С этой целью алкилированием этиловых эфиров глицина, L-тирозина, глицилглицина (I) *p*-замещенными α -бромацетофенонами II и γ -хлорбутирофенонами III синтезированы соответственно соединения IVa-г и Va-г.



- I. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-n}$; $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{NHCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
 II. $n = 1$; $\text{R}^3 = \text{Cl}$, CH_3O ; $\text{Hal} = \text{Br}$
 III. $n = 3$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, Cl ; $\text{Hal} = \text{Cl}$
 IV. $n = 1$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-n}$; $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{R}^3 = \text{Cl(a,b)}$; $\text{CH}_3\text{O(б,г)}$
 V. $n = 3$; $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3\text{O(a,г)}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O(б)}$; Cl(в) .

Взаимодействие эфиров аминокислот с *p*-замещенными α -бромацетофенонами II осуществляли при комнатной температуре в абсолютном эфире (соотношение реагентов 2:1).

Для алкилирования эфиров глицина и глицилглицина *p*-замещенными γ -хлорбутирофенонами реагенты кипятили в бензоле в присутствии триэтиламина (метод а), либо в метилизобутилкетоне в присутствии карбоната натрия (метод б), причем выход продукта реакции между *p*-этоксиг- γ -хлорбутирофеноном и этилглицинатом по методу б несколько выше, чем по методу а. Соединения IVa-г, Va-г переведены в соответствующие гидрохлориды VIa-г, VIIa-г.

Структура соединений IV, V подтверждена ИК, ПМР спектроскопически. В ИК спектрах этиловых эфиров *N*-[*p*-замещенных бензоил)метил]- и *N*-[γ -(*p*-замещенных бензоил)пропил]-глицина, *L*-тирозина, глицилглицина IV, V наблюдаются полосы поглощения карбэтоксильного (1745 см^{-1}) и кетонного ($1700\text{-}1680 \text{ см}^{-1}$) карбонилы, аминогруппы ($3440\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$); в спектрах соответствующих гидрохлоридов VI, VII поглощения группы $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2-$ наблюдаются в области $3085\text{-}3080 \text{ см}^{-1}$.

Изучение фармакологической активности гидрохлоридов этиловых эфиров *N*-[*p*-замещенных бензоил)метил]- и *N*-[γ -(*p*-за-

мещенных бензоил)пропил]глицина, L-тирозина и глицилглицина (VI, VII) показало, что они не обладают противовоспалительной, жаропонижающей, анальгетической, антибактериальной активностью.

Среди аминокислотных аналогов α -аминоацетофенонов и γ -аминобутирофенонов некоторые проявили местноанестезирующую активность. Так, по тесту проводниковой анестезии гидрохлорид этилового эфира N-[(*n*-хлорбензоил)метил]глицина (VIa) по активности приближается к новокаину при значительно меньшей токсичности. У соответствующего *n*-метоксипроизводного VIб обнаружены поверхностноанестезирующие свойства. Гидрохлорид этилового эфира N-[(γ -(*n*-хлорбензоил)пропил]глицина (VIв) аналогично соответствующему α -аминокетону VIa по тесту проводниковой анестезии выявил активность, близкую к новокаину. Соответствующее *n*-метоксипроизводное VIIa оказывает слабое поверхностноанестезирующее действие.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре "UR-20" в виде пасты в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе "Varian T-60", внутренний стандарт — ТМС. Температуры плавления определены на нагревательном столике "Voëtius". Чистоту контролировали хроматографически на пластинках с закрепленным слоем силикагель-гипс; подвижная фаза: *n*-бутанол-вода-этанол-уксусная кислота (8:3:2:1). Проявление — парами йода, далее — 1% раствором нингидрина.

Этиловые эфиры N-[(*n*-замещенных бензоил)метил]глицинов и L-тирозинов IVa-г; их гидрохлориды VIa-г. К эфирному раствору этилового эфира аминокислоты I, полученному по [3], прибавляют раствор 0,03 моля *n*-замещенного α -бромацетофенона II [4] в 30 мл абсолютного эфира. Смесь оставляют при комнатной температуре 20 ч, отфильтровывают осадок гидробромида аминокислоты. После удаления растворителя из фильтрата выделяют продукт. Последний переводят в гидрохлорид VI, который перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл.1).

Таблица 1

Этиловые эфиры N-[(p-замещенных бензоил)метил]глицинов
и L-тирозинов IVa-г и их гидрохлориды VIa-г

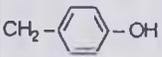
Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				R _i
					C	H	N	Cl		C	H	N	Cl	
IVa	H	Cl	27,5		56,08	5,40	5,35	13,49	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₃	56,37	5,52	5,48	13,87	0,70
VIa				159-164	49,07	5,31	4,90	23,96	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₃ ·HCl	49,33	5,17	4,79	24,27	0,73
IVб	H	CH ₃ O	45,3		61,95	6,55	5,78	—	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62,14	6,82	5,57	—	0,65
VIб				147-148	54,39	6,60	4,97	12,25	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ ·HCl	54,26	6,31	4,87	12,32	0,69
IVв		Cl	38,5		63,19	5,69	3,90	9,58	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	63,07	5,57	3,87	9,80	0,67
VIв				174-177	56,98	4,99	3,88	18,07	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄ ·HCl	57,30	5,31	3,52	17,80	0,77
IVг		CH ₃ O	30,8		67,02	6,60	3,73	—	C ₂₀ H ₂₃ NO ₅	67,21	6,48	3,92	—	0,71
VIг				150-152	60,75	6,07	3,70	9,27	C ₂₀ H ₂₃ NO ₅ ·HCl	60,99	6,14	3,56	9,00	0,76

Таблица 2

Этиловые эфиры N-[γ-(п-замещенных бензоил)пропил]глицинов Va-в
и N-[γ-(п-метоксибензоил)пропил]глицилглицина (Vг), их гидрохлориды VIIa-г

Соединение	R ²	R ³	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				R _f
				C	H	N	Cl		C	H	N	Cl	
VIa	OC ₂ H ₅	CH ₃ O	30,0(A)*	64,27	7,37	5,11	—	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,50	7,58	5,01	—	0,58
VIIa				56,90	7,15	4,25	11,09	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ ·HCl	57,05	7,02	4,44	11,23	0,70
Vб	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	31,0(A) 37,5(Б)	65,40	7,78	4,54	—	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65,51	7,90	4,77	—	0,60
VIIб				58,70	6,92	4,51	10,50	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ ·HCl	58,26	7,33	4,25	10,78	0,65
Vв	OC ₂ H ₅	Cl	46,9(Б)	59,47	6,40	4,59	12,28	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₃	59,26	6,36	4,94	12,50	0,61
VIIв				52,40	5,81	4,18	22,40	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₃ ·HCl	52,51	5,98	4,37	22,14	0,75
Vг	$\text{NHCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH ₃ O	38,3(Б)	60,60	7,04	8,47	—	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₅	60,67	7,19	8,33	—	0,57
VIIг				56,51	6,57	7,27	9,34	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₅ ·HCl	54,76	6,73	7,51	9,26	0,66

* — В скобках отмечен метод получения.

Очищенные аминокетоны IV получают из гидрохлоридов подщелачиванием их водного раствора аммиаком до pH 8-9, экстракцией эфиром. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия, эфир удаляют. α -Аминокетоны — маслообразные вещества (табл.1).

ПМР спектр (для IVa,б) ($C_{12}H_{17}Cl_2$), δ , м.д.: 1,23 т (3H, CH_3), 4,25 кв (2H, $O-CH_2-$), 4,7 с (2H, $-C(=O)-CH_2-$), 5,5 с (2H, $N-CH_2-C(=O)-$),

6,9-8,0 кв (4H, аром.).

Этиловый эфир N-[γ -(*p*-этоксibenзоил)пропил]глицина (Vб) и его гидрохлорид VIIб. Метод а. К суспензии 11,5 г (0,05 моля) *p*-этокси- γ -хлорбутирофенона (III) [5] и 14,0 г (0,10 моля) гидрохлорида этилового эфира глицина в 60 мл бензола при перемешивании при комнатной температуре прибавляют по каплям 10,0 г (0,10 моля) триэтиламина в 20 мл бензола. Содержимое кипятят при перемешивании 4 ч. Отфильтровывают осадок, состоящий из смеси гидрохлоридов триэтиламина и этилового эфира глицина. Фильтрат смешивают с водой, экстрагируют эфиром. После отделения бензольно-эфирного слоя и высушивания сульфатом натрия удаляют растворитель и под пониженным давлением — следы триэтиламина. Аминокетон представляет собой масло.

Метод б. К раствору 6,9 г (0,03 моля) соединения III в 150 мл метилизобутилкетона прибавляют этиловый эфир глицина в эфире [3], 9,6 г безводного карбоната натрия и 1 кристалл йодистого калия. Из полученной смеси при перемешивании отгоняют эфир, далее кипятят с обратным холодильником 20 ч. Отфильтровывают неорганический осадок, промывают на фильтре 10 мл абсолютного этанола. Из фильтрата под пониженным давлением удаляют растворитель, получают соединение Vб. Аминокетон Vб переводят в гидрохлорид, последний переосаждают из абсолютного этанола абсолютным эфиром. Гидрохлорид VIIб — кристаллическое вещество с т.пл. 96-100°C (табл.2).

Другие γ -аминокетоны получены либо по методу а (соединение Va), либо по методу б (соединения Vв,г). Гидрохлориды VIIa,в,г представляют собой аморфные вещества (табл.2). ПМР спектр (для Va-в) ($C_{12}H_{17}Cl_2$), δ , м.д.: 1,2 т (3H, CH_3), 1,5 м (2H, $C-CH_2-C$), 3,3-4,0 т (2H, $C-CH_2-N$), 4,2 кв (2H, $O-CH_2$), 4,7 с (2H, $-CO-CH_2$), 5,4 с (2H, CH_2-COO), 7,0-8,2 м (4H, аром.).

**α-ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՖԵՆՈՆՆԵՐԻ ԵՎ γ-ԱՄԻՆԱԲՈՒՏԻՐՈՖԵՆՈՆՆԵՐԻ
ԱՄԻՆԱԹԹՎԱՅԻՆ ԱՃԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՏԵՂԱՅԻՆ
ԱՆՁԳԱՅԱՑՆՈՂ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Լ. ՄՆՁՈՅԱՆ և Լ. Կ. ԳՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

α-Բրոմացետոֆենոնների և γ-քլորբուտիրոֆենոնների միջոցով ամինաթթուների և գլիցիլգլիցինի էսթերների ալկիլմամբ ստացված են α-ամինաացետոֆենոնների և γ-ամինաբուտիրոֆենոնների ամինաթթվային ածանցյալները: Ուսումնասիրված են նրանց կենսաբանական հատկությունները:

Որոշ միացություններ ցուցաբերել են տեղային անզգայացնող ակտիվություն:

**SYNTHESIS OF α-AMINO ACETOPHENONES AND γ-AMINO
BUTYROPHENONES – AMINO ACID DERIVATIVES WITH LOCAL
ANESTHETIC ACTIVITY**

**A. G. AGABABIAN, G. A. GEVORGIAN,
O. L. MNJOYAN and L. K. DURGARIAN**

α-Amino acetophenones and γ-amino butyrophenones – amino acid derivatives have been synthesized by the alkylation of amino acids or glycylglycine esters with α-bromoacetophenones or γ-chlorobutyrophenones. Their biological properties were studied. Some of them show local anesthetic activity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Мнджоян О.Л. – Усп. хим., 1982, т.51, №4, с.678.
2. Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Агабабян Р.В., Тер-Захарян Ю.З., Алоян Н.А., Тумаджян А.Е., Мнджоян О.Л. – Хим.-фарм. ж., 1984, т.18, №6, с.691.
3. Fischer E. – Ber., 1901, В.34, S.433.
4. Шевчук М.И., Домбровский А.В. – ЖОХ, 1963, т.33, №4, с.1135.
5. Van de Westering C., Hermans B., Raemacker F., Van Eycken C. – Ind. belge, 1960, v.25, №9, p.1073.

1,6-БИСАРИЛ-2,5-БИСМОРФОЛИНОМЕТИЛГЕКСАН-
1,6-ДИОНЫ. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ИХ ДИГИДРОХЛОРИДОВ

Г. А. ГЕВОРГЯН, С. А. ГАБРИЕЛЯН и Г. А. ПАНОСЯН

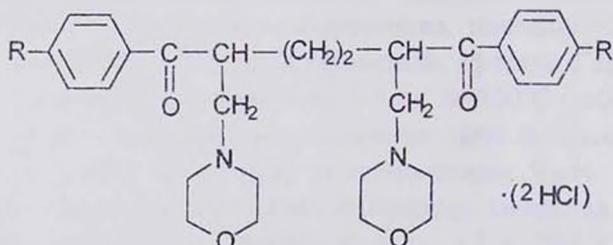
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 VIII 1994

Аминометилированием 1,6-бисарилгексан-1,6-дионов осуществлен синтез 1,6-бисарил-2,5-бисморфолинометилгексан-1,6-дионов. Изучены прогивовоспалительные, местноанестезирующие, противоморфинные свойства дигидрохлоридов полученных бисаминокетонов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Исходя из того, что на биологическую активность аминокетонов существенное влияние оказывает характер аминного фрагмента, в продолжение наших исследований [1-3] мы сочли целесообразным получить 1,6-бисарил-2,5-бисморфолинометилгексан-1,6-дионы (I-VII) и их дигидрохлориды VIII-XIV.



R = H, CH₃O, ..., C₅H₁₁O; изо - C₅H₁₁O.

Аминокетоны I-VII синтезированы аминометилированием 1,6-бисарилгексан-1,6-дионов гидрохлоридом морфолина и параформом в среде диоксана с 46-73% выходом. Соединения I-VII представляют собой белые кристаллические вещества, не растворимые в воде. В ИК спектрах их наблюдается полоса поглощения карбонильной группы в области $1680-1675 \text{ см}^{-1}$. В спектрах ПМР, кроме резонансных сигналов протонов, характерных для основных структурных фрагментов, наблюдаются также резонансные сигналы протонов алкоксизаместителей в бензольном кольце.

Изучены противовоспалительные, анальгетические, противоморфинные, а также местноанестезирующие свойства дигидрохлоридов VIII-XIV. Показано, что соединения X и XII обладают слабой местноанестезирующей активностью (24 и 37%, соответственно). Изученные соединения не обладают противовоспалительным, поверхностноанестезирующим и центральнообезболивающим действием.

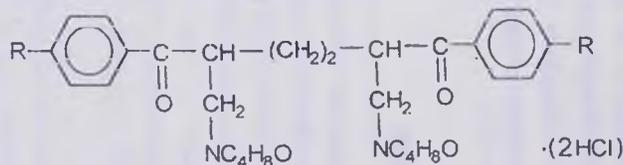
Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений установлена методом ТСХ, которая выполнена на закрепленном слое силикагель-гипс с подвижной фазой *n*-бутанол-этанол-уксусная кислота-бензол-вода (8:2:1:1:3); проявитель — пары йода. ИК спектры сняты на спектрофотометре "UR-20" в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ПМР сняты на спектрометре "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — CD_3OD .

1,6-Дифенил-2,5-бис(морфолинометил)гексан-1,6-дион (I). К смеси 26,6 г (0,1 моля) 1,6-дифенилгексан-1,6-диона, 24,6 г (0,2 моля) гидрохлорида морфолина, 6 г (0,2 моля) параформа в 150 мл диоксана прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$). Реакционную смесь кипятят при 93°C в течение 10 ч. Смесь разделяется на два слоя. Сливают верхний слой. Нижний растирают с эфиром для удаления исходного гександиона. Остаток растворяют в воде и обрабатывают 40% раствором едкого натра. Отфильтровывают осадок, получают 33 г (73%) соединения I.

Таблица

1,6-Бисарил-2,5-бис(морфолинометил)гексан-1,6-дионы (I-VII) и их дигидрохлориды (VIII-XIV)



Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	R ₁	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
I	H	73,0	106-08	0,49	72,40	7,95	6,45		C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	72,38	7,81	6,03	
II	CH ₃ O	70,0	108-111	0,45	68,35	7,32	4,98		C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₆	68,68	7,68	4,57	
III	C ₂ H ₅ O	52,0	100-101	0,43	69,32	8,20	5,40		C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₆	69,54	8,02	5,07	
IV	C ₃ H ₇ O	57,5	95-97	0,40	71,20	8,68	4,37		C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₆	70,32	8,33	4,82	
V	C ₄ H ₉ O	46,0	98-100	0,45	71,26	9,05	5,03		C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₆	71,04	8,61	4,60	
VI	C ₅ H ₁₁ O	52,8	94-96	0,53	71,73	8,76	4,52		C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₆	71,68	8,86	4,40	
VII	изо-C ₅ H ₁₁ O	55,6	118-20	0,63	71,23	8,26	4,22		C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₆	71,68	8,86	4,40	
VIII	H		184-86	0,46			5,08	12,97	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆ ·2HCl			5,20	13,19
IX	CH ₃ O		176-78	0,45			4,54	11,95	C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₆ ·2HCl			4,68	11,86
X	C ₂ H ₅ O		192-193	0,43			4,42	11,02	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₆ ·2HCl			4,47	11,33
XI	C ₃ H ₇ O		173-74	0,45			4,81	10,50	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₆ ·2HCl			4,28	10,86
XII	C ₄ H ₉ O		152-54	0,50			4,32	10,36	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₆ ·2HCl			4,10	10,40
XIII	C ₅ H ₁₁ O		189-90	0,49			4,25	9,81	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₆ ·2HCl			3,94	9,99
XIV	изо-C ₅ H ₁₁ O		162-64	0,48			3,80	10,04	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₆ ·2HCl			3,94	9,99

Перекристаллизовывают из смеси ацетон-этанол (10:1). Т.пл. 106-108°C. Rf 0,49. Найдено, %: С 72,40; Н 7,95; N 6,45. $C_{28}H_{36}N_2O_4$. Вычислено, %: С 72,38; Н 7,81; N 6,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1685 (C=O), 1605 (C=C аром.). Спектр ПМР (VIII), δ , м.д. (CD_3OD): 1,70 уш. (4Н, $C_{(3)}H_2$ и $C_{(4)}H_2$); 3,30 м (4Н, CH_2N); 3,35 м (8Н, NCH_2 морф.); 3,4-3,8 м (2Н, $C_{(2)}H$ и C_5H); 3,85 м (8Н, OCH_2 морф.); 7,3-7,8 м (10Н аром.).

1,6-Бис(4-алкоксифенил)-2,5-бис-(морфолинометил)гексан-1,6-дионы (II-VII) синтезируют аналогично диаминодикетону I из 0,1 моля исходных 1,6-бис(4-алкоксифенил)гексан-1,6-дионов, 0,2 моля гидрохлорида морфолина и 0,2 моля параформа в среде диоксана. Константы приведены в таблице.

Дигидрохлориды 1,6-бисарил-2,5-бис(морфолинометил) гексан-1,6-дионов (VIII-XIV) получены прибавлением по каплям насыщенного раствора хлористого водорода в абсолютном эфире к эфирному раствору соответствующего диаминодикетона. Выпавший в осадок дигидрохлорид отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром, перекристаллизовывают из ацетона. Константы приведены в таблице.

Спектры ПМР, δ , м.д. (CD_3OD):

X: 1,38 т (CH_3 , 7,0 Гц); 4,05 кв (OCH_2); 6,85-7,80 м (8Н, аром.).

XI: 1,00 т (CH_3 , 7,0 Гц), 1,75 м (CH_2); 3,95 т (OCH_2 , 6,5 Гц); 6,86-7,82 (8Н, аром.).

XII: 0,95 м (CH_3), 1,6-1,8 м (4Н, CH_2-CH_2); 4,03 т (OCH_2 , 6,0 Гц); 6,87-7,82 (8Н, аром.).

Исходные 1,6-бисарилгексан-1,6-дионы получены по методике [4].

1,6-ԲԻՍԱՐԻԼ-2,5-ԲԻՍՄՈՐՖՈԼԻՆԱՄԵԹԻԼՀԵՔՍԱՆ-1,6-ԳԻՌՆԱԵՐ: ՆՐԱՆՑ ԴԻՀԻԴՐՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ԳԵԿՈՐԳՅԱՆ, Ս. Հ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Հ. Հ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

1,6-Բիսարիլհեքսան-1,6-դիոնների ամինամեթիլացմամբ իրականացված է 1,6-բիսարիլ-2,5-բիսմորֆոլինամեթիլ-1,6-դիոնների սինթեզը: Ուսումնասիրված են ստացված միսամինակետոնների դիհիդրոքլորիդների հակարորոքային, տեղային անզգայացնող և ցավազրկող հատկությունները:

1,6-BISARYL-2,5-BISMORPHOLINOMETHYLHEXANE-2,5-DIONES. BIOLOGICAL ACTIVITY OF THEIR DIHYDROCHLORIDES

G. A. GEVORGIAN, S. H. GABRIELIAN and H. A. PANOSIAN

1,6-Bisaryl-2,5-bismorpholinomethylhexane-2,5-diones have been synthesized by aminomethylation reaction of 1,6-bisarylhexane-1,6-diones. Antiinflammatory, local anesthetic and analgesic properties of dihydrochlorides of the obtained compounds were studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян Л.М., Геворгян Г.А., Погосян А.В., Маркерян К.Ж., Чачоян А.А., Авакян О.М., Мнджоян О.Л. — Хим.-фарм. ж., 1983, т.17, №10, с.1208.
2. Геворгян Г.А., Петросян Л.М., Исаханян А.У., Енгоян А.П., Алоян Н.А., Мелконян Ж.С., Дургарян Л.К., Акопян А.З., Мнджоян О.Л. — Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.209.
3. Геворгян Г.А., Габриелян С.А., Акопян Н.А., Дургарян А.К., Акопян А.З., Мелконян Ж.С. — Арм. хим. ж., 1995, т.48, №1-3, с.150.
4. Петросян Л.М., Геворгян Г.А., Самвелян К.Г., Чачоян А.А., Казарян Э.А., Гарибджанян Б.Т., Мнджоян О.Л. — Хим.-фарм. ж., 1986, т.20, №6, с.664.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանրույն 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.124 + 547.314 + 661.185.233

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ
С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ
С НУКЛЕОФИЛАМИ ПОЛУЧЕННЫХ ФОСФОБЕТАИНОВ

М. Ж. ОВАКИМЯН, Г. Г. МИНАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 IX 1996

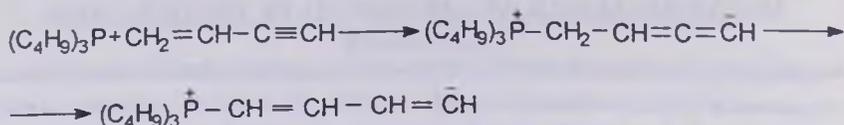
На основании данных ЯМР³¹P и имеющихся аналогий 1:1 и 1:2 аддуктам трибутилфосфина с этоксиацетиленом приписано строение фосфобетаинов с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме винильной группы или δ-углеродном атоме 1,3-бутадиенильной группы. Получены аддукты этоксиацетилена с трипропил-, три(бисдиметиламино)- и дифенилметилфосфинами. Установлено, что они реагируют с нуклеофилами с образованием, в зависимости от природы компонентов, продуктов либо нуклеофильного замещения, либо фрагментации — замещения.

Библ. ссылок 7.

Ранее нами были выделены 1:1 аддукты триалкилфосфинов с этокси- [1], фенокси- [2], фенил- [3], винил- и изопрпенилацетиленами [4], а также 1:2 аддукт трибутилфосфина с этоксиацетиленом [5], которым первоначально было приписано строение либо фосфобетаинов с отрицательным зарядом на β- (в случае этокси-, феноксиацетиленов) или δ-углеродном атоме (в случае винил- и изопрпенилацетиленов), либо изомерных фосфоранов с атомом фосфора в гетероцикле.

Несколько позже из продуктов взаимодействия трибутилфосфина с винилацетиленом был выделен и идентифицирован

трибутил-1,3-бутадиенил-δ-фосфобетаин [6], образующийся по схеме:



В спектре ЯМР³¹P аддукта наблюдаются четыре сигнала при +48,56; +48,58; +47,51 и +47,71 м.д., относящиеся к четырем геометрическим изомерам.

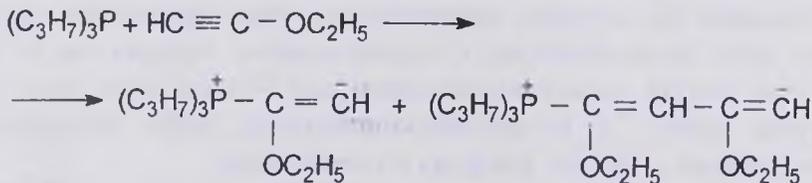
В литературе описан аддукт трибутилфосфина с азодикарбонным эфиром с поглощением в спектре ЯМР³¹P при +44 м.д. [7].

С целью выявления истинной природы 1:1 и 1:2 аддуктов трибутилфосфина с этоксиацетиленом в настоящей работе нами сняты их спектры ЯМР³¹P. В спектре первого аддукта наблюдалось поглощение при +41,6, второго — при +33,4 м.д.

Четкое установление структуры аддукта трибутилфосфина с винацетиленом как биполярного соединения и сходность спектров ЯМР³¹P (поглощение в солевой области) этого аддукта, аддукта трибутилфосфина с азодикарбонным эфиром и 1:1 и 1:2 аддуктов трибутилфосфина с этоксиацетиленом позволяют с большой уверенностью предположить, что и в этих случаях мы имеем дело с биполярными соединениями, а не фосфоранами.

В продолжение исследований по алкокси(фенокси)винилфосфобетаинам нами изучено взаимодействие трипропил- и три(бисдиметиламино)фосфинов с этоксиацетиленом.

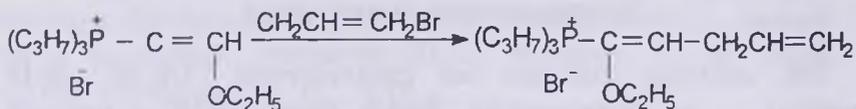
Установлено, что трипропилфосфин с саморазогреванием реагирует с этоксиацетиленом с образованием в зависимости от использованного растворителя смеси 1:1 и 1:2 аддуктов в различных соотношениях.



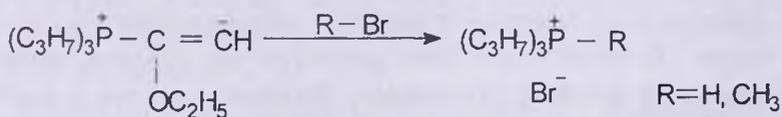
Так, при проведении реакции в отсутствие растворителя была получена смесь двух аддуктов с сигналами в солевой области при +41,77 и +32,92 м.д. в соотношении 2:1. После добавления к полученной смеси этоксиацетилену с последующим нагреванием на кипящей водяной бане соотношение пиков изменилось, составив 22:19. Полученные данные позволили предположить, что 1:1 аддукту соответствует пик +47,77, а 1:2 аддукту — 32,92 м.д.

Взаимодействие трипропилфосфина с этоксиацетиленом в сухих эфире и гексане привело к смеси 1:1 и 1:2 аддуктов в равных количествах.

Преимущественное образование 1:1 аддукта (в соотношении 7:1) имело место при проведении реакции в сухом ацетонитриле. Добавление к полученному аддукту аллилбромида с последующей перекристаллизацией привело к чистой соли трипропил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония.

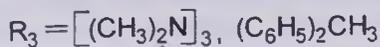
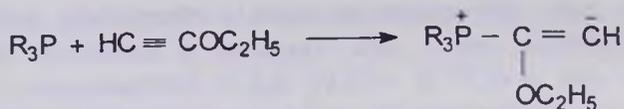


В отличие от аллилбромида реакции аддукта, полученного в ацетонитриле, с водным раствором бромистоводородной кислоты и метилбромидом привели к исключительному образованию производных трипропилфосфина — его гидробромиду и бромметилату, т.е. реакция сопровождалась фрагментацией.



Аналогичные случаи фрагментации были замечены нами ранее при взаимодействии с некоторыми электрофилами 1:2 аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом и 1:1 аддукта трибутилфосфина с феноксиацетиленом.

Три(бисдиметиламино)фосфин и дифенилметилфосфин также с легкостью реагируют при комнатной температуре с этоксиацетиленом с образованием окрашенных 1:1 аддуктов, в ИК спектре которых имеются поглощения при 1540, 1615 и 1590, 1610 см⁻¹, соответственно.



Осуществлены реакции полученных 1:1 аддуктов с аллилбромидом, приведшие к образованию соответствующих продуктов нуклеофильного замещения с выходами 72 и 40,9%, соответственно.

Аддукт с три(бисдиметиламино)фосфином был введен также во взаимодействие с сулемой, а с дифенилметилфосфином — с водным раствором бромистоводородной кислоты. В обоих случаях были получены соответствующие четвертичные фосфониевые соли с выходами 83 и 47,6%, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре "UR-20", ЯМР спектры — на спектрометре "Perkin Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц (стандартом служил ТМС), спектры ЯМР³¹P — на спектрометре "Bruker-200-SV" с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт 85% Н₃РО₄).

1. Взаимодействие трипропилфосфина с этоксиацетиленом. К 0,01 моля трипропилфосфина в 6 мл сухого растворителя в токе аргона прибавляли эквимольное количество этоксиацетилена. Наблюдалось саморазогревание и окрашивание реакционной смеси. На следующий день растворитель удаляли, непрореагировавший фосфин откачивали. Выходы аддуктов в ацетонитриле — 1,7 г, в гексане — 1,2 г, в эфире — 1,2 г, без растворителя — 1,1 г.

2. Взаимодействие аддукта с аллилбромидом. К 1,6 г (0,01 моля) трипропилфосфина в 6 мл сухого ацетонитрила в токе аргона по каплям прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена. На следующий день к полученному аддукту после удаления непрореагировавших исходных соединений прибавляли 1,2 г (0,01 моля) аллилбромида. Растворитель отгоняли, остаток многократно промывали сухим эфиром, перекристаллизовывали (спирт, этилацетат) и высушивали в вакууме. Получили 1,6 г

(45,5%) трипропил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромид. Найдено, %: Br^- 22,48, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{POBr}$. Вычислено, %: Br^- 22,79. В ИК спектре имеются поглощения при 1600, 1635, 3100 см^{-1} , характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса и аллильной группы. В спектре ЯМР³¹P наблюдается пик при +24,9 м.д.

3. Взаимодействие аддукта трипропилфосфина и этоксиацетилена с водным раствором бромистоводородной кислоты. К 1,2 г (0,0075 моля) трипропилфосфина в токе аргона в 5 мл сухого ацетонитрила прикапывали 0,52 г (0,0075 моля) этоксиацетилена. На следующий день смесь разбавляли эфиром и прибавляли 2 мл 40% раствора бромистоводородной кислоты. Водный слой отделяли и экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой высушивали над сернокислым магнием. После отгонки хлороформа остаток перекристаллизовывали (спирт, этилацетат) и высушивали в вакууме. Получили 1,2 г (70%) гидробромид трипропилфосфина, идентифицированного сравнением с известным образцом (ТСХ). Найдено, %: Br^- 32,40. $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{PBr}$. Вычислено, %: Br^- 33,19.

4. Взаимодействие аддукта трипропилфосфина и этоксиацетилена с метилбромидом. К 1,1 г (0,0068 моля) трипропилфосфина в токе аргона в 5 мл сухого ацетонитрила прибавляли 0,48 г (0,0068 моля) этоксиацетилена. На следующий день смесь разбавляли эфиром и прибавляли 0,95 г (0,01 моля) метилбромида. Ацетонитрил отгоняли, остаток промывали сухим эфиром и после перекристаллизации высушивали в вакууме. Получили 1,3 г (75%) трипропилметилфосфонийбромид. Найдено, %: Br^- 30,55. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{PBr}$. Вычислено, %: Br^- 31,37.

5. Взаимодействие дифенилметилфосфина с этоксиацетиленом. К 2 г (0,01 моля) дифенилметилфосфина в токе аргона прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена. Наблюдалось саморазогревание и окрашивание реакционной смеси. После охлаждения реакционной смеси и удаления непрореагировавших исходных соединений снят ИК спектр полученного аддукта (1,5 л). В спектре имеются поглощения в областях 1590, 1610, 3040, 3080 см^{-1} .

6. Дифенилметил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромид. К 2 г (0,01 моля) дифенилметилфосфина в токе аргона прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена. На следующий день

после удаления непрореагировавших исходных соединений смесь разбавляли эфиром и прибавляли 1,2 г (0,01 моля) аллилбромид. Выпавший осадок промывали сухим эфиром и высушивали в вакууме. Получили 1,6 г (40,9%) дифенилметил(1-этоксиди-1,4-пентадиенил)фосфонийбромид. Найдено, %: Br⁻ 20,91. C₂₀H₂₄POBr. Вычислено, %: Br⁻ 20,46. ПМР спектр, δ, м.д.: 0,9 τ (3H, OCH₂CH₃, J=9 Гц), 1,6-1,9 м (2H, =CHCH₂-CH=), 2,6 д (3H, РСН₃, J_{HP} = 13,0 Гц), 3,2 кв. (2H, OCH₂, J=9 Гц), 4,0 д.д. (2H, CH₂=CH, J_{HHтраис} = 16 Гц, J_{HHцис} = 4 Гц), 4,9-5,7 м (2H, =CH-CH₂-CH=), 7,2-7,8 м (10 H, C₆H₅).

7. Взаимодействие аддукта дифенилметилфосфина и этоксиацетилен с водным раствором бромистоводородной кислоты. Опыт проводили аналогично 3. Из 1,5 г (0,0075 моля) дифенилметилфосфина, 0,5 г (0,0075 моля) этоксиацетилен и 2 мл водного раствора бромистоводородной кислоты получили 1 г (47,6%) гидробромид дифенилметилфосфина, идентифицированного сравнением с известным образцом (ТСХ). Найдено, %: Br⁻ 28,81. C₁₃H₁₄PBr. Вычислено, %: Br⁻ 28,47.

8. Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с этоксиацетиленом. К 1,6 г (0,01 моля) три(бисдиметиламино)фосфина в токе аргона по каплям прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилен. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси и окрашивание. После охлаждения реакционной смеси и удаления непрореагировавших исходных соединений снят ИК спектр полученного аддукта. В нем имеются интенсивные полосы поглощений в области 1540 и 1615 см⁻¹.

9. Три(бисдиметиламино)-1-этоксиди-1,4-пентадиенилфосфонийбромид. Опыт проводили аналогично 6. Из 2 г (0,012 моля) три(бисдиметиламино)фосфина, 0,85 г (0,012 моля) этоксиацетилен и 1,5 г (0,012 моля) аллилбромид получили 2,3 г (72%) три(бисдиметиламино)-1-этоксиди-1,4-пентадиенилфосфонийбромид. Найдено, %: Br⁻ 22,43. C₁₃H₂₉N₃POBr. Вычислено, %: Br⁻ 22,59. В ИК спектре имеются полосы поглощений при 1620-1640, 3080-3085 см⁻¹, характерные для α,β-непредельной связи фосфониевого комплекса и аллильной группы.

10. Три(бисдиметиламино)-1-этоксиди-2-хлормеркурвинилфосфонийхлорид. К аддукту, полученному из 1,1 г (0,0067 моля) три(бисдиметиламино)фосфина и 0,47 г (0,0067 моля) этоксиаце-

тилена в 5 мл метилового спирта, по каплям прибавляли 3,75 г (0,0138 моля) хлорной ртути в 20 мл абсолютного метилового спирта. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси. После охлаждения смеси до комнатной температуры образовавшийся осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 2,8 г (83%) три(бисдиметиламино)-1-этокси-2-хлормеркурвинилфосфонийхлорида. Найдено, %: СГ 6,25. $C_{10}H_{24}N_3POCl_2Hg$. Вычислено, %: СГ 7,06. В ИК спектре обнаружены полосы поглощений, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса ($1590-1610\text{ см}^{-1}$) и С-О-С эфирной группировки ($1100, 1150\text{ см}^{-1}$).

Работа выполнена и финансирована государственными источниками Республики Армения в рамках научной темы шифром 96222.

**ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԳԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԼԵԹՕՔՍԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ՆՈՒԿԼԵՏՖԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՍՍԱՅՎԱԾ
ՖՈՍՖՈՐԵՏԱԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Հ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

ՄՄՊ³¹P տվյալների և գոյություն ունեցող անալոգիաների հիման վրա տրիբուտիլֆոսֆինի և էթօքսիացետիլենի 1:1 և 1:2 ադուկտներին վերազրվել է ֆոսֆոբետտաինային կառուցվածք, որտեղ բացասական լիցքը գտնվում է վինիլային խմբի β -ածխածնի կամ 1,3-բուտատդիենիլենային խմբի δ -ածխածնի վրա: Ստացվել են էթօքսիացետիլենի ադուկտները տրիպրոպիլ-, տրի(բիսդիմեթիլամինային)- և դիֆենիլմեթիլֆոսֆինների հետ: Ցույց է տրվել, որ նրանք ռեակցում են նուկլեոֆիլների հետ, սեպտիկ կախված, առաջացնելով կամ նուկլեոֆիլ տեղակալման, կամ ֆրագմենտացիա-տեղակալման արգասիքներ:

**THE INTERACTION OF SOME TERTIARY PHOSPHINES
WITH ETHOXYACETYLENE AND THE STUDY OF THE REACTIONS
OF OBTAINED PHOSPHOBETAINES**

M. Zh. HOVAKIMIAN, G. H. MINASSIAN and M. H. INJIKIAN

The phosphobetaine structure with negative charge on the β -carbon atom of vinylic or δ -carbon atom of 1,3-butadienylic group has been prescribed for the 1:1 and 1:2 adducts of tributylphosphine with ethoxyacetylene on the basis of NMR³¹P data and existing analogies. The adduct of ethoxyacetylene with tripropyl-, tri(bisdimethylamino)- and diphenylmethylphosphines are obtained. It has been found that they react with nucleophiles dependingly from substituent nature of reagent with formation of nucleophilic substitution or fragmentation-substitution products.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1979, т.32, №4, с.288.
2. Минасян Г.Г., Гаспарян Г.Ц., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Хачатрян Р.А. — Арм. хим. ж., 1992, т.45, №1-2, с.37.
3. Гаспарян Г.Ц., Минасян Г.Г., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1983, т.36, №7, с.456.
4. Гаспарян Г.Ц., Барсесян С.К., Овакимян М.Ж., Петровский П.В., Инджикян М.Г. — ЖОХ, 1986, т.56, вып.7, с.1658.
5. Минасян Г.Г., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1985, т.38, №3, с.204.
6. Гаспарян Г.Ц., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1983, т.36, №3, с.195.
7. Guthrie R.D., Yenkin J.D. — Austr. J. Chem., 1982, v.35, p.767.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.314

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ.
НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЭТОКСИКАР-
БОНИЛ-3-ФОРМИЛ-4,4-ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XII 1995

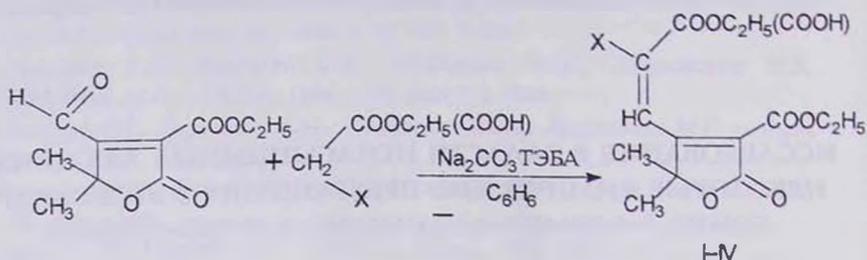
Осуществлен ряд химических превращений 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида — взаимодействие с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (ацетоуксусным, малоновым, циануксусным эфирами и фенилуксусной кислотой), с барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами, а также эпоксидирование гипохлоритом натрия.

Табл. 1, библиографических ссылок 9.

В продолжение работ по изучению химических свойств ранее синтезированного 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида [1,2] было осуществлено его взаимодействие с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в частности, ацетоуксусным, малоновым, циануксусным эфирами и фенилуксусной кислотой в присутствии оснований.

Исходя из структуры исходного соединения, представляющего собой α,β -ненасыщенный альдегид, и условий проведения синтеза, можно было ожидать получения продуктов двух конкурирующих реакций — конденсации по Кневенагелю [3] и присоединения по Михаэлю [4]. Как показали исследования, при эквимольном соотношении 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида, реагента с активной метиленовой

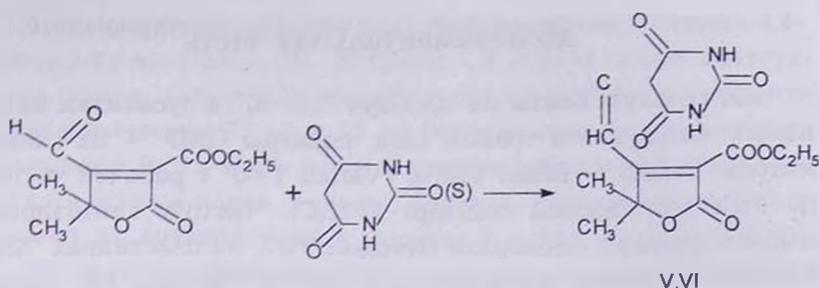
группой и порошкообразного карбоната натрия в бензольном растворе в присутствии каталитических количеств хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБА) при температуре 65-70°C реакция приводит к образованию нормальных продуктов конденсации по Кневенагелю с удовлетворительными выходами.



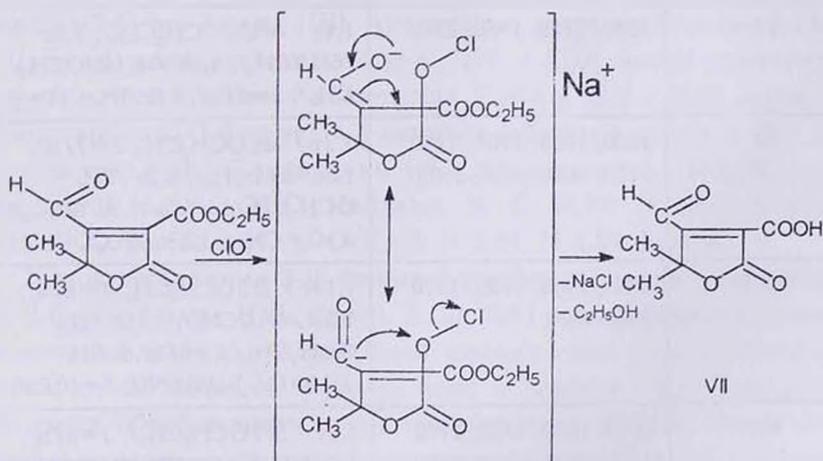
X = CH₃CO- (I), C₂H₅COO- (II), CN (III), C₆H₅ (IV).

Строение полученных продуктов доказано данными ИК, ПМР спектров. Наличие в ПМР спектрах соединений I-IV сигнала при 7,7-8,0 м.д. (протон CH=C группировки) и отсутствие сигнала при 10 м.д. (протон альдегидной группы -CHO), а в ИК спектрах - наличие поглощения C=H связи в области 1670-1650 см⁻¹ однозначно свидетельствуют об образовании конденсации по Кневенагелю.

Известно, что производные барбитуровой кислоты, например, веронал, люминал, аминал, нембутал и др., являются широко распространенными снотворными средствами [5]. Барбитуровую кислоту применяют также для синтеза рибофлавина, пиримидина, виолуровой (изонитрозобарбитуровой) и мочевой кислот и т.д. [6]. С целью получения производных бутенолидов, содержащих остатки барбитуровой и тиобарбитуровой кислот, нами изучена конденсация 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида с указанными кислотами. Установлено, что конденсация протекает при кипячении эквимольных количеств исходных соединений в водно-спиртовом растворе и приводит к продуктам реакций с почти количественными выходами. Строение полученных соединений доказано данными ИК и ПМР спектров.



В продолжение работ по синтезу новых производных 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида была изучена реакция эпексидирования С=С двойной связи лактонного кольца. Известно, что α,β-бутенолиды инертны в реакциях эпексидирования надкислотами, а наличие лактонного кольца является препятствием при эпексидировании перекисью водорода, осуществляемом в щелочной среде [7]. Однако при наличии при С=С двойной связи электрооакцепторных заместителей удается осуществить эпексидирование гипохлоритами натрия или калия в среде пиридина или диоксана [8,9]. Реакция проводится в среде пиридина при температуре 0°C. Изучение строения продукта показало, что в условиях реакции протекает гидролиз сложноэфирной группы и целевой 2-карбокси-2,3-эпокси-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид получается с выходом 50%.



Данные ИК и ПМР спектров подтверждают строение полученного продукта. В частности, в ИК спектре отсутствует характерное поглощение С=С двойной связи лактонного кольца и имеется поглощение оксианового кислорода С-О-С в области 1040 см⁻¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в суспензии вазелинового масла или в тонком слое, спектры ПМР — на спектрометрах "Perkin — Elmer RI2" и "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Чистоту синтезированных соединений проверяли методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе растворителей ацетон — бензол, 1:3, проявление УФ светом и парами йода. Температуры плавления определены на нагревательном столике "Воëtius". ИК и ПМР спектры синтезированных соединений I-VII приведены в таблице.

Таблица

ИК спектры и спектры ПМР соединений I — VII

Соединение	ИК спектры, ν , см^{-1}	Спектры ПМР, δ , м.д.
I	1650, 1720, 1780	1,4м / 12H, 2CH ₃ , 2/OCH ₂ CH ₃ /, 2,0с / 3H, CH ₃ -CH-, 4,2м / 4H, 2/OCH ₂ CH ₃ /, 7,7с / IH, -CH=C-/
II	1660, 1670, 1725, 1780	1,2м / 9H, 3/OCH ₂ CH ₃ /, 2,60с / 6H, 2CH ₃ /, 4,20м / 6H, 3/OCH ₂ CH ₃ /, 7,7с / IH, -CH=C-/
III	1670, 1725, 1780, 2240	1,4т / 6H, 2/OCH ₂ CH ₃ /, 1,8с / 6H, 2CH ₃ /, 4,4к / 4H, 2/OCH ₂ CH ₃ /, J = 7Гц/, 8,0с / IH, -CH=C-/
IV	1620, 1650, 1700, 1720 1780, 3000, 3200-3400	1,2т / 3H, OCH ₂ CH ₃ , J = 7Гц/, 1,3с / 6H, 2CH ₃ /, 4,3к / 2H, OCH ₂ CH ₃ / J = 7Гц/, 7,3с / 6H, C ₆ H ₅ и -C=CH-, 12,7с / IH, COOH/
V	1640, 1660, 1720, 1770 3200-3400	1,15г / 3H, OCH ₂ CH ₃ , J = 8Гц/, 1,55с / 6H, 2CH ₃ /, 4,15к / 2H, OCH ₂ CH ₃ / J = 8Гц/, 8с / IH, -CH=C/, 9д / 2H, NH, J = 10Гц/
VI	1640, 1660, 1725, 1770 3200-3400	1,2т / 3H, OCH ₂ CH ₃ /, J = 8Гц/, 1,6с / 6H, 2CH ₃ /, 4,2к / 2H, OCH ₂ CH, J = 8Гц/, 8,0с / IH, -C=CH-, 9д / 2H, NH, J = 10Гц/
VII	810, 1010, 1040, 1650 1710, 1760, 3000-3500	1,3м / 6H, 2CH ₃ /, 5,6с / IH, OH/, 10,0с / IH, CHO/

2-Этоксикарбонил-3(β-ацетил-β-этоксикарбонил)-этинил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (I). К смеси 1,2 г (0,01 моля) ацетоуксусного эфира, 1,06 г (0,01 моля) карбоната натрия и каталитического количества ТЭБА в 15 мл бензола при перемешивании прикапывают 2,12 г (0,01 моля) 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 7 ч при температуре 65-70°С. Затем смесь обрабатывают 15 мл воды, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Отгоняют растворитель, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают гексаном. Получают 1,45 г (44,8%) 2-этоксикарбонил-3(β-ацетил-β-этоксикарбонил)этинил 4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) с т.пл. 195°С. Найдено, %: С 59,65; Н 6,37. $C_{16}H_{20}O_7$. Вычислено, %: С 59,26; Н 6,17. R_f 0,67.

2-Этоксикарбонил-3(β,β-диэтоксикарбонил)-этинил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (II). Аналогично взаимодействием 1,6 г (0,01 моля) малонового эфира, 1,06 г (0,01 моля) карбоната натрия, каталитического количества ТЭБА с 2,12 г (0,01 моля) 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в 20 мл бензола получают 1,38 г (39%) соединения II с т.пл. 180°С. Найдено, %: С 57,80; Н 6,52. $C_{17}H_{22}O_8$. Вычислено, %: С 57,63; Н 6,21. R_f 0,53.

2-Этоксикарбонил-3(β-циан-β-этоксикарбонил)-этинил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III). Аналогично взаимодействием 1,13 г (0,01 моля) циануксусного эфира, 1,06 г (0,01 моля) карбоната натрия, каталитического количества ТЭБА с 2,12 г (0,01 моля) 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в 20 мл бензола при 60-65°С в течение 4,5 ч получают 1,4 г (45,6%) соединения III с т.пл. 20°С. Найдено, %: С 58,75; Н 5,80; N 4,86. $C_{15}H_{17}NO_6$. Вычислено, %: С 58,63; Н 5,54; N 4,56. R_f 0,56.

2-Этоксикарбонил-3-(β-фенил-β-карбокси)-этинил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (IV). Смесь 2,12 г (0,01 моля) фенилуксусной кислоты в 7 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 12 ч. Реакционную смесь обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. Отгоняют растворитель, разгонкой в вакууме получают 1,3 г (39,4%) соединения IV, которое сразу же кристаллизуется в виде желтых кристаллов с т.пл. 150°С. Найдено, %: С 65,10; Н 5,35. $C_{18}H_{18}O_6$. Вычислено, %: С 65,45; Н 5,45. R_f 0,57.

2-Этоксикарбонил-3-барбитурометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (V). К раствору 2,12 г (0,01 моля) 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в 20 мл этанола добавляют 1,28 г (0,01 моля) барбитуровой кислоты в 10 мл горячей воды. Реакционную смесь кипятят 11 ч с обратным холодильником. После отгонки растворителей получают 3,2 г (99,4%) оранжевых кристаллов соединения V с т.пл. 160°C. Найдено, %: С 52,47; Н 4,60. N 8,78. $C_{14}H_{14}N_2O_7$. Вычислено, %: С 52,17; Н 4,53; N 8,69. R_f 0,49.

2-Этоксикарбонил-3-тиобарбитурометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VI). Аналогично из 2,12 г (0,01 моля) 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в 20 мл этанола и 1,44 г (0,01 моля) тиобарбитуровой кислоты, растворенной в 10 мл горячей воды, получают 2,4 г (71%) кристаллов соединения VI с т.пл. 120°C. Найдено, %: С 49,70; Н 4,14; N 8,28. $C_{14}H_{14}N_2O_6S$. Вычислено, %: С 49,55; Н 4,25; N 8,12. R_f 0,65.

2-Карбокси-2,3-эпокси-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VII). К раствору 2,12 г (0,01 моля) 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в 44 мл пиридина при 0°C небольшими порциями добавляют 22 мл (0,015 моля) 5% водного раствора гипохлорита натрия. Реакционную смесь перемешивают 1,5 ч при 0°C и еще 1,5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь подкисляют конц. соляной кислоты до pH 1, насыщают сульфатом аммония и экстрагируют 150 мл этилацетата (5x30 мл). Сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя получают 1,0 г (50%) соединения VII в виде светло-желтых игольчатых кристаллов с т.пл. 105-107°C. Найдено, %: С 48,15; Н 4,12. $C_9H_8O_6$. Вычислено, %: С 48,00; Н 4,03. R_f 0,52.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՅԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ:
2-ԷԹՕԲՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-3-ՖՈՐՄԻԼ-4,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ
ՈՐՈՇ ՔՐԻՍՏԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

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

Իրականացվել են 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի մի շարք նոր քիմիական փոխարկումներ: Մասնավորապես, իրականացվել է նրա փոխազդեցությունը ակտիվ մեթիլենային խումբ պարունակող միացությունների (մալոնաթթվի, սցետոքսացախաթթվի, ցիանօքսացախաթթվի էսթերների և ֆենիլօքսացախաթթվի) բարբիտուրաթթվի և թիոբարբիտուրաթթվի հետ. ինչպես նաև էթօքսիկացումը՝ նաարիումի հիպոքլորիտով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED
LACTONES. SOME CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF
2-ETHOXYCARBONYL-3-FORMYL-4,4-DIMETHYL-2-BUTEN-4-OLIDES

A.A. AVETISSIAN, G.G. TOKMADJIAN AND A.B. DAVTJAN

A series of the new chemical transformations 2-ethoxycarbonyl-3-formyl-4,4-dimethyl-2-buten-4-olides have been studied. The reactions with the compounds containing active methylenic groups (malonic, acetoacetic, cyanacetic esters, phenylacetic acid), barbituric and thiobarbituric acids, as well as epoxydation by sodium hypochlorite have been carried out.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аветисян А.А., Овсепян В.В., Токмаджян Г.Г.* — ХГС, 1986, №6, с.740.
2. *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г.* — Арм. хим.ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
3. *Вацуро К.В., Мищенко Г.А.* — Именные реакции в органической химии, М., Химия, 1976, с.215.
4. *Вацуро К.В., Мищенко Г.А.* — Именные реакции в органической химии, М., Химия, с.283.
5. *Машковский М.Д.* — Лекарственные средства, 4-ое изд., Медицина, 1960.
6. Краткая химическая энциклопедия, М., Советская энциклопедия, 1961, т.1, с.371.
7. *Rosa M.O., Alonso D., Cardellach J., Font J.* — Tetrah., 1987, v.43, №9, p.2191.
8. *Solomon Marmor.* — J.Org.Chem., 1963, v.28, №1, p.250.
9. *Curci R., Di Furia F.* — Tetrah.Lett., 1974, №47, p.4035.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ
XVII. СИНТЕЗ (1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-ИЛ)-1-
-ЭТИЛГИДРАЗИНА И ЕГО N-ФЕНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 27 X 1995

Изучены три способа синтеза (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилгидразина. Синтезирован также N-фенилгидразон 2-ацетил-1,4-бензодиоксана, который восстановлен боргидридом натрия до соответствующего замещенного фенилгидразина.

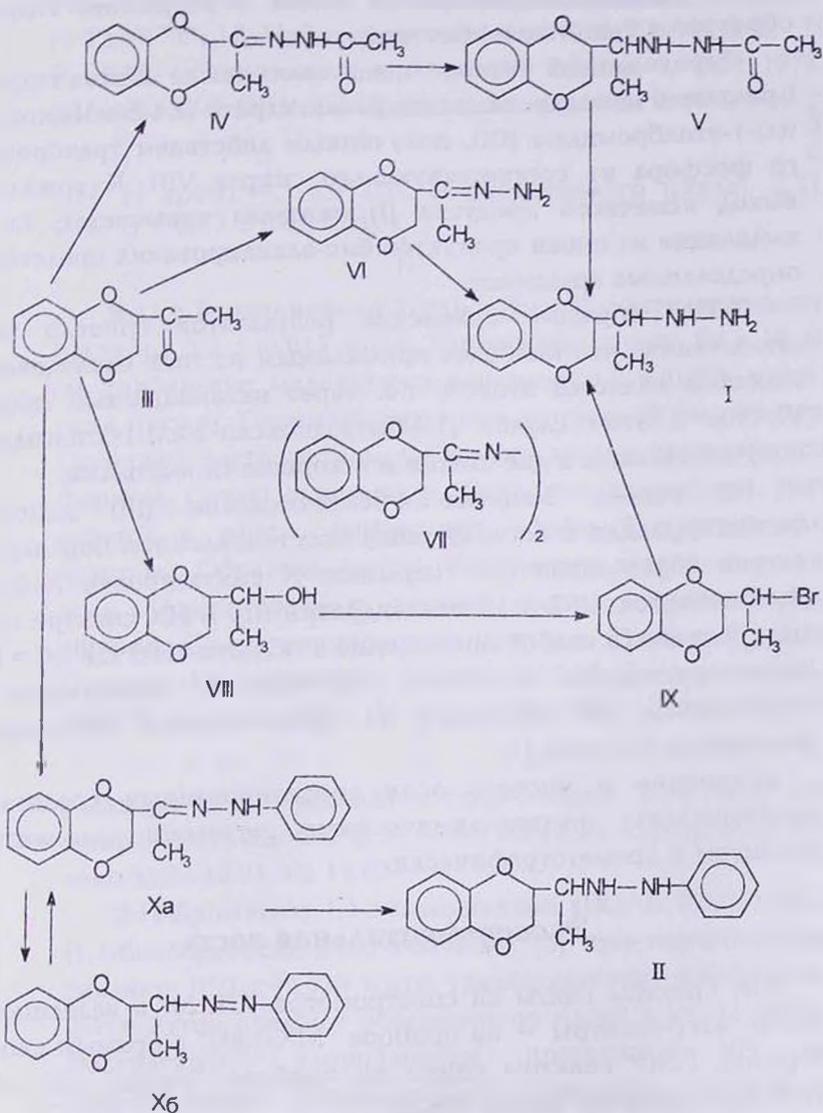
Библ. ссылок 5.

В продолжение поиска эффективных α_2 -адреноблокирующих средств в ряду 1,4-бензодиоксана [1,2] нами предпринят синтез новых соединений, сочетающих в себе 1,4-бензодиоксановое ядро с разнообразными гетероциклами, содержащими два атома азота. В качестве стартовых продуктов выбраны (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилгидразин (I) и его N-фенильное производное (II).

В настоящей статье представлены исследованные нами пути их получения по схеме, приведенной ниже.

Для синтеза некоторых гидразинов в литературе [3] описан метод с использованием ацетилгидразина, обеспечивающий высокий выход целевого продукта. Исходя из этого взаимодействием 2-ацетил-1,4-бензодиоксана (III) с ацетилгидразином получен кристаллический ацетилгидразин IV с 61% выходом. Однако

его восстановление до замещенного ацетилгидразина V, проводимое боргидридом натрия в воде, метаноле и диглиме, сопровождалось образованием исходного кетона III. Наибольший выход составлял 48% (в диглиме). Следующая стадия — снятие ацетильной защиты действием разбавленной соляной кислоты — приводила к целевому продукту с 70% выходом. При этом замечено, что при наличии влаги (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилгидразин (I), возможно, образует гидрат, который при перегонке легко превращается в 2-ацетил-1,4-бензодиоксан (III).



Исследована также возможность синтеза гидразина I взаимодействием 2-ацетил-1,4-бензодиоксана с гидразингидратом и дальнейшим восстановлением полученного гидразона VI. Показано, что указанную конденсацию целесообразно проводить при 120-125°, т.к. при более высокой температуре (135-140°) образуется бис-продукт VII. А для восстановления гидразона VI наиболее удобным оказалось использование боргидрида натрия в метаноле, т.к. в случае использования алюмогидрида лития на стадии разложения комплекса водой в результате гидролиза образуется 2-ацетил-1,4-бензодиоксан.

Определенный интерес представлял также синтез гидразина I реакцией алкилирования гидразингидрата (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилбромидом (IX), полученным действием трехбромистого фосфора из соответствующего спирта VIII. К сожалению, выход конечного продукта (I) оказался невысоким, т.к. его выделение из смеси продуктов бис-алкилирования представляло определенные трудности.

Таким образом, сравнение результатов привело нас к заключению, что наиболее приемлемым из трех исследованных способов является второй, т.е. через незамещенный гидразон VI, т.к. в этом случае (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилгидразин получается лишь в две стадии и с хорошими выходами.

На основе 2-ацетил-1,4-бензодиоксана (III) действием фенилгидразина и последующим восстановлением боргидридом натрия образовавшегося гидразона X синтезирован N-фенил-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилгидразин (II). В ИК спектре гидразона X имеется слабое поглощение в области 1680 см^{-1} ($C=N$), а также поглощение в области $1425-1450\text{ см}^{-1}$, характерное для $N=N$ связи, что указывает на существование таутомерного равновесия $Xa \leftrightarrow Xb$ [3].

Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены физико-химическими методами, элементарным анализом и хроматографически.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, масс-спектры — на приборе "МХ-1303" с прямым вводом образца, ПМР спектры сняты на приборе "Varian" (60 МГц), ТСХ проведена на "Silufol UR-25".

Ацетилгидразин получен по [4] взаимодействием этилацетата с гидразингидратом. Выход 83%. Т. пл. 45-46°C.

Ацетилгидразон 1,4-бензодиоксан-2-ил-метилкетона (IV). Смесь 3,56 г (0,02 моля) 1,4-бензодиоксан-2-ил-метилкетона (III) и 1,5 г (0,02 моля) ацетилгидразина перемешивают при 20°C 15 мин. К затвердевшей массе прибавляют абс. спирт и нагревают 20 мин. По охлаждении выпадает белый осадок, который промывают абс. эфиром. Перекристаллизовывают из ацетона. Т.пл. 136-137°C. Выход 6,6 г (61,6%). Найдено, %: С 61,13; Н 6,39; N 12,07; C₁₂H₁₄N₂O₃. Вычислено, %: С 61,05; Н 6,15; N 11,90; R₁ 0,77 (бензол-ацетон, 2:3). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1675 (C=N, NH-C), 3190 (NH). ПМР спектр, δ, м.д.: 10,1 с (1H, NH-C), 6,9 с (4H, H аром); 4,1-4,8 (3H, H-диоксанового цикла), 2,21 с (3H, CH₃-C), 2,07 с (3H, CH₃-C).

N-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этил-N'-ацетилгидразин (V). К раствору 3,2 г (0,013 моля) N-ацетилгидразона IV в 10 мл диглима прибавляют маленькими порциями 1,0 г (0,026 моля) боргида натрия. Перемешивают при комнатной температуре 2 дня. Отгоняют растворитель, добавляют воду и экстрагируют хлороформом. Сушат едким кали. Отгоняют хлороформ, растворяют остаток в эфире, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода. Образовавшийся гидрохлорид отделяют, растворяют в воде. Подщелачивают раствор едким натром, экстрагируют эфиром. Сушат сернокислым натрием, Отгоняют растворитель. Остаток составляет 1,6 г (48,4%). R_f 0,56 (бензол-ацетон, 2:3). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1650 (N-C), 3260 (NH). Действием эфирного

раствора HCl переводят в гидрохлорид. Т.пл. 81-3° (спирт-абс. эфир, 1:8). Найдено, %: N 10,30; Cl 12,90. C₁₂H₁₆N₂O₃·HCl. Вычислено, %: N 10,25; Cl 13,00.

2-(1-Бромэтил)-1,4-бензодиоксан (IX). К 9,0 г (0,02 моля) 1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этанола [5] при перемешивании прибавляют 10,0 г (0,036 моля) трехбромистого фосфора и кипятят 2-3 ч. Затем сливают реакционную массу в 25 мл ледяной воды. Экстрагируют хлороформом, промывают 10% раствором Na₂CO₃, водой. Сушат хлористым кальцием. Растворитель отго-

няют, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 100-102°/2 мм. Выход 5,1 г (41,6%). Найдено, %: С 49,54; Н 5,12; Вг 32,81; C₁₀H₁₁O₂Вг. Вычислено, %: С 49,38; Н 4,56; Вг 32,90; R_f 0,78 (бензол-ацетон, 9:1).

Гидразон (1,4-бензодиоксан-2-ил)-метилкетона (VI). Смесь 3,56 г (0,02 моля) 2-ацетил-1,4-бензодиоксана (III) и 3,2 г (0,04 моля) гидразингидрата (70%) в 5 мл абс. спирта кипятят 3 ч при 120-125°. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 1 г кристаллического едкого кали, экстрагируют хлороформом. Сушат едким кали. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Т.кип. 163-165°/1мм. Выход 1,9 г (52,0%). Найдено, %: N 14,40. C₁₀H₁₂N₂O₂. Вычислено, %: N 14,57. R_f 0,71 (бензол-ацетон, 2:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640, 1660 (C=N), 1500, 1600 (C=C аром.). 3270 (NH₂).

При ведении реакции при 135-140° при перегонке выделяется вторая фракция. Т.кип. 200-202°/1мм. Выход 1,2 г (16,9%). Найдено, %: N 7,51. C₂₀H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: N 7,95. R_f 0,80 (бензол-ацетон, 6:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650, (C=N), 1590, 1495 (C=C аром.). Масс-спектр: M⁺ 352.

(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-этилгидразин (II). а. Смесь 2,36 г (0,01 моля) N-[(1,4-бензодиоксан-2ил)-1-этил]-N-ацетилгидразина (V) и 60 мл 4М раствора соляной кислоты в 80 мл этанола кипятят 5-6 ч. Отгоняют спирт и воду (до 105°), подщелачивают едким натром, экстрагируют эфиром. Сушат едким натром, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 135-137°/1мм. Выход 1,5 г (70%). Найдено, %: С 61,43; Н 7,12; N 14,62. C₁₀H₁₄N₂O₂. Вычислено, %: С 61,85; Н 7,26; N 14,42. R_f 0,53 (бензол-ацетон, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3210, 3300, 3400 (NH, NH₂), 1500, 1610 (C=C аром.).

б. К метанольному раствору 3,8 г (0,019 моля) гидразона (1,4-бензодиоксан-2-ил)-метилкетона (VI) при охлаждении льдом маленькими порциями прибавляют 4,1 г (0,108 моля) боргидрида натрия. Оставляют на ночь, отгоняют метанол, добавляют воду и экстрагируют хлороформом. Сушат едким кали, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,8 г (47,4%). Т.кип. 135-137°/1мм.

в. Смесь 7,0 г (0,028 моля) 1-(1,4-бензодиоксан-2ил)-1-этилбромида (IX) и 7 г (0,14 моля) гидразингидрата кипятят в этаноле 9-10 ч. Этанол отгоняют, к остатку добавляют кристаллический едкий

натр и экстрагируют хлороформом. Сушат едким натром. Растворитель отгоняют, остаток переводят в гидрохлорид, водный раствор которого подщелачивают и экстрагируют эфиром. Сушат едким кали, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. $135-136^{\circ}/1\text{мм}$. Выход 1,7 г (30,9%). Т. пл. оксалата $166-167^{\circ}$ (спирт-абс. эфир, 1:10).

Фенилгидразон (1,4-бензодиоксан-2-ил)-метилкетона (X). Смесь 3,8 г (0,021 моля) 1,4-бензодиоксан-2-ил-метилкетона (III) и 2,3 г (0,021 моля) фенилгидразина нагревают до 170°C до прекращения выделения воды перегоняют в вакууме. Т. кип. $205-207^{\circ}/2\text{мм}$. Выход 4,6 г (80,7%). Найдено, %: С 71,91; Н 5,90; N 9,86. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 71,62; Н 6,00; N 10,44. R_f 0,52 (бензол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3340 (NH-гр.), 1490, 1590 (C=C аром.) 1670 (слаб. C=N), 1425, 1450 (N=N).

[N-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этил]-N'-фенилгидразин (II). К 0,5 г (0,0015 моля) фенилгидразона (1,4-бензодиоксан-2-ил)-метилкетона (X) в 20 мл метанола при комнатной температуре маленькими порциями прибавляют 0,3 г (0,007 моля) бромгидрида натрия. Перемешивают 2 дня. Отгоняют метанол, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Сушат сернокислым натрием. Растворитель отгоняют. Остаток растворяют в абс. эфире, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода. Образовавшийся маслообразный дигидрохлорид прекристаллизовывают из смеси спирт-абс. эфир (1:10). Выход 0,4 г (63,4%). Т.пл. $123-124^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: N 8,40; Cl 20,70. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Вычислено, %: N 8,14; Cl 20,60; R_f основания 0,68 (бутанол-уксусная кислота-вода, 5:3:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3370 (NH ассоц.), 1590, 1490 (аром.).

ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՅԻՎԼԵՐ:

XVII. (1,4-ԲԵՆԵԶՈՒԿՍԱՆ-2-ԻԼ)-1-ԷԹԻԼՀԻԳՐԱԶԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ N-ՖԵՆԻԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼԻ ՍԻՆՆԵԶԸ

Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս. Օ. ՎԱՐԳԱՆՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են (1,4-բենզադիօքսան-2-իլ)-1-էթիլհիդրազինի սինթեզի երկրպագները: Սինթեզվել է նաև 2-ացետիլ-1,4-բենզադիօքսանի N-ֆենիլհիդրազոնը, որը վերականգնվել է նատրիումի բորհիդրիդով մինչև համապատասխան ֆենիլհիդրազինը:

OXYGEN CONTAINING HETEROCYCLES
XVII. THE SYNTHESIS OF (1,4-BENZODIOXANE-2-YL)-
1-ETHYLHYDRAZINE AND ITS N-PHENYLIC DERIVATIVE

A.S. AVAKIAN, S.O. VARTANIAN and E.A. MARGARIAN.

Three synthesis methods of (1,4-benzodioxane-2-yl)-1-ethylhydrazine are studied. N-phenylhydrazone of 2-acetyl-1,4-benzodioxane is synthesized also. It is hydrogenated with sodium borohydride to appropriate substituted phenylhydrazine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А., Мартиросян О.М., Авакян О.М.* — Хим.-фарм. ж., 1988, №6, с.683.
2. *Авакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А.* — Хим.-фарм. ж., 1988, №8, с.925.
3. *Гордон А., Форд Р.* — Спутник химика, М., Мир, 1976, с.212.
4. *Вартанян С.А., Вартанян Р.С., Карамян С.А., Аветян Л.О., Апоян Н.А., Мелконян Ж.С.* — Хим.-фарм. ж., 1985, №7, с.821.
5. *Авакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А., Цатинян А.С., Маркарян К.Ж.* — Арм.хим.ж., 1981, т.34 №6, с.505.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիակամ հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 54.547 + 547.582 + 621 315.612.8

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
И ИЗУЧЕНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ
БИС-ПРОИЗВОДНЫМИ 2- И 3-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Г. М. ПОГОСЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН,
М. А. ХАЧАТРЯН И С. С. НИКОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 XI 1995

Осуществлен синтез некоторых производных 2-винилбензойной кислоты и изучены особенности отверждения клеевых композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и синтезированных соединений методом внутренних напряжений и адгезионных прочностей. Для сравнения использованы в качестве отвердителей производные 3-винилбензойной кислоты (3-ВБК). Показано, что на процесс отверждения существенно влияет как режим отверждения, так и природа отвердителя.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 17.

Производные ненасыщенных кислот с двумя двойными связями в молекуле используются в качестве сшивающих агентов при получении полимеров и сополимеров трехмерной структуры с целью улучшения их физико-химических и механических свойств. Из ряда таких соединений наиболее подробно изучены метакриловые эфиры многоатомных спиртов, в частности, гликольдиметакрилат, метакриловые и акриловые эфиры одноатомных ненасыщенных спиртов, а также ангидриды кислот акрилового ряда [1]. В литературе описаны также производные ароматических ненасыщенных кислот, в частности, некоторые бис-эфиры и бис-амиды 3- и 4-винилбензойных

кислот (ВБК) [2-4]. Широко известны работы по изучению механизма и кинетики отверждения эпоксициановых смол отвердителями различного типа [5-7]. Вместе с тем следует отметить, что особенности отверждения эпоксидных смол производными ВБК до настоящего времени практически не исследованы, если не считать работу по изучению отверждению эпоксидной смолы ангидридами ВБК методом диэлектрической релаксации [8]. Такие композиции представляют интерес в связи с возможностью использования их в качестве клеев для конструкционных материалов [9].

В связи со сказанным представлялось целесообразным осуществить синтез производных 2-ВБК (I-IV) и изучить особенности отверждения клеевых композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и указанных дивинильных соединений методом внутренних напряжений (σ в.н.). Для сравнения в качестве отвердителей были использованы синтезированные ранее [4] NN'-этилен-бис-амид 3-ВБК (V) и бис-эфир 2,2-ди(4-оксифенил)пропана и 3-ВБК (VI).

Бис-производные 2-ВБК синтезировали взаимодействием хлорангирида указанной кислоты с некоторыми диаминами и 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном (диан) в растворе диэтилового эфира, в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода, при комнатной температуре по методике [3]. Выходы, некоторые свойства, а также результаты элементного анализа синтезированных таким образом бис-амидов и бис-эфира 2-ВБК приведены в табл.1.

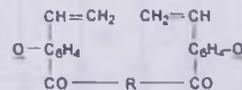
Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК спектров, а индивидуальность — методом ТСХ.

Изучение процесса отверждения проводили для клеевых композиций на основе смолы ЭД-20 и бис-производных 2- и 3-ВБК (I-VI) методом адгезионных прочностей и внутренних напряжений. Результаты представлены на рис.1 и в табл.2-3.

Из табл.2 видно, что в зависимости от природы и строения отвердителя глубина отверждения композиций достигается в различные временные интервалы, причем специальными опытами было показано, что значения внутренних напряжений коррелируют со значениями механической прочности во времени. Через 50-60 мин от начала отверждения глубина конверсии составляет в среднем 50-55%, а через 150 мин достигает 90-92%, обеспечивая при этом максимальное значение σ в.н.

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства бис- производных 2-ВБК



	R	Выход, %	Т.пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			R _f	ИКС, ν, см ⁻¹
				C	H	N	C	H	N		
I	HNCH ₂ CH ₂ NH	91,8	182-183	74,79	6,25	8,74	74,82	6,12	8,57	0,62	CON = 1625; NH 3270; CH = 3050
II	HN(CH ₂) ₆ NH	91,3	126-127	76,56	7,49	7,44	76,81	7,27	7,60	0,54	CON = 1630; NH 3260; CH = 3060
III	HN-C ₆ H ₄ -NH	96,0	293-294	78,24	5,47	7,77	78,68	5,25	7,38	0,56	CON = 1660; NH 3280; CH = 3050
IV	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	92,5	89-90	81,14	5,77	—	80,75	5,82	—	0,52	COO 1740

Зависимость внутренних напряжений от времени отверждения (Тотв. 150°)

Внутреннее напр. σ в.п., МПа	Время, мин					
	Отвердитель	60	90	120	150	180
I		7,1	8,1	8,4	8,4	8,3
II		5,6	6,8	7,0	7,2	6,8
III		7,8	9,3	10,2	10,4	10,4
IV		4,6	5,5	5,8	6,0	6,0
V		6,5	7,5	8,0	8,0	8,0
VI		3,9	5,0	5,4	5,6	5,5

Таблица 3

Зависимость адгезионных прочностей отвержденных композиций от температуры (Тотв. 150°, время отв. 2,5 ч)

Адгезионная прочн. σ а.п., МПа	Температура, °C					
	Отвердитель	20	50	100	150	200
I		11,8	11,6	10,5	8,2	5,5
II		9,8	9,4	8,2	6,6	4,6
III		14,5	13,8	12,2	10,2	6,8
IV		8,8	8,2	7,4	5,4	3,0
V		11,0	10,5	9,2	7,3	4,5
VI		8,0	7,6	6,2	4,6	2,0

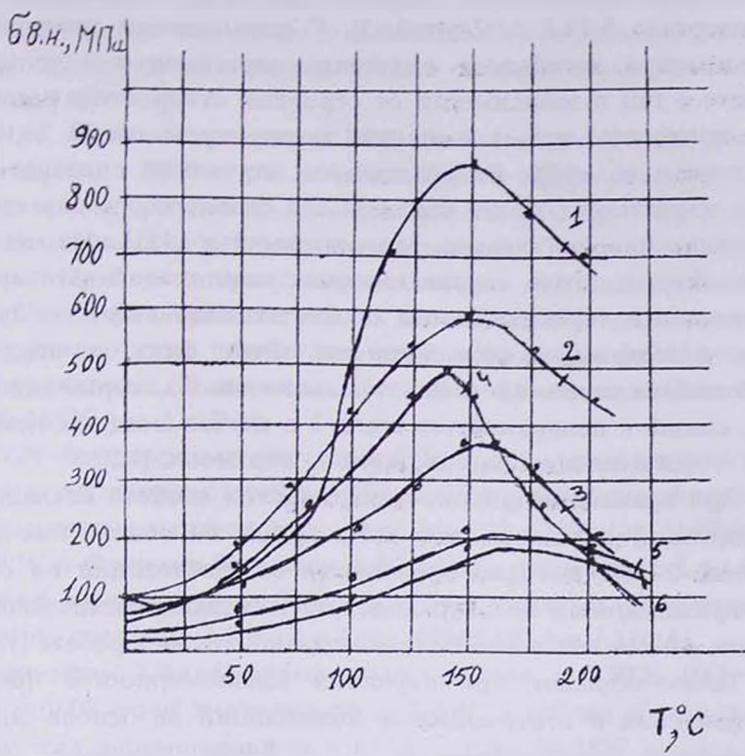


Рис. Зависимость внутреннего напряжения от температуры.
 1 — III; 2 — I; 3 — V; 4 — II; 5 — IV; 6 — VI.

Зависимость изменения σ в.н. отвержденных систем от температуры представлена на рисунке, из которого видно, что кривые зависимости σ в.н. от температуры характеризуются наличием участков вынужденной эластичности и последующим падением напряжений при температурах выше температур стеклования. Аналогичный ход кривых наблюдали авторы [10] для систем на основе диглицидиловых эфиров гидрохинона, резорцина и др. Следует отметить, что в случае композиций на основе бис-эфиров участки вынужденной эластичности выражены слабее по сравнению с композициями на основе бис-амидов, что, по-видимому, связано с эластичной структурой бис-эфиров.

Исследуемые системы при 20°C обладают максимальными значениями адгезионной прочности (σ а.п.), которые находятся в интервале 8-14,5 МПа (табл.3). С повышением температуры наблюдается антибатное снижение адгезионных прочностей. Вместе с тем в зависимости от строения отвердителя адгезионная прочность при повышении температуры от 20 до 200°C снижается на ~60%. Следовательно, изученные системы обладают значительно более высокой, по сравнению с известными промышленными клеями, теплостойкостью [11]. Из таблицы также видно, что в случае амидных композиций адгезионные прочности и термостойкости соответственно выше по сравнению с эфирными композициями. Этот факт, по-видимому, объясняется появлением более выраженных донорно-акцепторных связей с поверхностью стали-3 в случае амидных композиций, что и влияет на адгезионную поверхность [12].

При сравнении физико-механических свойств исследуемых композиций оказалось, что композиции на основе бис-производных 2-ВБК выгодно отличаются от композиций на основе бис-производных 3-ВБК, т.е. имеет место влияние химической изомерии. Аналогичные явления наблюдались также в работе [13].

Таким образом, при изучении закономерностей процесса отверждения и отвержденных композиций на основе ЭД-20 и некоторых бис-производных 2- и 3-ВБК показано, что на процесс отверждения существенно влияет как режим отверждения, так и природа отвердителя.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на микронагревательном приборе "Боэциус". ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках "Silufol UV-254", проявитель — пары йода, подвижная фаза для бис-эфира (IV) метанол-ацетон (20:10), а для бис-амидов (I-III) — бутанол-этанол-ацетон-уксусная кислота (10:7:2:1), соответственно.

Исходные вещества. Эпоксидиановую смолу очищали переосаждением петролейным эфиром из раствора в диэтиловом эфире с последующим высушиванием в вакууме (20 мм) при 45°C до постоянной массы. Молекулярная масса эпоксиолигомера равна 475 (эбулиометрически), n_D^{20} 1,5775, d_4^{20} 1,1631.

Хлорангидрид 2-ВБК получен по методике [14]. Этилен, *п*-фенилен- и гексаметилендиамины очищены перегонкой в токе азота на колонке высотой 25 см с набивкой из стеклянных спиралей [15]. 2,2-Бис-(*п*-оксифенил) пропан очищен перекристаллизацией по [16].

1. N,N' -Этилен-бис-амид 2-ВБК (I). К смеси 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании и температуре 20-25°C прибавляли раствор 0,9 г (0,015 моля) этилендиамина и 6 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. При этом происходит обильное выпадение белого осадка. Смесь фильтровали, осадок помещали в стакан с водой (100 мл) и энергично перемешивали 5 мин. После фильтрации осадок промывали 30 мл воды. Получено 4,5 г соединения I с т.пл. 182-183°C (из ДМФА).

2. N,N'-Гексаметилен-бис-амид 2-ВБК (II). Аналогично I из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК и 1,74 г (0,015 моля) гексаметилендиамина получено 5,15 г II с т.пл. 126-127°C (из ДМФА).

3. N,N'-*п*-Фенилен-бис-амид 2-ВБК (III). Аналогично I из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК и 1,54 г (0,015 моля) *п*-фенилендиамина получено 5,32 г III с т.пл. 293-294°C (из ДМФА).

4. Бис-эфир 2,2-ди(4-оксифенил) пропана и 2-ВБК (IV). К смеси 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании и температуре 20-25°C прибавляли раствор 3 г (0,015 моля) 2,2-ди(4-оксифенил) пропана и 6 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. Смесь фильтровали, осадок промывали эфиром. Эфирный раствор сначала промывали 5-7% соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира получено 9,94 г соединения IV с т.пл. 89-90°C (из этанола).

Исходные клеевые композиции готовили совмещением смолы ЭД-20 и отмеченных отвердителей при массовом соотношении 92:8, соответственно, при 20°C. Глубину отверждения композиции определяли по способу исчерпывающей экстракции отвержденных образцов в ацетоне [17]. Внутренние напряжения отвержденных образцов композиций изучали консольным методом (регистрирующий прибор катетометр "КМ-8"), используя стандартные пластины (сталь 16x18НЮТ) [6]. Адгезионную прочность клеевых соединений пластин стали-3 при сдвиге определяли на разрывной машине Р-5 с термокамерой с регулированием температуры 0-250°C по ГОСТ 14759-69 (14760-69).

2-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԿԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ 2- ԵՎ 3-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԿԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐՈՎ
ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽԵԺԻ ՊՆԴԵՑՍԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Գ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Մ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Ս. ՆԻԿՈԳՈՍՅԱՆ

Իրականացված է 2-վինիլբենզոյական թթվի (2-ՎԲԹ) մի քանի դիվինիլային ածանցյալների սինթեզը: Ուսումնասիրված են ЭД-20 էպօքսիդային խեժի և սինթեզված միացութայինների հիման վրա սոսնձային կոմպոզիցիաների պնդեցման առանձնահատկությունները ներքին լարումների և աղհեցրոն ամրությունների որոշման եղանակով: Համեմատություն համար որպես պնդեցուցիչներ օգտագործված են 3-վինիլբենզոյական թթվի (3-ՎԲԹ) ածանցյալները: Ցույց է տրված, որ պնդեցման պրոցեսի վրա ազդում են ոչ միայն պնդեցման պայմանները, այլև պնդեցուցիչի բնույթը:

THE SYNTHESIS OF SOME DERIVATIVES OF 2-VINILBENZOIC ACIDS
AND INVESTIGATION OF THE EPOXY RESINS HARDENING WITH
BIS-DERIVATIVES OF 2- AND 3-VINILBENZOIC ACIDS

G. M. POGOSIAN, D. N. OGANESIAN, T. G. KARAPETIAN,
M. H. KHACHATRIAN and S. S. NIKOGOSIAN

The synthesis of some derivatives of divinylbenzoic acids has been carried out. The hardening of the compositions on the basis of ЭД-20 epoxy resins and the divinyl derivatives has been studied. It has been shown that the hardening process depends on the hardening regimes and the hardener's nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марек О., Томка М. — Акриловые полимеры. М.-Л., Химия, 1966, с.90.
2. Зайцев Б.А., Штрайхман Г.А. — ЖТХ, 1969, т. 40, №7, с.1547.
3. Погосян Г.М., Жамкочян Г.А., Мацолян С.Г. — Арм. хим.ж., 1969, т.22, №4, с.330.
4. Оганесян Д.Н., Карапетян Т.Г., Погосян Г.М. — Арм. хим.ж., 1984, т.37, №7, с.458.
5. Богданова Л.М., Домашнева Г.С., Иржак В.И., Сапожников Е.М., Розенберг Б.А. — ВМС, 1976, А18, с.1100.
6. Санжаровский А.Т. — Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., Наука, 1974, с.15.
7. Карякина М.И. — Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М., Химия, 1980, с.216.
8. Оганесян Д.Н., Никогосян С.С., Карапетян Т.Г., Погосян Г.М. — Арм. хим. ж., 1984, т.37, №11, с.728.
9. Карапетян Т.Г., Никогосян С.С., Оганесян Д.Н., Погосян Г.М. — Промышленность Армении, 1984, №2, с.40.

10. Карцовник В.И., Розенберг Б.А. — ВМС, 1979, т.А21, с.2354.
11. Кардашов Д.А. — Синтетические клеи. М., Химия, 1976, с.138.
12. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.Б. — Адгезия твердых тел. М., Наука, 1978, с.279.
13. Юрченко Н.А. — ВМС, 1977, т.А19, с.357.
14. Карапетян Т.Г. — Синтез и полимеризация 2- и 3- винилбензойных кислот и их производных. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук., Ереван, 197, с.18.
15. Серенсон У., Кемпбел Т. — Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с.81, 101, 107.
16. Мономеры для поликонденсации. М., Мир, 1976, с.632.
17. Баженова Т.С., Пахомова В.И., Данова А.А., Пшеницина В.П., Молоткова Н.И. — Пластмассы, 1976, т.5, с.13.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.012.4 + 541.128.13 + 541.459

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ХЛОРИДА КАЛИЯ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ
БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ВОДЫ

Г. А. ГРИГОРЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1996

Исследования [1,2] показали, что взаимодействие паров H_2O_2 с твердыми контактами приводит к образованию на их поверхности активных частиц — радикалов OH , HO_2 и ионов O_2^- , HO_2^- . В некоторых случаях радикалы и ионы реагируют с веществом твердого контакта с образованием новых соединений [3-5]. Вместе с тем, впервые было обнаружено явление перехода кристаллических соединений (солей и оксидов) в газовую фазу при их взаимодействии с парами пероксида водорода [4,6], причем переход происходит через образование нового, промежуточного соединения, структура которого пока не установлена (предположительно комплекс). В газовой фазе неизвестное соединение проявляет достаточную устойчивость, но легко разлагается в жидкой среде и при соприкосновении с другими твердыми контактами [7]. Во всех случаях при разложении выделяется исходное кристаллическое соединение.

Открытое явление новое в области химии пероксида водорода и требует детального изучения процесса в различных

условиях (природа твердого контакта, температура, давление, состав газовой смеси, скорость потока и т.д.). В частности, важно установить влияние на процесс соединений, присутствующих в газовой смеси. Среди таких особое место занимает вода. Она не только присутствует в исходной смеси (сколько бы мы не обезвоживали H_2O_2), но и является основным продуктом разложения H_2O_2 .

В настоящей работе представлены результаты изучения процесса "вынужденного" перехода (ВП) кристаллического KCl в газовую фазу под влиянием паров H_2O_2 при относительно больших содержаниях воды в смеси и малых скоростях потока.

Отметим, что в предыдущих исследованиях [4-7] по изучению этого явления использовались пары H_2O_2 с очень низким содержанием воды в газовой смеси ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10:1$), которые под давлением $< 30 \text{ Па}$ со скоростью $\sim 10 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ пропускались через реактор. Время контакта составляло $\sim 10^{-3} \text{ с}$.

Увеличение содержания воды приводит к повышению общего давления газовой смеси, что затрудняет реализацию больших скоростей потока реагентов. В итоге увеличивается скорость разложения предполагаемого комплекса как в реакторе, где он образуется, так и на стенках коммуникаций установки до поступления в узел разложения или конденсации, создавая дополнительные затруднения для изучения процесса. С целью предотвращения этого нами было осуществлено конструктивное усовершенствование реактора, совмещающая узлы образования и разложения существующей установки в одно целое. Принципиальная схема вакуумно-проточной установки с новым реактором представлена на рис.1. В реакторе 1 взаимодействие паров H_2O_2 с кристаллическим веществом происходит на воронкообразном кончике 2 узла 3, а разложение предполагаемого комплекса — на стеклянной (пирекс) поверхности 4 узла 5. Узлы 3 и 5 сделаны съемными (со шлифами). Головка 4 представляет из себя полусферу с четырьмя равномерно расположенными отверстиями диаметром $0,2 \text{ см}$. Общая площадь поверхности 4 составляет $\sim 1 \text{ см}^2$. Расстояние между 2 и 4 составляет $1,5 \text{ см}$. Диаметр трубки реакционной зоны $0,8 \text{ см}$. Реактор нагревался электрической печью 6.

Испытание новой конструкции реактора и исследования влияния воды на процесс были осуществлены на образце KCl (марки "х.ч."), т. к. в предыдущих работах процесс наиболее

подробно был изучен на этом примере. Кристаллический хлорид калия в количестве $\leq 0,1$ г наносился на внутреннюю поверхность 2. В качестве источника паров H_2O_2 использовался 50% водный раствор пероксида водорода марки "ос.ч."

Смесь паров пероксида водорода и воды ($H_2O_2 : H_2O = 1:30$) из ампулы 7 под давлением ~ 170 Па с линейной скоростью ~ 2 мс⁻¹

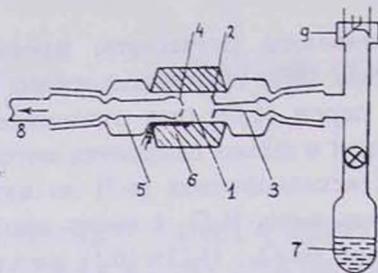


Рис.1. Схема вакуумно-проточной установки с новым реактором: 1 — реактор, 2 — воронкообразный кончик реактора с исследуемым образцом, 3 — узел подачи реагентов, 4 — головка узла разложения реактора, 5 — узел разложения, 6 — электрическая печь, 7 — ампула с раствором H_2O_2 , 8 — насос, 9 — манометр.

пропускалась через реактор 1 (рис.1). Время контакта паров на воронке 2 с хлоридом калия составляло $\sim 10^{-3}$ с. Температурный интервал изучения процесса составлял от 390 до 500 К. Отметим, что образование неизвестного соединения и его распад в данном случае протекали в одинаковом температурном режиме. При взаимодействии паров H_2O_2 с KCl в зоне 2 происходило образование нового соединения, которое, переходя в газовую фазу, за 0,01 с достигало до 4 и, соприкасаясь с ним, разлага-

лось. Выделявшаяся соль осаждалась на поверхности 4. После определенного (не менее 2 ч) времени подачу паров H_2O_2 и H_2O в реактор прекращали и осажденный на 4 хлорид калия растворяли в определенном количестве дистиллированной воды. Наличие KCl в растворе устанавливали с помощью ионного анализа.

Так как расстояние между 2 и 4 было маленьким (1,5 см), появилась необходимость проверить возможность механического переноса KCl на узел разложения. В специальной серии опытов вместо H_2O_2 в идентичных условиях пропускали только пары H_2O или воздух. Ни в одном из этих опытов анализ не показал наличие соли KCl на 4. Переход хлорида калия с 2 на 4 осуществляется исключительно при взаимодействии с парами пероксида водорода.

Исследования показали, что при данных условиях при 453 К за 1 ч накапливается на узле разложения примерно 0,01 мг хлорида калия. Сравнивая эти результаты с результатами рабо-

ты [4] и делая соответствующие расчеты, мы убеждаемся, что присутствие больших количеств воды в смеси $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (в соотношении порядка 1:30) не влияет на процесс.

Изучена температурная зависимость скорости накопления хлорида калия на пирексовом стекле в области температур от 390 до 500 К (рис.2а). Скорость осаждения соли на стеклянной поверхности узла разложения увеличивается с повышением температуры до 453 К.

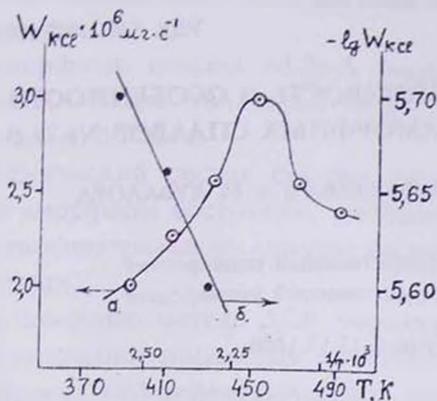


Рис.2. а. Температурная зависимость скорости осаждения КСl; б. Зависимость $-\lg W_{\text{KCl}}$ от $1/T$.

После этой температуры наблюдается спад. На рис.2б представлена зависимость $\lg W$ от $1/T$ для области температур ниже 453 К. Рассчитанная из наклона прямой 2б энергия активации составляет $1,8 \pm 0,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, полученные данные показывают, что процесс ВП кристаллических соединений в газовую фазу под влиянием паров

пероксида водорода можно изучать при больших содержаниях воды в смеси H_2O_2 и H_2O и малых скоростях потока, что позволит в дальнейшем более подробно рассмотреть механизм образования и структуру неизвестного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — ДАН СССР, 1977, т.235, №2, с. 381.
2. Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — Кип. и кат., 1988, т.29, вып.4., с.880.
3. Вартамян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — Арм. хим.ж., 1986, т.39, №4, с.203.
4. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
5. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — Арм. хим.ж., 1988, т.41, №1-2, с.69.
6. Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — ДАН СССР, 1980, т.253, №3, с.648.
7. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. — ЖФХ, 1980, т.64, с.2548.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Ni-Zr-B

А. М. МКОЯН, В. И. ФАДЕЕВА и А. М. КУБАЛОВА

Ереванский государственный университет
Московский государственный университет

Поступило 17.VI.1996

Аморфные металлические сплавы относятся к такой группе материалов, с применением которых в машиностроении, приборостроении и электронной технике связывают новые технические решения. Особые свойства аморфных сплавов (АС) — высокая прочность и коррозионная стойкость, магнитные характеристики на уровне лучших пермаллоев позволяют рассматривать их не только как заменители многих уже используемых кристаллических материалов. В связи с этим в последнее время пристальное внимание привлечено к разработке технологии закалки из жидкого состояния, как способа получения АС, поиску составов аморфизиующихся сплавов и их физико-химическому исследованию [1-3].

Целью настоящей работы было изучение температурной стабильности АС $Ni_{82}Zr_5B_{13}$, $Ni_{80}Zr_7B_{13}$, $Ni_{77}Zr_{10}B_{13}$, $Ni_{72}Zr_{14}B_{14}$ и обоснование стабильности процессов кристаллизации при отжиге АС на основе результатов рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов использовали Ni электролитический (99,99%), цирконий иодидный (99,99%), бор вводили через лигатуру Ni-17 мас.% В. Сплавы в аморфном состоянии получали посредством быстрого охлаждения дозированной струи расплава на внешней поверхности вращающегося с большой скоростью (~2850 об/мин) медного цилиндра в атмосфере гелия.

Аморфные сплавы Ni-Zr-B были получены в виде ленты шириной ~3 мм, толщиной ~0,03 мм. Скорость охлаждения составляла $\sim 10^6$ °C/с.

Химический состав быстро закаленных сплавов, полученных в аморфном состоянии, устанавливали методом локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе "Camebax-microbeam".

С помощью метода ДСК определяли температурные пределы и энтальпии процессов кристаллизации. Метод основан на измерении дифференциального теплового потока, который необходим для поддержания образца и инертного эталона при одной и той же температуре [4,5].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре "ДРОН-3" на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

Результаты и их обсуждение

Температурные интервалы кристаллизации АС Ni-Zr-B были определены в двойном сканирующем микрокалориметре типа Кальве в интервале от 20 до 800°C. Результаты ДСК и РФА представлены в таблице.

Таблица

Результаты ДСК и РФА аморфных сплавов Ni-Zr-B

Состав сплава	$T_{\text{н}}-T_{\text{к}}$, °C	ΔH , кДж/моль	Результаты РФА	
			ДСК 500°C	ДСК 800°C
$\text{Ni}_{82}\text{Zr}_3\text{B}_{13}$	364-510	-3,45±0,08	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \alpha\text{-Ni}$	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \alpha\text{-Ni} + \text{Ni}_5\text{Zr}$
$\text{Ni}_{80}\text{Zr}_7\text{B}_{13}$	400-484	-3,42±0,05	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \alpha\text{-Ni}$	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \alpha\text{-Ni} + \text{Ni}_5\text{Zr}$
$\text{Ni}_{77}\text{Zr}_{10}\text{B}_{13}$	465-515	-3,52±0,10	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \alpha\text{-Ni}$	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \alpha\text{-Ni} + \text{Ni}_5\text{Zr}$
$\text{Ni}_{72}\text{Zr}_{14}\text{B}_{14}$	482-578	-4,78±0,11	Аморф.	$\text{Ni}_{21}\text{Zr}_2\text{B}_6 + \text{Ni}_5\text{Zr}$

Как видно из рис.1, кристаллизация сплавов в системе Ni-Zr-B протекает в одну стадию, однако при малом содержании Zr (5 и 7 ат.%) на начальной стадии кристаллизации тепловой эффект как бы "размазан" (рис.1 а,б), что может быть обусловлено как концентрационным перераспределением компонентов в пределах аморфной структуры, так и малой скоростью процесса кристаллизации на начальной стадии. Рентгенофазовый анализ сплава $Ni_{82}Zr_5B_{13}$, отожженного в калориметре до $380^\circ C$, не фиксирует кристаллической фазы в образце. С увеличением содержания Zr в сплаве до 14 ат.% стадия предвыделения полностью исчезает.

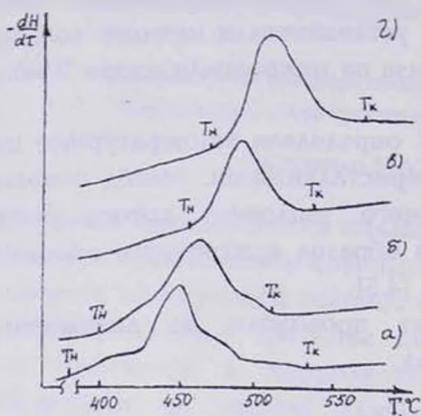


Рис. 1. Кривые ДСК АС системы:
а) $Ni_{82}Zr_5B_{13}$, б) $Ni_{80}Zr_7B_{13}$, в) $Ni_{77}Zr_{10}B_{13}$,
г) $Ni_{72}Zr_{14}B_{14}$; T_n — температура начала кристаллизации, T_k — температура конца кристаллизации.

$Ni_{80}Zr_7B_{13}$ содержит линии τ -фазы и α -твердого раствора на основе Ni (рис.2,б). О преимущественном выделении борида на начальной стадии можно судить как по виду дифракционной картины (у τ -фазы линии более четкие), так и по соотношению интенсивностей линий τ -фазы и α -Ni. Дальнейший нагрев до $800^\circ C$ приводит к распаду твердого раствора с образованием интерметаллидной фазы Ni_5Zr (рис.2, в). Отжиг при более высоких температурах не приводит к изменению фазового состава.

В обзоре [6] сформулирована точка зрения, что в АС (Fe, Co, Ni)-В первой кристаллизующейся фазой является твердый раствор на основе металла триады железа. Однако изменение дифракционной картины при нагреве АС Ni-Zr-B свидетельствует о том, что ведущей фазой кристаллизации является тройной борид $Ni_{21}Zr_2B_6$, со структурой типа $Cr_{23}C_6$ (Fm3m) (τ -фаза). Так, дифрактограмма отожженного при $500^\circ C$ АС

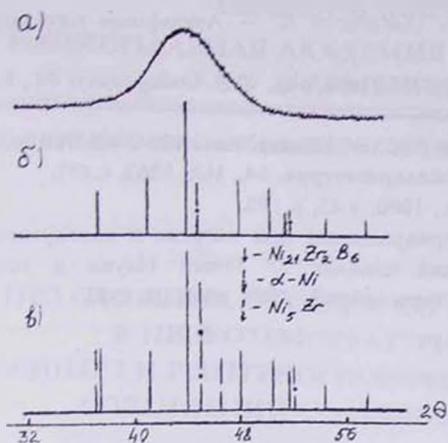


Рис. 2. Дифрактограммы сплава $Ni_{80}Zr_7V_{13}(Cu_{кл})$. а) исходный, б) ДСК $590^{\circ}C$, в) ДСК $800^{\circ}C$.

несколько уменьшается. После нагрева до $800^{\circ}C$ в сплаве идентифицированы две равновесные фазы: $Ni_{21}Zr_2B_6$ и Ni_5Zr , т.е. сплав данного состава попадает в двухфазную область на диаграмме состояния. Таким образом выявлено, что отличительная особенность кристаллизации АС Ni-Zr-V связана с характером химического взаимодействия в тройной системе и проявляется в структуре "ведущей" фазы на начальной стадии кристаллизации.

Для всех сплавов Ni-Zr-V определены энтальпии кристаллизации. Обнаружено, что при образовании из аморфной фазы одних и тех же кристаллических фаз тепловой эффект практически не меняется и составляет соответственно $-3,45 \pm 0,08$; $-3,42 \pm 0,05$; $-3,52 \pm 0,10$ кДж/моль для АС $Ni_{82}Zr_5V_{13}$, $Ni_{80}Zr_7V_{13}$ и $Ni_{77}Zr_{10}V_{13}$. Скачкообразное изменение ΔH происходит при переходе к АС $Ni_{72}Zr_{14}V_{14}$, энтальпия кристаллизации которого равна $-4,78 \pm 0,11$ кДж/моль.

Исходя из результатов калориметрических измерений следует отметить, что температура кристаллизации системы Ni-Zr-V линейно растет с увеличением концентрации легирующего компонента; это свидетельствует о повышении термической устойчивости аморфного состояния с ростом содержания тугоплавкого металла в сплаве. Найденные характеристики термической устойчивости и стадийности структурных превращений при кристаллизации АС Ni-Zr-V позволяют рекомендовать их для применения в аморфном состоянии при температурах не выше $450^{\circ}C$.

Как видно из таблицы, характер кристаллизации и структура выделяющихся фаз в сплавах с 5, 7, 10 ат.% Zr одинаковы. Фазовый состав меняется при переходе к сплаву, содержащему 14 ат.% Zr. При обрыве нагрева АС в калориметре при $500^{\circ}C$ рентгенофазовый анализ фиксирует присутствие лишь аморфной структуры, хотя протяженность первого аморфного гало

ЛИТЕРАТУРА

1. Судзукв К., Фудзимори Х., Хасимото К. — Аморфные металлы. М., Metallurgia. 1987, с.328.
2. Аморфные металлические сплавы/ под ред. Ф.Е.Люборского. М., Metallurgia, 1987, с.583.
3. Schultz R., Hout J.V., Trudeau M.L. — J.Mater. Res., 1994, v.9, Noll, p.2998.
4. Кальве Э, Праг А. — Микрокалориметрия. М., ИЛ. 1963, с.477.
5. Greer F.L. — Thermoch. Acta., 1980, v.42, p.193.
6. Скаков Ю.А. — Фазовые превращения при нагреве и изотермических выдержках в металлических стеклах // Итоги Науки и техники. ВИНТИ. Metallovedenie i term. obrab., 1987, вып. 21, с.93.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ
IY. СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_{2-x}Sn_{1-x}Fe_{2x}O_4$

Р. А. ГРИГОРЯН, А. А. ГРИГОРЯН, С. К. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VI 1994

В предыдущих сообщениях [1-3] была показана возможность синтеза тугоплавких сложных оксидов в низкотемпературной плазме. В отличие от обычно применяемой керамической технологии синтез в низкотемпературной плазме не требует многочасовой и сложной термической обработки. Этот метод успешно был применен для синтеза ортотитанатстаннатов, ортотитанатферратов цинка.

Ортостаннат цинка Zn_2SnO_4 , как и другие сложные оксиды со структурой шпинели, представляют практический интерес как диэлектрические и изоляционные материалы (СВЧ-керамика и др.). Твердые растворы с широкой областью гомогенности, получаемые заменой атомов в ортостаннате цинка, представляют собой не только практический, но и теоретический интерес. Было установлено, что замена атомов олова на атомы титана приводит к образованию однофазных твердых растворов без существенного изменения кристаллической решетки [1]. Замена атомов олова на атомы циркония тоже приводит к образованию твердых растворов. Однако в этом случае наблюдается постепенное тетраэдрическое искажение кубической решетки

шпинели и уменьшение диэлектрической постоянной по мере увеличения содержания циркония [2].

Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности одновременной замены атомов цинка и олова в ортостанате цинка на атомы железа (III). Подобная замена атомов кажется возможной не только из-за близости ионных радиусов ($Zn^{2+} - 0,072$, $Sn^{4+} - 0,071$, $Fe^{3+} - 0,071$ нм)[4], но и из-за склонности железа на окта- и тетраэдрическую координацию. Аналогичная замена атомов в ортотитанате цинка приводит к непрерывным твердым растворам [3].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Была исследована псевдобинарная система Zn_2SnO_4 - $ZnFe_2O_4$. С этой целью были синтезированы соединения составов $Zn_{2-x}Sn_{1-x}Fe_xO_4$. В качестве исходных веществ были использованы ZnO , SnO_2 , и Fe_2O_3 ("х.ч."). Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно измельчали и перемешивали в агатовой ступке, затем прессовали в виде цилиндрических таблеток [5]. Были приготовлены образцы составов $(2-x)ZnO \cdot (1-x)SnO_2 \cdot xFe_2O_3$, $X=0 \div 1$, через интервал 0,1. Синтез в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени осуществляли по методике, описанной ранее [5]. Для сравнения были также синтезированы соединения указанных составов по керамической технологии. Предварительный обжиг проводили при 1173 К в течение 6 ч, спекание — при 1473 К в течение 72 ч с двухкратным повторным размельчением и прессованием. С целью нивелирования структуры и свойств соединений, полученных разными методами, все синтезированные образцы подвергали обжигу при 1173 К в течение 12 ч и быстро охлаждали на воздухе [6].

Рентгенографическое исследование образцов проводили методом порошка на установке "ДРОН-3" с использованием K_{α} -излучения медного анода. Образцы для измерения электропроводности готовили прессованием порошков в виде цилиндров ($l=2,2$ см, $d=1,0$ см). Измерения проводили с помощью термометров "Ф-507" и "Е6-3".

Сравнение порошковых рентгенограмм соединений одинаковых составов, синтезированных в низкотемпературной

плазме и по керамической технологии, показало их полную идентичность. В качестве иллюстрации в табл.1 приведены значения межплоскостных расстояний в кристаллах одного из соединений ($Zn_{1,5}Sn_{0,5}FeO_4$), синтезированного в низкотемпературной плазме и по керамической технологии.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в кристалле соединения состава $Zn_{1,5}Sn_{0,5}FeO_4$, синтезированного в низкотемпературной плазме и керамическим способом

hkl	J	d, Å		hkl	J	d, Å	
		плазма	керамич.			плазма	керамич.
111	28	4,9854	4,9854	533	47	1,1242	1,1238
311	100	2,6026	2,6014	733	24	1,0548	1,0547
400	80	2,1583	2,1573	662	18	0,99050	0,98993
				844	53	0,88110	0,88069

Сравнение порошковых рентгенограмм всех синтезированных соединений показало, что система $Zn_{2-x}Sn_{1-x}Fe_{2x}O_4$ представляет собой непрерывный ряд твердых растворов.

Таблица 2

Межплоскостное расстояние (d, Å) в кристаллах соединений составов $Zn_{2-x}Sn_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме

hkl	J	x=0	x=0,4	x=0,8	x=1,0
111	28	4,9854	4,9404	4,8959	4,8798
311	100	2,6026	2,5785	2,5577	2,5472
400	80	2,1584	2,1378	2,1210	2,1125
553	47	1,1242	1,1138	1,1040	1,1000
733	24	1,0544	1,0452	1,0362	1,0325
662	18	0,99050	0,98580	0,97307	0,96917
844	53	0,88110	0,87314	0,86589	0,86263

Рентгенограммы всех синтезированных соединений были индцированы в кубической системе. В табл.2 приведены значения межплоскостных расстояний и результаты индцирования рентгенограмм соединений составов $x=0,4; 0,8; 1,0$.

Применение закона погасаний [7] позволяло установить, что все синтезированные соединения принадлежат к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Число формульных единиц в элементарной ячейке равно 8. Значения параметров элементарных ячеек приведены в табл.3.

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений составов $Zn_{2-x}Sn_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме и по керамической технологии

x	Низкотемпературная плазма			Керамическая технология		
	(0,015) плотность, г/см ³			(0,015) плотность, г/см ³		
	А	рентген.	шкном.	А	рентген.	пикном.
0,0	8,634	6,468	6,4	8,630	6,447	6,3
0,2	8,593	6,244	6,1	8,593	6,257	6,0
0,4	8,554	6,036	5,8	8,560	6,023	5,6
0,6	8,521	5,796	5,7	8,515	5,808	5,5
0,8	8,482	5,550	5,3	8,486	5,540	5,2
1,0	8,450	5,906	5,1	8,460	5,286	5,0

Из таблицы видно, что замена ионов Zn^{2+} и Sn^{4+} на ионы Fe^{3+} приводит к небольшому и постепенному уменьшению параметра элементарной ячейки. Одновременно более значительно уменьшается плотность соединений. Тетрагональное искажение кубической системы кристаллической решетки ортостанната цинка, обнаруженное ранее [8], нами не было установлено рентгенографически. Следует отметить, однако, что при исследовании соединений системы ортостаннат-ортоцирконат методом мессбауровской спектроскопии [2], было установлено тетрагональное искажение кислородного окружения атомов олова. Подобное искажение окружения олова в ортостаннате цинка было установлено и ранее [9].

Известно, что ортостаннат цинка кристаллизуется в структуре обращенной шпинели с $\lambda=0,5$: атомы олова и половина атомов цинка занимают октаэдрические пустоты подрешетки кислорода [10]. Остальные восемь атомов цинка паходятся в тетраэдрических пустотах. Вводимые атомы железа замещают атомы цинка и олова, находящиеся в октаэдрических

пустотах, что приводит к постепенному уменьшению степени обращенности структуры. При $x=1$ атомы железа занимают все октаэдрические позиции, ранее занятые атомами олова и цинка. Остальные 8 атомов цинка остаются в тетраэдрических пустотах: $ZnFe_2O_4$ имеет структуру нормальной шпинели [10].

Электропроводность образцов измеряли в температурном интервале 273-573 К. Все синтезированные соединения являются диэлектриками с удельным электросопротивлением от 10^{12} до 10^9 Ом·см (при 293 К) в зависимости от состава. Увеличение содержания приводит к росту электропроводности до четырех порядков. Графики зависимости логарифма электропроводности от температуры ($1/T$) синтезированных соединений представляют собой прямые линии с выраженным изломом в области температур 305-340 К, выше которых электропроводность обусловлена проводимостью и описывается уравнением $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Р.А., Григорян Л.А., Бабаян Г.Г. — Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.231.
2. Григорян Р.А., Овалесян Н.С., Бабаян Г.Г., Григорян Л.А. — Арм. хим. ж., 1990, т.43, №4, с.232.
3. Григорян Л.А., Григорян Р.А., Бабаян Г.Г. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.279.
4. Наран-Сабо И. — Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, с.56.
5. Григорян Р.А., Бабаян Г.Г., Григорян Л.А. — Химия и технология редких и рассеянных элементов, Ереван, ЕГУ, 1981, вып.2, с.269.
6. Visent H., Joubert J.C., Durif A. — Bull. Soc. Chim., France, 1966, №1, p.246.
7. Миркин Л.И. — Справочник по рентгенографическому анализу поликристаллов. М., Изд. физ.-мат. лит., 1961, с.220.
8. Lotgering E.K. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v.17, B-1, p.217.
9. Иоффе П.А., Баклачип А.А., Козлова В.А. — ЖНХ, 1975, т.20, №6, с.1172.
10. Уэлс А. — Структурная неорганическая химия, М., Мир, 1987, т.2, с.312.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՓԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.12:548.72.31:62-408

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

К. Г. КАЗАРЯН, В. Р. АРУТЮНЯН, А. Р. ТОРОСЯН,
Т. А. КОСТАНЯН и В. Г. МАРТИРОСЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 X 1995

Поверхностные оксидные пленки на металлах возникают в результате протекания как чисто химических, так и трибохимических процессов, усиленных механическим воздействием (трение, удар, пластические деформации), возбуждающим и интенсифицирующим окисление (например, трибокоррозия). Механический фактор, однако, играет не только разрушающую роль. Механическая обработка (МО) порошкообразных реагентов в вибрационных, планетарных и струйных мельницах, дезинтеграторах и т.п. позволяет проводить синтез новых соединений, твердофазные химические реакции, в том числе и окислительно-восстановительные [1]. В подобных аппаратах возможно также и механическое удаление оксидных пленок [2]. Однако отделившиеся в начальный момент крупнозернистые твердые частицы оказывают вредное абразивное воздействие на поверхность металла, увеличивая ее шероховатость. Логично было предположить, что по мере увеличения продолжительности механической обработки крупные частицы отделившихся оксидных пленок диспергируются настолько, что могут залечивать дефекты поверхности металла, полируя ее. Опыт показал, что дефекты и выколки поверхности металла настолько значи-

тельны, что для их залечивания дисперсными оксидами металла требуется длительное время (более 4 ч). Кроме того, возможно также шаржирование, т.е. насыщение относительно мягкой поверхности металла абразивными дисперсными частицами оксида металла.

В настоящей работе исследуется механохимическое восстановление оксида железа при его МО. Твердофазное восстановление оксидов металлов из их оксидов при МО обычно осуществляется более активным веществом. В работе [3] восстановление Fe_2O_3 проводится элементарным кремнием. Недостатком способа [3] является загрязнение получаемого продукта абразивными частицами образовавшегося SiO_2 .

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Механохимическое восстановление оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), являющегося основным продуктом коррозии стали, проводилось в вибрационной мельнице при частотах вибрации, равных 25 и 47 Гц, и амплитудах, соответственно равных 4 и 12 мм.

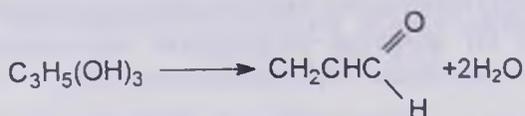
МО оксида железа в среде глицерина проводили в стальных цилиндрических барабанах емкостью 0,7 л, заполненных на 3/4 объема стальными шарами диаметром 8 мм. В барабан добавлялись глицерин (из расчета 5 мл на 1 кг шаровой загрузки) и порошкообразный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в количестве 3 г). Количество оксида железа устанавливалось экспериментально с учетом потерь части массы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет его прилипания к поверхности шаров и барабана и количества, необходимого для проведения рентгенофазового анализа. Заданная продолжительность МО составляла 2 ч.

Рентгенофазовый анализ исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и продуктов, полученных после его МО в глицерине при двух режимах, проводился на дифрактометре "ДРОН-2" при $\text{Cu } (K_\alpha)$ излучении.

Сравнение рентгенограмм показало, что через 2 ч механической виброобработки исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в относительно мягком режиме интенсивность линии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшилась и появились линии FeO и Fe. На рентгенограмме продуктов, полученных при обработке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в более жестком режиме, интенсивность линий, характерных для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeO, уменьшается, а интенсивность линий Fe увеличивается.

Необходимо отметить, что МО $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 2 ч в воздушной среде (без глицерина) не приводит к изменению фазового состава (рентгенограмма не приводится). Отмечено лишь уширение линий, что связано с уменьшением размеров кристаллитов Fe_2O_3 .

Таким образом, процесс восстановления оксида протекает по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Во время МО Fe_2O_3 в глицерине происходит механохимическая дегидратация глицерина с образованием альдегида акролеина [4]:



Образовавшийся альдегид вступает в реакции восстановления согласно уравнениям:



На основе данного исследования разработана новая технология виброобработки [5] пораженных коррозией стальных листов, внутренних и внешних поверхностей труб, внутренних поверхностей различных металлических емкостей. В течение 2-30 мин механической обработки в среде глицерина (масса оксидных пленок значительно меньше, чем в опытах) происходит полное удаление следов коррозии, снижение шероховатости поверхности металла до состояния, характеризуемого параметром шероховатости $Ra = 0,08-0,04$ мкм, и упрочнение металла на 38%.

Механизм явлений, происходящих при виброобработке металла в среде глицерина, можно представить следующим образом. Интенсивное ударное действие стальных шаров на поверхность металла приводит к механическому отслаиванию, а затем измельчению поверхностной оксидной пленки (продукта коррозии) [2]. Одновременно очищенная от оксидной пленки

поверхность металла вследствие деформационного наклепа упрочняется и полируется до зеркального блеска за счет пластического деформирования микронеровностей. Глицерин как поверхностно-активное вещество образует на металле защитный слой, препятствующий адгезионному схватыванию продуктов коррозии с обрабатываемой поверхности металла. Практика показала, уже мономолекулярная пленка глицерина на металле действует как хорошая смазка. Одновременно глицерин способствует восстановлению частиц отделившихся продуктов коррозии (т.е. абразивного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) до металла, не обладающего абразивными свойствами.

Таким образом, в представленной работе показана возможность механохимического восстановления оксида железа в глицерине и практического применения полученных результатов в технологии [5] химико-механического полирования металлических поверхностей.

Авторы благодарят Э.Р. Аракелову (ГИУА) за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайнике Г. — Трибохимия/пер. с англ. М.Мир, 1987, с.584.
2. Бабичев А.П. — Вибрационная обработка деталей. 2-е издание, М., Машиностроение. 1974, с.136.
3. Danielian N.G., Janazian S.K., Melnichenko V.V. X-ray Investigation of Metal Reduction by Mechanical Alloying and Solid State Reaction. Modern Physics Letters B, (1991) v.5, №20, p.1355.
4. Гаркулов Д.Н. — Триботехника. М., Машиностроение, 1985, с.424.
5. Авт.свид. 1825714 (1995), РФ/ Казарян К.Г., Даниелян Н.Г., Джанян З.Г., Епиколопян Н.С. — Бюлл. изобр., 1995, №25.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 545.82 + 546.173 + 547.97

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА
АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

А. Г. ГАЙБАКЯН, С. Г. СОГОМОНЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XII 1993

Настоящее сообщение является продолжением исследований по применению акридиновых красителей в целях определения нитрит-иона. Особенностью акридиновых красителей является проявляемая ими способность определять нитрит в присутствии нитрат-иона в водной среде, отсутствие процесса экстракции. Подавляющее число определений с применением красителей связано с извлечением образующихся ионных ассоциатов органическими растворителями [1,2].

Экспериментальная часть

Использовался продажный препарат акридинового оранжевого (АО). Чистота красителей контролировалась хроматографией в тонком слое оксида алюминия. R_f 0,90. Подвижная фаза – абсолютный этиловый или метиловый спирт. Стандартные растворы нитрита калия или натрия готовили растворением соответствующей навески в дистиллированной воде и разбавлением исходного раствора. Спектры светопоглощения растворов снимали на спектрофотометре "СФ-16", измерение оптических плотностей отдельных растворов – на "ФЭК-56М". Спектр светопоглощения образующегося соединения нитрита с акриди-

новым оранжевым приведен на рис.1. Спектр соединения значительно отличается от спектра "холостого" раствора.

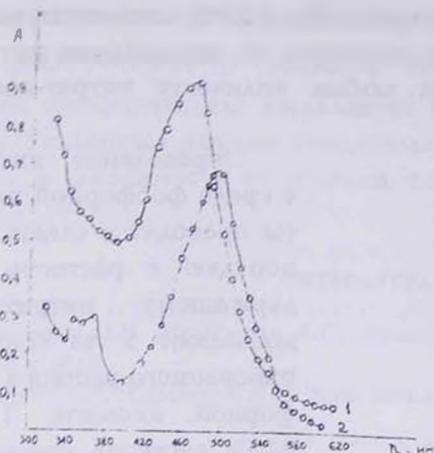


Рис.1. Спектры светопоглощений: 1 — нитритного азота с АО. Растворы сравнения — "холостой" опыт, среда — H_2SO_4 . 2 — "холостого" раствора. Раствор сравнения — вода.

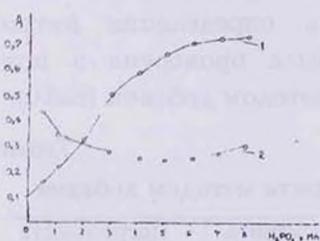
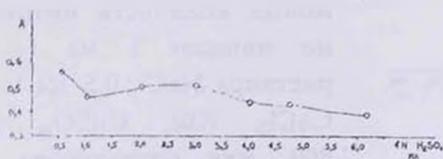


Рис.2. Зависимость оптической плотности раствора от кислотности: а — соединения нитрита с АО, A/A_0 ; среда — H_2SO_4 , λ — 400 нм. б — 1 — соединения нитрита с АО. 2 — "холостого" раствора, λ — 405 нм, среда — H_3PO_4 .

Наибольшая разница оптических плотностей "холостого" и исследуемого раствора наблюдается в области 320, 400, 460 нм. Указанные области спектра можно использовать для измерения поглощения окрашенного соединения нитрита с красителем. Для образования окрашенного соединения к раствору, содержащему нитрит-ион, добавляют 0,5-2 мл концентрированного раствора H_2SO_4 , затем раствор красителя. В этом случае спектр образующегося соединения отличается от спектра раствора сравнения. При исследовании влияния кислотности на окраску соединения выяснилось, что окраска наиболее отчетливо видна в области 0,6-2,4N по H_2SO_4 (рис.2.). Окраска раствора устойчива в течение длительного времени, что может иметь значение при массовом применении метода.

Градуировочный график определения

нитрита строят следующим образом: в мерные колбы емкостью 25 мл вносят известное количество нитрит-иона, затем 2 мл концентрированной серной кислоты (31 N), 1 мл 0,01% раствора АО, после чего разбавляют водой до метки. Измерение оптических плотностей растворов проводят через 15-20 мин после развития окраски. Особо следует упомянуть об определении нитрита в присутствии практически любых количеств нитрат-иона в сернокислой среде.

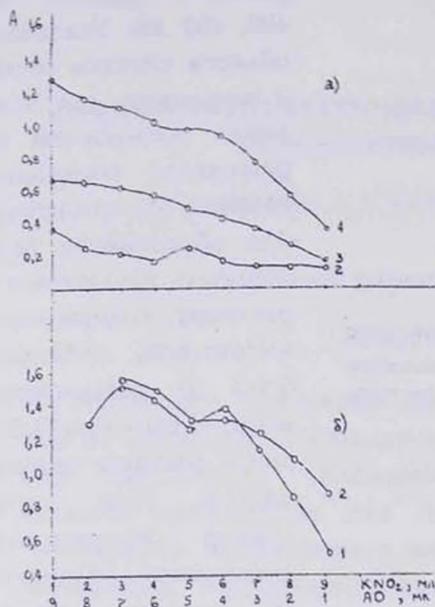


Рис.3. Определение мольного отношения нитрит:АО. а - $\sum(\text{NO}_2^-) + (\text{AO}) = 3,3 \cdot 10^{-5}$ М, 2,3,4 - номера светофильтров
б - $\sum(\text{NO}_2^-) + (\text{AO}) = 1,65 \cdot 10^{-4}$ М, 1,2, - номера светофильтров.

Определение нитрита в среде фосфорной кислоты проводят в следующем порядке: к раствору, содержащему нитрит-ион, добавляют 5 мл концентрированного раствора фосфорной кислоты, 1 мл 0,05% раствора красителя, после чего раствор доводят водой до 10 мл. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 400$ нм. Определению микрограммовых количеств нитрита не мешают 1 мл 1 М раствора NaCl, 0,5 мл 1 М CaCl₂, KBr, CuSO₄, до 800 мкг нитрат-иона в среде H₃PO₄.

Предлагаемая методика определения нитрита была проверена в почве методом добавок (табл.).

Таблица

Правильность определения нитрита методом добавок

Проба	Добавлено нитрита, мкг	Найдено нитрита, мкг	Погрешность определения, %
Почва	—	6	—
	10	17	+6,25
	15	20	-4,76
	25	30	-3,23

Определено мольное отношение акридинового оранжевого к нитрит-иону в образующемся окрашенном соединении методом изомольярных серий в области разных длин волн при $(AO) + (NO_2^-) = 1,65 \cdot 10^{-4} - 3,3 \cdot 10^{-5} M$. При суммарной концентрации $(AO) + (NO_2^-) = 3,3 \cdot 10^{-5} M$ мольное отношение 1:1. При более высоких концентрациях выявляется наличие двух максимумов (рис.3). Указанные данные свидетельствуют о сложном и переменном, в зависимости от условий, составе образующегося соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иващенко П.Н., Чигаренко Л.С., Белогорцев В.Д. – ЖАХ, 1977, т.32, вып.8, с.1613.
2. Гайбабян А.Г., Халатян И.Г. – Арм. хим.ж., 1992, т.45, №3-4, с.179.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА
В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

А. Г. ГАЙБАКЯН и К. Б. ОСИПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VI 1994

Большая группа колориметрических методов определения нитрита основана на реакции диазотирования с последующим сочетанием с ароматическим амином или фенолом. При этом диазотирование необходимо вести в сильнокислом и, возможно, холодном растворе, а сочетание — только после завершения диазотирования. При реакции сочетания приходится обычно менять область кислотности. Продолжительность диазотирования составляет 3-10 мин, сочетания — 30 мин. Ранее диаминоакридины были использованы для определения нитрита в широком интервале рН, продукты этой реакции не выделялись [1-3].

Для фотометрического определения нитрита нами применены риванол, основание риванола, акридиновый желтый, акридиновый оранжевый [4,5]. Трипафлавин, ныне известный как акрифлавин (АФ), относится к акридиновым красителям.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Стандартные растворы нитрита натрия или калия, растворы красителя готовились по методике, описанной в [4,6]. Спектры светопоглощения красителя и образующегося соединения нитрита с акрифлавином были сняты на спектрофотометре "СФ — 16". Измерение оптических плотностей отдельных растворов

проведено на "ФЭК - 56М". Буферные растворы готовились по методике [6]. При нахождении оптимальных условий определения использовали 0,1% раствор АФ. Спектры светопоглощения соединения нитрита с АФ и красителя, приведенные на рис.1, дают возможность предвидеть определение нитрита в области

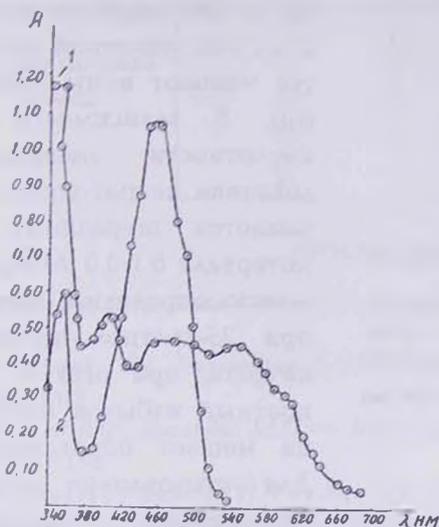


Рис. 1. Спектры светопоглощений: 1 — соединения АФ с нитритом калия. 2 — "холостого" раствора (раствор сравнения — вода, среда — 1,3 $M H_2SO_4$).

разных длин волн. Максимальная разница оптических плотностей окрашенного соединения и "холостого" раствора наблюдается в области 340-345, 380-390 и 540-580 нм. Окрашенное соединение имеет вишне-красную окраску. Характер указанных спектров светопоглощений свидетельствует об образовании окрашенного соединения, отличного от ионного ассоциата. Зависимость величины оптической плотности окрашенного раствора от кислотности среды (рис.2) остается постоянной в широкой области, но более пригодной можно считать область 0,4-3,2 M по H_2SO_4 , т.к. применение буферных смесей связано с внесением в раствор посторонних ионов. Нахождение оптимальных условий определения проводилось в среде 0,8-1,6 M в растворе серной кислоты. За оптимальное количество красителя принято 1 мл 0,1 M раствора АФ. Оптическая плотность становится постоянной по истечении 10 мин после смешения всех компонентов и остается постоянной в течение рабочего дня. Значение оптической плотности "холостого" раствора близко к нулю. Наиболее пригодной концентрацией для колориметрирования являются растворы с содержанием нитрита 0,5-2,0 $\mu\text{кг}$ в 10 мл конечного раствора. $E_{582} = 7400 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Мешающее действие посторонних ионов на определение нитрита исследовано в среде 1,3 М по H_2SO_4 при объеме 10 мл и содержании 10 мкг нитрит-иона. Не мешают 4 мл 0,1 М раствора NaCl, 3 мл 0,1 М KBr, карбонат-ионы. 2 мл 40% молочной кислоты; мешают ионы железа (III). В зависимости от кислотности мешающее действие нитрат-иона сказывается по-разному. В интервале 0,1-3,0 М H_2SO_4

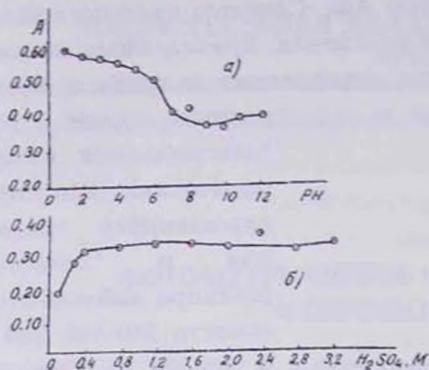


Рис.2. Зависимость оптической плотности окрашенных растворов от кислотности среды. ФЭК - 56 М. а) светофильтр №1 $\lambda=315$ нм, б) светофильтр №7, $\lambda=582$ нм, mNO_2^- - 25 мкг, $V=10$ мл, $b=1$ см.

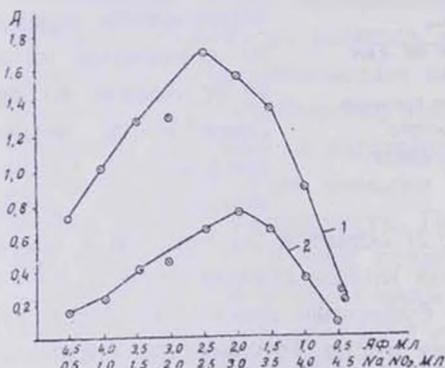


Рис.3. Изомолярная серия растворов нитрита и АФ. $\sum [NO_2^-] + [AF] = 3,85 \cdot 10^{-4}$, $v=1$ см, $v=10$ мл. ФЭК - 56М. 1 - св. №1, 2 - св №7.

можно определить нитрит при 25-кратном избытке нитрата, при pH3 - 50-кратный избыток нитрата не мешает определению. Для установления состава окрашенного продукта применен метод изомолярных серий (рис.3). В качестве растворов сравнения применена дистиллированная вода. При оптимальной длине волны акрифлавин вступает с нитритом в реакцию в мольном соотношении 1:1. Это соотношение при других длинах волн отклоняется.

По-видимому, образуется соль диазония, реагирует одна группа - NH_2 в боковой цепи молекулы АФ. Предлагаемая методика определения нитрита проверена на образцах водной вытяжки почвы. Правильность определения проверена методом добавок (табл.).

Правильность определения нитрита методом добавок

Проба	Добавлено нитрита, мкг	Найдено нитрита, мкг	Погрешность определения, %
	—	1,25	—
Водная вытяжка	5	6,85	+9,60
почвы	10	11,25	0,0
	15	14,00	-13,85
	20	19,00	-10,59

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасаров К.Н., Коваленко Л.Н., Ивахненко П.Н. — Изв. вузов, 1964, №5, с.736.
2. Ивахненко П.Н., Чигаренко Л.С., Белогорцев В.Д. — ЖАХ, 1977, т.32, №8, с.1613.
3. Волинец В.Ф., Волинец М.П. — Аналитическая химия азота. М., Наука, 1977, с.33,93.
4. Гайбабян А.Г., Халатян И.Г. — Арм. хим.ж., 1992, т.45, №3-4, с.179.
5. Гайбабян А.Г., Григорян М.С. — Уч.зед. ЕГУ, 1994, №2, с.120.
6. Лурье Ю.Ю. — Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979, с.480.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЦИКЛИЗАЦИИ ОКСИМОВ
2-АЛКОКСИКАРБОНИЛ-3-ФОРМИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

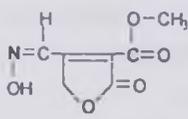
А. В. МХИТАРЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

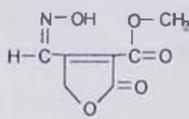
Поступило 26 X 1995

С целью получения конденсированных 2-бутен-4-олидов нами была исследована возможность внутримолекулярной циклизации оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4, 4-диметил-2-бутен-4-олида под действием щелочных и кислотных агентов [1].

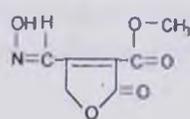
В настоящей работе изучен вопрос о принципиальной возможности циклизации оксимов 2-алкокси-3-формил-2-бутен-4-олидов методом молекулярной механики. В качестве примера был выбран оксим 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида (1). Из всех возможных геометрических и конформационных изомеров этого соединения лишь IB обладает возможностью циклизации. Оксимная группа этого изомера должна иметь s-цис-форму, а карбонил сложноэфирной группы должен находиться вблизи s-транс-формы. Все остальные геометрические и конформационные изомеры IA, IB и IG в принципе не могут циклизироваться из-за удаленности взаимодействующих групп.



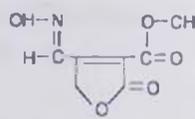
анти-s-транс



анти-s-цис



син-s-транс



син-s-цис

Исходя из вышеизложенного для решения вопроса о принципиальной возможности циклизации рассматриваемых оксимов нами проведен расчет предпочтительных конформаций анти-изомера соединения I по программе ММ2, предназначенной для молекул, содержащих делокализованные π -системы [2].

Конформационному анализу насыщенных 4-8-членных лактоновых колец посвящен ряд работ [3-5]. Однако каких-либо конформационных расчетов молекул ненасыщенных лактонов в литературе найти не удалось. В этой связи представлялось существенным выяснить вопрос о применимости вышеуказанного метода к расчетам рассматриваемых систем.

Сравнивая рассчитанные геометрические параметры лактонового кольца I с данными рентгеноструктурного анализа α -метилтетроновой кислоты [6], мы обнаружили хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных, что дает основание считать результаты расчетов достоверными (табл.)

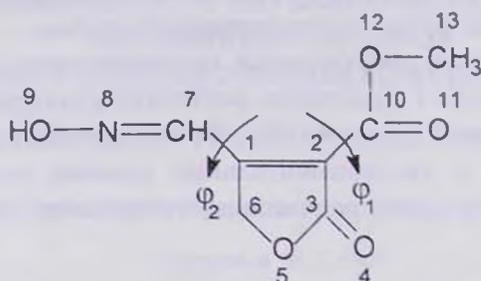
Таблица

Длины связей (нм) и валентные углы (град.) в лактоновом кольце I и α -метилтетроновой кислоты

Связи между атомами	Расчет	Экспер.	Углы между атомами	Расчет	Экспер.
1 - 2	0,1365	0,137	1 - 2 - 3	107	105
2 - 3	0,1466	0,147	2 - 3 - 4	126	128
3 - 4	0,1218	0,121	2 - 3 - 5	109	111
3 - 5	0,1353	0,136	3 - 5 - 6	111	112
5 - 6	0,1418	0,141	5 - 6 - 1	103	102
6 - 1	0,1521	0,153	6 - 1 - 2	108	109

Метод ММ2 параметризован таким образом, чтобы для карбоновых кислот воспроизводилось свойство, связанное с существованием предпочтительной цис-ориентации гидроксильного протона по отношению к карбонильной группе, что обусловлено диполь-дипольными взаимодействиями. Барьер внутреннего вращения и численные значения для разности энергий цис-транс-форм были взяты из неэмпирических квантово-химических вычислений для муравьиной кислоты. Результаты, полученные с параметрами, определенными таким образом для тех

же характеристик других карбоновых кислот и их сложных эфиров, хорошо согласуются с экспериментом [3]. Поскольку в соединении I содержится сложноэфирная группа в качестве одного из заместителей, проверка положения о предпочтительности цис-ориентации алкокси-группы по отношению к карбонилу могла бы служить дополнительным критерием применимости вышеуказанного метода к конформационным расчетам соединений типа I. Действительно, разность между энергиями цис- и транс-форм сложноэфирной группы в I составляет 15,9 кДж/моль, а торсионный барьер (90°), разделяющий эти формы, равен 34 кДж/моль.



Результаты расчетов показывают, что анти-изомер I может существовать в виде смеси трех стабильных конформеров (рис.). Два из них имеют s-транс-форму IA и отличаются лишь ориентацией сложноэфирной группы. Карбонил этой группы лежит выше и ниже плоскости кольца на 50°. Третий конформер имеет скошенную ориентацию оксимной группы относительно s-цис-формы IB. Положение его локального минимума соответствует двугранным углам 1-2-10-11 = 55° и 2-1-7-8 = 40°.

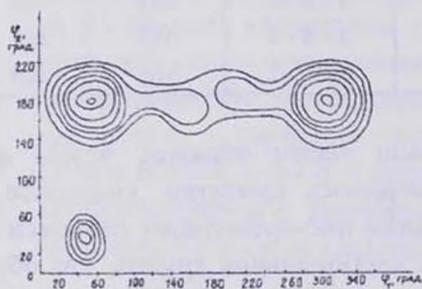


Рис. Конформационная карта анти-изомера оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида.

Согласно расчету, s-транс-форма на 14,15 кДж устойчивее, чем s-цис-форма. Стабильность s-транс-формы обусловлена не только разностью стерических энергий IB и IA (7,56 кДж/моль), но и вкладов энталпий двой-

ных связей (6,18 кДж/моль), связанных с нарушением π -перекрывания.

Ротамеры α -транс-формы имеют очень близкие энергии ($\Delta H = 0,73$ кДж/моль) и переходят друг в друга с преодолением барьера в 11,29 кДж/моль. Константа скорости перехода через барьер (K) связана с величиной энергии активации ΔE^* уравнением Аррениуса $K = A \cdot \exp(-\Delta E^*/RT)$, в котором предэкспоненциальный множитель имеет порядок частоты колебаний атомов в молекулах. Полагая $A = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, получаем $K = 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Конформер IB на 7,09 кДж более напряжен, чем менее стабильный конформер IA, который может участвовать в переходах α -транс- α -цис-форм. Окружение двойной связи кольца в нем менее плоское. Величина двугранного угла 7-1-2-10 равна 6° , а валентные углы 1-2-10 и 2-1-7 более раскрыты и достигают значений $128,1$ и $129,9^\circ$, соответственно. Торсионный вклад в стерическую энергию IB на 15,37 кДж/моль больше, чем в IA.

Легкость циклизации зависит от напряжения образующего цикла, возможности контакта реагирующих групп и т.д. Двугранный угол 1-2-10-12 равен $130,4^\circ$. Расстояние, на которое удалены атомы C(10) и C(9), в IB на 0,09 нм больше равновесного. Для перехода в циклическую структуру требуются повороты оксимной и сложнэфирной групп вокруг связей 1-7 и 2-10, соответственно, что связано с затратой энергии для достижения нужной геометрии молекулы при циклизации.

Барьер, разделяющий конформеры IA и IB, равен 31,38 кДж/моль. Переходы между ними осуществляются с меньшей скоростью ($K = 3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$), чем между ротамерами IA.

Несмотря на то, что кинетический фактор играет заметную роль в переходах между конформерами, определяющим фактором в вопросе о возможности циклизации I является термодинамический. Поскольку скорость образования циклического продукта зависит от концентрации конформера IB, в принципе способного циклизироваться, а концентрация определяется его относительной заселенностью, то нами вычислены мольные доли конформеров анти-изомера I. Мольные доли α -транс-формы оказались равными 0,98, а α -цис-формы — 0,02. На самом деле концентрация IB должна быть значительно ниже,

т.к. наряду с анти-изомером I в равновесной смеси присутствуют также конформеры син-изомера.

Таким образом, вероятность образования оксимов анти-с-цис-формы 2-алкоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олидов очень мала вследствие термодинамического и кинетического факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
2. Allinger N.L. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v.99, №25, p.8127; QCPE 395+318.
3. Allinger N.L., Chang S.H. — Tetrah., 1977, v.33, №13, p.1561.
4. White D.N., Sim G.A. — Tetrah., 1973, v.29, №25, p.3922.
5. Philip F., Cook P.L., Malloy F.B., Allinger N.L., Chang S., Yuh Y. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v.103, №9, p.2151.
6. Mac Donald S.G., Alleyne A.B. — Acta cryst., 1963, v.16, №6, p.520.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.362

ПРОТОТРОПИЯ 2,4-ГЕПТАДИИН-1-ОЛА
НА АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ АВ-17 В ОН-ФОРМЕ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Х. ХАЧАТРЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН,
М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

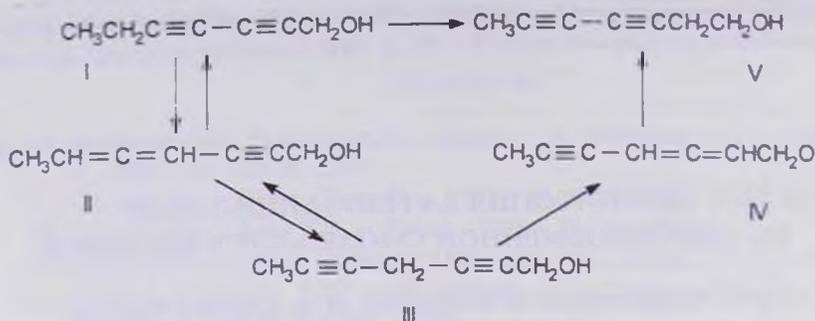
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 IX 1995

Известно, что тройные связи могут подвергаться миграции в присутствии различных оснований [1-3]. Так, под действием амидов щелочных металлов двузамещенные ацетилены превращаются в терминальные алкины [4-9], в то время как в присутствии едких щелочей последние превращаются в производные двузамещенных ацетиленов, которые термодинамически более устойчивы. К настоящему времени общепринято, что прототропные превращения алкинов протекают через алленовые интермедиаты [3,5]. Подобным образом протекают и прототропные превращения производных диацетиленов [3,10].

Ранее [11] нами было показано, что при получении 2,4-гептадиин-1-ола из этилдиацетиленом оксиметилированием параформом в среде этилового спирта в присутствии анионообменной смолы АВ-17 в ОН-форме как побочный продукт образуется его изомер — 2,5-гептадиин-1-ол. В продолжение этих исследований с целью нахождения условий для целенаправленной изомеризации в ту или иную сторону, продукты которой имеют важное значение, в частности, для синтеза простагландинов и половых феромонов насекомых, нами изучено превращение 2,4-гептадиин-1-ола на анионообменной смоле АВ-17, имеющей

в своем составе новогенную группу $N(CH_3)_3$ и подвижную OH^- группу в среде алифатического спирта. При этом ожидалось, что образование β -диацетиленового спирта V будет протекать через промежуточные соединения II-IV.



При проведении прототропной изомеризации 2,4-гептадиин-1-ола нами варьировались соотношение исходного диацетиленового карбинола I в молях к количеству грамм-эквивалентов активных групп OH^- в ионообменной смоле, время и растворитель. Результаты опытов приведены в таблице.

Согласно данным ЯМР, ИК, УФ спектров и методу разделения с помощью препаративной тонкослойной хроматографии (ПТСХ), а также химическим превращениям продуктов изомеризации, действительно, промежуточно образуется карбинол III, который далее превращается в β -диацетиленовый карбинол V, однако наличие алленовых соединений не регистрировалось. Как и можно было ожидать, образование терминальных диацетиленовых спиртов также не зафиксировано. В тех случаях, когда, по данным ТСХ и ПМР спектра, изомеризация проходила не до конца, реакционная смесь делилась на две фракции с помощью ПТСХ на силикагели 100/40 с незакрепленным слоем и растворителями пентан: эфир (1:1). Селективное восстановление $LiAlH_4$ в одинаковых условиях показало, что одна из фракций восстанавливается медленно, что, согласно литературным данным [12], характерно для β -ацетиленовых спиртов и является карбинолом V. Этот факт доказан также ЯМР H^1 и C^{13} , ИК и УФ спектрами, а также превращением в E-3-гептен-5-ин-1-ол (VI).

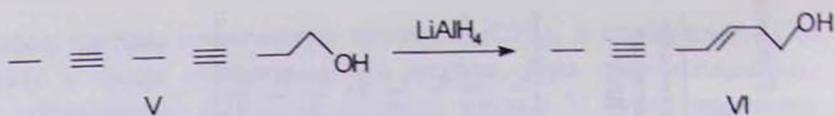
Изомеризация 2,4-гептадин-1-ола (II) в 3,5-гептадин-1-ол (V) при 50°C в этиловом спирте

№	Кол-во I, моли	Кол-во анионита, г	ПОЕ*, мг-экв на 1 г возд.сухой смолаы	Кол-во акт. групп ОН, мг-экв	Соотноше- ние I в молях к г-экв. акт. групп	Кол-во растворителя, мл	Время, ч	Относительное соотношение (I+III):V
1	0,0092	12**	3,6	17,28	1 : 1,878	14	3	0 : 1 ^а
2	0,0194	21	— " —	30,24	1 : 1,558	25	4	0 : 1 ^а
3	0,0028	3	— " —	4,32	1 : 1,542	5	5	0 : 1 ^а
4	0,098	40	4	64	1 : 0,653	82	10	0 : 1 ^а
5	0,0462	25	2,8	28	1 : 0,606	25	15	1 : 2 ^{а,б}
6	0,05	20	— " —	22,4	1 : 0,448	40	2,5	2 : 1 ^{а,б}
7	0,0555	20	4	32	1 : 0,576	40	4	2 : 1 ^{а,б}
8	0,081	34	— " —	54,4	1 : 0,671	68	5	1 : 1 ^а

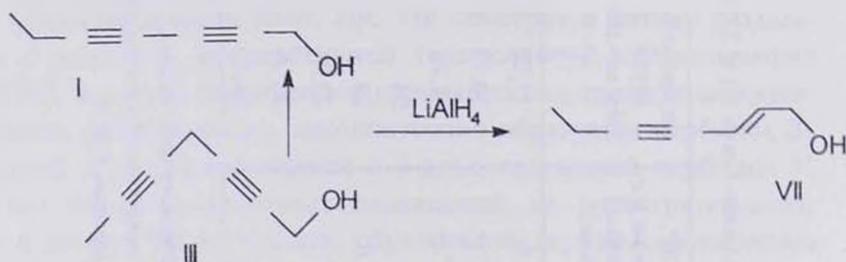
* ПОЕ — полная обменная емкость анионообменной смолы.

** 1 г анионита АВ-17, под абс. С₂Н₅ОН содержит 0,4 г воздушно-сухой смолы

а — по данным ПМР спектра, б — по данным ПТСХ.



Вторая фракция, по данным ИК, УФ и ПМР спектров, является смесью карбинола I и несопряженного спирта III. В ИК спектрах наличие карбинола III подтверждается валентными колебаниями 2261 и 2241 см^{-1} , а карбинола I — поглощением при 2160 см^{-1} . В УФ спектрах смеси карбинолов I и III имеется лишь поглощение с $\lambda_{\text{max}} 238 \text{ нм}$, тогда как сопряженный диалкиленовый спирт характеризуется двумя полосами поглощения. Все попытки разделить спирты I и III не дали положительных результатов. Причиной этого, по-видимому, является лабильность карбинола III, что было отмечено и в работе Бушби и Витхама [10]. Этим надо объяснить и тот факт, что при восстановлении второй фракции получается только енин VII, т.е. при этом карбинол III, по-видимому, изомеризуется в исходный спирт I.



Следует отметить, что прототропная изомеризация 2,4-гептадин-1-ола на анионите АВ-17 в пропиловом спирте проходит значительно медленнее, чем в этиловом. Так, при проведении изомеризации в пропиловом спирте при соотношении карбинола I в молях к количеству грамм-эквивалента активных групп OH^- , равном 1:1,2, и продолжительности контакта с смолой 15 ч при 50°C почти 70% взятого карбинола I остаются неизомеризованными. Дальнейшие исследования показали, что на выход карбинола V влияет не только растворитель, но и соотношение количеств взятого карбинола I в молях и грамм-

эквивалентов активных групп, а также продолжительность контакта с анионом. Так, при соотношении карбинола I в молях к количеству грамм-эквивалента активных групп 1:1,558 в среде этилового спирта изомеризация заканчивается в течение 4 ч (табл. оп. №2), в то время как при использовании меньших количеств анионообменной смолы требуется увеличение продолжительности контакта (табл. оп. №4).

Таким образом, наиболее оптимальными условиями изомеризации следует считать проведение реакции в этиловом спирте при соотношении молей 2,4-гептадин-1-ола и грамм-эквивалентов активных групп OH^- в анионообменной смоле АВ-17 1:0,6±0,7, температуре 50°C, времени 10 ч. При этом выход 3,5-гептадин-1-ола (V) достигает 65-75%. Для подавления изомеризации карбинола I при оксиметилировании этилдиацетилена необходимо реакцию с параформом проводить в пропиловом спирте.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах "UR-20" и "JFS-113v (Бруккер)", ЯМР спектры — на приборах "Perkin-Elmer R-12 B" (60 МГц) и "WM-250" (250 МГц). ГЖХ анализ проводили на приборе "ЛХМ-80" с пламенно-ионизационным детектором на стальной колонке ($l=2,5$ м, $d=3$ мм) с 5% "Reoplex 400" на хроматоне "N Supper" (0,16-0,2 мм), $T_{\text{кол.}}$ 180°C, $T_{\text{исп.}}$ 220°C, V_{N_2} — 24 мл/мин.

Общее описание прототропной изомеризации 2,4-гептадин-1-ола (I). К анионообменной смоле АВ-17 под абс. спиртом добавляют карбинол I в абс. спирте и перемешивают несколько часов при 50°C. Затем отфильтровывают смолу, промывают ее спиртом и после удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Полученные данные приведены в таблице.

3,5-Гептадин-1-ол (V). Вышеописанным образом из 10,6 г (0,091 моля) карбинола I и 40 г анионообменной смолы АВ-17, содержащей 64 мг-экв. активных групп OH^- , в 82 мл абс. этилового спирта при 50°C в течение 10 ч получают 6,7 г (64%) карбинола V с т.кип. 83-85°C / 4 мм; n_D^{20} 1,5302; τ уд. 12,6 мин по ГЖХ, ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: 1,93с (3H, CH_3); 2,55 т (2H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2$,

$J=5$ Гц); 3,73 т (2Н, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J=5$ Гц); 3,46 ш (1Н, ОН). Спектр ЯМР¹³С (62,9 МГц, CCl_4): 4,70 (С7), 24,32 (С2), 61,10 (С1), 65,74, 66,14, 73,09, 73,15 (С3-С6). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1050, 3200-3482 (ОН), 2060 (С \equiv С). УФ спектр, λ_{max} , нм : 252,6, 270, 289.

Восстановление 3,5-гептадин-1-ола (V) LiAlH_4 . К 3,42 г (0,09 моля) LiAlH_4 в абс. эфире по каплям прибавляют раствор 6,5 г (0,06 моля) карбинола V в 100 мл абс. эфира. Смесь перемешивают при слабом кипении в течение 3,5 ч, после чего нейтрализуют обработкой последовательно водой, 15% раствором NaOH и снова водой в соотношении 1:1:3 количествами от взятого LiAlH_4 в г. Эфирный раствор сливают с осадка, промывают осадок эфиром, эфирный раствор сушат MgSO_4 . После удаления эфира и перегонки остатка под вакуумом получают 3,94 г (52,6%) E-3-гептен-5-ин-1-ола (VI) с 76% чистотой, т.кип. 68-72 °С/4 мм; τ уд. 5 мин по ГЖХ. ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: 1,93 д (3Н, CH_3 , $J=2,2$ Гц); 2,33 м (2Н, =С- CH_2); 3,64 т (2Н, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J=5$ Гц); 4,33 ш (1Н, ОН); 5,82-6,31 д.т. (1Н, =С- CH_2 , $J=15,5$ Гц)

и 5 Гц); 5,35-5,70 д.м (1Н, $\equiv\text{C}-\frac{\text{H}}{\text{C}}$, $J=15,5$ Гц). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 (С=С), 2220 (С \equiv С), 3040 (СН=).

Восстановление смеси карбинолов I и III LiAlH_4 . К 1,71 г (0,045 моля) LiAlH_4 в 25 мл абс. эфира по каплям прибавляют раствор 3,4 г фракции, полученной при разделении по ПТСХ и содержащей смесь карбинолов I и III в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь перемешивают при слабом кипении с обратным холодильником в течение 3,5 ч, после чего обрабатывают аналогично вышеописанному опыту. После отгонки эфира из остатка перегонкой под вакуумом получают 2,1 г E-2-гептен-4-ин-1-ола (VII) с 87% чистотой, т.кип. 56°С/1мм; n_D^{20} 1,5009; τ уд. 4 мин по ГЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theron R.P., Verny M., Vessiere R. in Patai S. — The Chemistry of the carbon-carbon triple bonds. Wiley, New-York, 1978, тI, p.381.
2. Бадалян Ш.О., Мхитарян Г.Р., Кишоян Ф.С., Вардапетян С.К. — Арм. хим. ж., 1980, т.33, №11, с.899.
3. Bushby R.J. — Quart. Rev. Chem. Soc., 1970, v.24(4), p.585.
4. Broun C.A., Yamashita A.J. — J. Am.Chem. Soc., 1975, v.97, p.891.
5. Macaulay S.R. — J. Org. Chem., 1980, v.45, p.734.
6. Kimmel T., Becker D. — J. Org. Chem., 1984, v.49, №13, p.2494.

8. Ремизова Л.А., Балова И.А., Фаворская И.А. — ЖОрХ, 1986, т.22, №11, с.2459.
9. Vries C.-Res. Trav. Chim., 1965, v.84, №9-10, p.1327. РЖХим., 1966, 8ж113.
10. Bushby R.J., Whitham G.H. — J. Chem. Soc., 1970, p.563.
11. Джрагацянцян М.А., Кошкова С.Г., Баданян Ш.О. — Арм. хим. ж., 1988, м.41, №6, с.384.
12. Imamoto M., Talagi Y., Kagami K., Hagashi K. — Agr. Biol. Chem., 1983, v.47, №1, p.117.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիազան հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.185 + 547.379

СИНТЕЗ ФОСФОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2,3,4-ТРИХЛОРТИОФЕНА

Н. Ю. ГРИГОРЯН, А. С. ПОГОСЯН, С. А. ОВСЕПЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

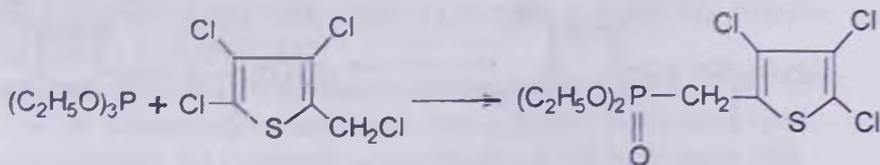
Поступило 5 XII 1995

Известно, что фосфорорганические средства защиты растений постепенно вытесняют все остальные классы пестицидов, в том числе такие широко известные пестициды, как хлорорганические. Это объясняется, с одной стороны, их персистентностью, т.е. легкой усваиваемостью обитателями почвы, с другой стороны — широкой избирательностью их действия. Известно большое количество фосфорорганических соединений, высоко токсичных для вредных организмов и совершенно безвредных для полезных.

В последнее время в поисках фосфорорганических средств защиты растений все большее внимание уделяется гетероциклическим соединениям с фосфорсодержащей функцией в боковой цепи. Соединения эти причисляются к пестицидам нового поколения.

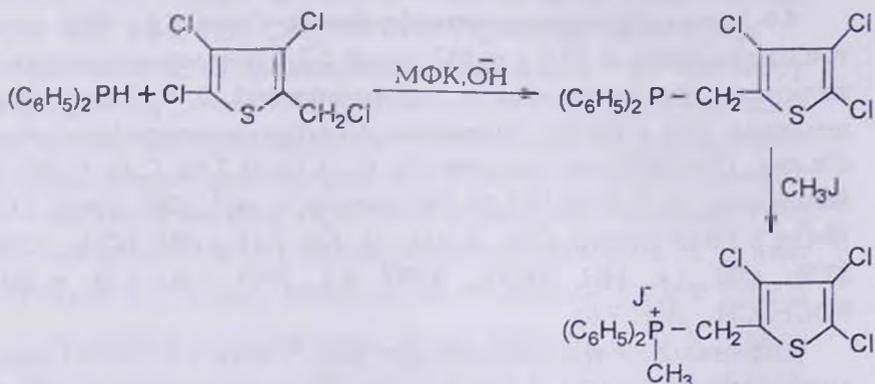
Исходя из сказанного и доступности 2,3,4-трихлортиофена нами синтезирован ряд его фосфорных производных.

Так, взаимодействием 2,3,4-трихлортенилхлорида с триэтилфосфитом в результате арбузовской перегруппировки получен 0,0-диэтил-2,3,4-трихлортенилфосфонат с выходом 73%.

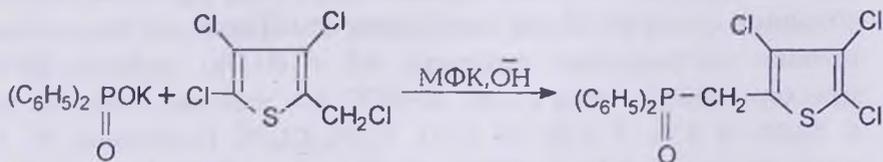


Осуществить синтез того же соединения из диэтилфосфита в присутствии межфазных катализаторов не удалось из-за осмосления в условиях реакции.

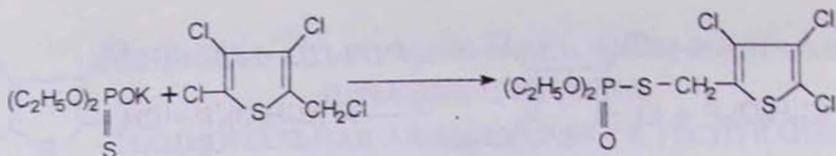
Однако в тех же условиях в системе жидкость-жидкость из 2,3,4-трихлортенилхлорида было получено дифенилфосфиновое производное, переведенное под действием метилйодида в соответствующую четвертичную соль фосфония.



Аналогично осуществлен синтез соответствующего дифенилтрихлортенилфосфиноксида из дифенилфосфиноксида.



Взаимодействием того же замещенного тенилхлорида с 0,0-диэтилтиофосфатом калия получен 0,0-диэтил-2,3,4-трихлортенилтиолофосфат.



Согласно данным испытаний, проведенных во ВНИИХСЗР, все полученные соединения обладают активностью, приближающейся к активности эталонных соединений.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20", спектры ПМР — на "Perkin-Elmer-R12B" с рабочей частотой 60 МГц.

2,3,4-Трихлортиофен получен по прописи [1].

0,0-Диэтил-2,3,4-трихлортенилфосфонат. Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 17,9 г (0,073 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида кипятили при интенсивном перемешивании 5 ч. Перегонкой получили 12,3 г (73,1%) 0,0-диэтил-2,3,4-трихлортенилфосфоната с т. кип. 150-159°/1 мм. Найдено, %: С 31,75; Н 3,95. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PSCl}_3$. Вычислено, %: С 32,0; Н 3,55. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1265 (P=O), 1170 (P-O-C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: (J, Гц): 2,51 д (2H, PCH_2 , 2JPH 23,3), 4,08 д.к. (4H, OCH_2 , 3JPH 9,5, JHH 7,0), 1,25 т. (6H, POCH_2CH_3 , JHH 7,0).

Дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфин. Смесь 2,5 г (0,013 моля) дифенилфосфина, 3,1 г (0,013 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида, 1,5 г (0,013 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 5 мл ТГФ кипятили на водяной бане в течение часа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отделили органический слой, промыли дегазированной водой (2×10 мл), высушили сульфатом магния. После отгонки растворителя получили 4,6 г (91,7%) дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфина с т. пл. 40-42°С (из этанола). Найдено, %: С 52,91; Н 3,23; Р 8,50; Cl 27,11. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 52,91; Н 3,11; Р 8,04; Cl 27,62. ПМР спектр, C_6D_6 , δ , м.д.: 2,8 д (2H, CH_2 , 2JPH 2,6 Гц), 6,5-7,1 м. (10H, C_6H_5).

Из 2,7 г дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфина, 1 г метилйодида в 5 мл абсолютного эфира получили 3,3 г (91%) йодметилата. Найдено, %: J 24,6. Вычислено, %: J 24,07. ПМР спектр,

CD_3OD , δ , м.д.; 2,7 д. (3Н, CH_3 , 2JPH 14,3 Гц), 5 д. (2Н, CH_2 , 2JPH 14,3 Гц), 7,5-8,2 м (IОН, C_6H_5).

Дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфиноксид. Смесь 1,5 г (0,0074 моля) дифенилфосфиноксида, 1,74 г (0,0074 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 0,8 г (0,0072 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл бензола на водяной бане кипятили в течение 3 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отделили бензольный слой, промыли водой, высушили сульфатом магния. Отгонкой растворителя и перекристаллизацией остатка из тетрахлоруглерода получили 2 г (67,4%) дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфиноксида с т.пл. 155-156°C (из тетрахлоруглерода), R_f 0,88 (ацетон:вода:бензол-5:0,2:2). Найдено, %: С 50,02; Н 3,34; Р 6,95; Cl 25,90. $C_{17}H_{12}Cl_3OPS$. Вычислено, %: С 50,80; Н 2,99; Р 7,72; Cl 26,52. ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м.д.; 3,9 д. (2Н, CH_2 , 2JPH 13 Гц), 7,2-8,0 (IОН, C_6H_5).

0,0-Диэтил-S-(2,3,4-трихлортенил)тиофосфат. К раствору 4,15 г (0,02 моля) диэтилтиофосфата калия в 30 мл абсолютного спирта по каплям прибавили 4,9 г (0,02 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида. Смесь перемешивали 5 ч, остаток отфильтровали, спирт отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получили 2,3 г (31,5%) 0,0-диэтил-S-(2,3,4-трихлортенил)-тиофосфата с т.кип. 169-170°/1 мм, n_D^{20} 1,5445. Найдено, %: С 29,11; Н 3,15; Р 8,01; S 17,01. $C_9H_{12}PO_3S_2Cl_3$. Вычислено, %: С 29,22; Н 3,24; Р 8,38; S 17,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д. (J, Гц): 4,2 д. (2Н, SCH_2 , 3JPH 14,6); 4,12 д.к. (4Н, $POCH_2CH_3$, 3JPH 9,5, JHH 7,0), 1,23 т. (6Н, $POCH_2CH_3$, JHH 7,0).

ЛИТЕРАТУРА

1. Колькова С.Г., Сафарян А.П., Аюлян А.Н.-ЖОрХ, 1978, т.14, вып.9, с.1978.

СИНТЕЗ 4-ВИНИЛИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, М. А. ХАЧАТРЯН,
М. В. ШАКАРЯНЦ и Р. Дж. ДАНИЕЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 VIII 1996

Исследованию синтеза и полимеризации карбоксистиролов и их производных до наших работ [1] было посвящено сравнительно мало исследований, в основном относящихся к производным 4-винилбензойной кислоты. Синтезы различных производных винилбензойных кислот и полимеров на их основе могут представить определенный интерес в связи с проблемой создания термостойких, ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров, а также для получения ионообменных смол и композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств.

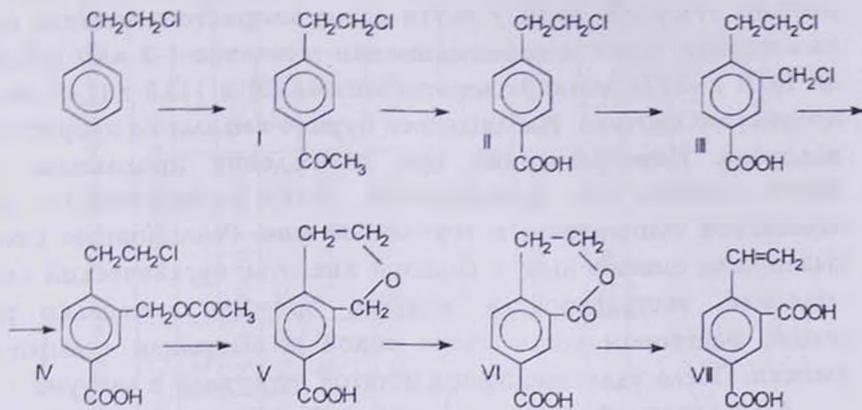
На наш взгляд, наибольший научный и практический интерес могут представить такие мономеры стирольного ряда, которые наряду с винильной группой содержат функциональные группы, способные вступать в реакцию поликонденсации. Такими мономерами могут являться дикарбокси-, диокси-, диаминно- и другие производные стирола. Указанные мономеры способны за счет винильной группы в присутствии радикальных инициаторов полимеризоваться с образованием карбоцепных полимеров, а за счет других функциональных групп — поликонденсационных гетероцепных полимеров.

Из дикарбоксипроизводных стирола в литературе [2] описан синтез 4-винилфталевой кислоты довольно сложным путем,

на основе тримеллитового ангидрида, а также изопрена и малеинового ангидрида.

С целью получения мономеров со смешанной функциональностью, изучения некоторых закономерностей полимеробразования, а также полимеров и композиционных материалов на их основе мы задались целью осуществить синтез 4-винилизофталевой кислоты на основе доступного β -фенилэтилового спирта.

Синтез 4-винилизофталевой кислоты осуществляли по следующей схеме:



β -Хлорэтилбензол получен взаимодействием β -фенилэтанола с хлористым тионилем [3]. Действием хлористого ацетила на β -хлорэтилбензол в присутствии безводного бромистого алюминия в растворе сухого четыреххлористого углерода синтезирована 4- β -хлорэтилацетофенон (I), окислением которого с помощью гипобромида натрия в растворе диоксана получена 4- β -хлорэтилбензойная кислота (II), хлорметилированием с помощью дихлорметилового эфира переведенная в 3-хлорметил-4- β -хлорэтилбензойную кислоту (III). Взаимодействием последней с ацетатом калия в ледяной уксусной кислоте получена 3-ацетоксиметил-4- β -хлорэтилбензойная кислота (IV), которая при помощи едкого калия превращена в изохроман-7-карбоновую кислоту (V). Окислением указанной кислоты при помощи двуокиси селена синтезирована изохроманон-7-карбоновая кислота (VI). Последняя нагреванием с порошкообразным едким кали в результате раскрытия изохроманонного цикла переведена в калиевую соль 4-винилизофталевой кислоты (VII).

Состав в строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного и спектрального анализов.

Выходы и физико-химические свойства синтезированных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

4-β-Хлорэтилацетофенон (I) [4]. К смеси 290 г (1,078 моля) безводного бромистого алюминия, 300 мл сухого четыреххлористого углерода, 56,36 г (0,718 моля) хлористого ацетила при охлаждении льдом и перемешивания в течение 1-2 мин добавили 101,8 г (0,724 моля) β-хлорэтилбензола [3] и 113,8 г (1,45 моля) хлористого ацетила. Наблюдалось бурное выделение хлористого водорода. Перемешивание при охлаждении продолжали до почти полного его прекращения, затем перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Реакционную смесь разложили смесью льда и соляной кислоты, органический слой отделили, экстрагировали эфиром, промыли несколько раз водой, раствором соды, снова водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме.

4-β-Хлорэтилбензойная кислота (II) [5]. К охлажденной до 0-(-5°) смеси (0,825 моля) едкого натра в 280 мл воды и 200 мл диоксана при перемешивании добавили 45 г (0,281 моля) брома. В течение часа при указанной температуре добавили 18,25 г (0,1 моля) 4-β-хлорэтилацетофенона. После побеления раствор подкислили соляной кислотой, осадок отфильтровали, перекристаллизовали из смеси бензол-петролейный эфир и высушили на воздухе.

3-Хлорметил-4-β-хлорэтилбензойная кислота (III) [6]. К смеси 13,8 г (0,0748 моля) 4-β-хлорэтилбензойной кислоты и 11,5 г (0,1 моля) бисхлорметилового эфира при охлаждении струей воды по каплям прибавили 70 мл конц. серной кислоты так, чтобы температура смеси не превышала 20°C. Смесь нагревали при 50°C. На следующий день реакционную смесь вылили в стакан с измельченным льдом. Выпавший желтый осадок отфильтровали водой и перекристаллизовали из 50% водного раствора метанола.

Выходы и некоторые физико-химические свойства соединений (I-VII)

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектры, ν , см^{-1}
				С	Н	Cl	С	Н	С	
I	98	x)	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$	65,37	5,83	19,64	65,76	6,07	19,41	1685 (-CO-)
II	85	182-183	$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$	58,60	7,40	23,09	57,41	7,18	23,09	1280, 1680 (COOH)
III	83	130-131	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$	51,83	3,67	30,35	51,75	3,88	30,58	1280, 1680 (COOH) 845, 1480, 1510 (C-Cl)
IV	92,7	89-90	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$	56,48	5,33	13,57	66,17	5,07	13,82	1280, 1680 (COOH) 1205 (OCCH ₃)
V	70,5	120-121	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	67,15	5,94	-	67,38	5,62	-	1680 (COOH) 1030-1125 (-C-O-C-)
VI	82,5	128-130	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	62,12	5,04	-	61,88	5,19	-	1680 (COOH) 1760 (лакт. цикл.)
VII	68	238-239	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	61,64	5,39	-	61,88	5,19	-	1620(винг.) 1680 (COOH)

x) Т.кип. $126^\circ\text{C}/2\text{мм}$, n_D^{20} 1,5539, d_4^{20} 1,1845.

3-Ацетоксиметил-4-β-хлорэтилбензойная кислота (IV) [7]. Смесь 10 г (0,043 моля) 3-хлорметил-4-β-хлорэтилбензойной кислоты, 6 г (0,061 моля) ацетата калия и 40 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в колбе с обратным холодильником 14 ч, затем охладили и содержимое колбы вылили в стакан с 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, перекристаллизовали из 50% водного этанола и высушили на воздухе.

Изохроман-7-карбоновая кислота (V). Смесь 5 г (0,218 моля) 3-ацетоксиметил-4-β-хлорэтилбензойной кислоты, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и 35 мл этанола кипятили 2 ч. Отогнали спирт, остаток растворили в воде и подкислили конц. соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из 50% водного метанола.

Изохроманон-7-карбоновая кислота (VI). Смесь 89 г (0,05 моля) изохроман-7-карбоновой кислоты, 9,5 г (0,05 моля) двуокиси селена и 80 мл сухого ксилола (смесь изомеров) нагревали при 220-240°C 1 ч. Раствор отфильтровали и экстрагировали 20% раствором (100 мл) едкого натра, экстракт подкислили конц. соляной кислотой. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из 50% водного метанола.

4-Винилизофталевая кислота (VII). Смесь 15 г (0,077 моля) изохроманон-7-карбоновой кислоты, 11 г (0,196 моля) порошкообразного едкого кали и 0,1 г гидрохинона нагревали при 250 °C 45 мин. После охлаждения смесь растворили в 200 мл воды и осадили конц. соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из 50% водного метанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Погосян Г.М., Мацюян С.Г.* — Синтез и полимеризация замещенных в ядре стиролов, Ереван, АН Арм. ССР, 1983, 200 с.
2. *Winslow E.C., Lalerriere A.* — J. Polimer Sci., 1962, v.60, p.65.
3. *Kindler K., Hansen W.* — J. Koebke Ann., 1958, v.617, p.25.
4. *Погосян Г.М., Жамкочян Г.А., Колесников Г.С.* — ВМС, 1967, т.9Б, с.218.
5. *Погосян Г.М., Жамкочян Г.А., Мацюян С.Г.* — ВМС, 1965, т.7, с.707.
6. *Дашевский М.М.* — ЖПХ, 1968, т.41, с.2794.
7. *Abraham J., Capin E.C.* — J. Org. Chem., 1961, v.26, p.2671.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րինիալան հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.127 + 541.64

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА-
ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИН В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Р. В. ЕГОЯН, А. Г. ХОРОЗЯН, В. В. ГРИГОРЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 III 1994

Ранее было показано, что при относительно небольших конверсиях [1] и при полимеризации винилацетата (ВА) до глубоких степеней превращения мономера в полимер проведение процесса в водно-метанольных смесях имеет ряд преимуществ по сравнению с полимеризацией в водно-метанольной среде [2]. Это выражается увеличением скорости полимеризации и молекулярных масс полученного поливинилацетата (ПВА). Одновременно вследствие уменьшения макровязкости реакционной среды улучшается теплообмен в реакторе и уменьшаются энергозатраты на перемешивание реакционной системы. Указанные исследования проводились с применением в качестве инициатора динитрила азодиизомасляной кислоты.

Для дополнительной интенсификации процесса с одновременным сохранением положительных эффектов, связанных с присутствием воды в системе, нами была разработана окислительно-восстановительная иницирующая система перекись бензоила (ПБ) – диметилэтанолламин (ДМЭА). Относительно небольшое содержание воды в реакционной системе (15,8 масс.%) обеспечивало проведение процесса в гомогенных условиях. При содержании воды в реакционной смеси 20 масс.% и больше происходит осаждение образованного ПВА.

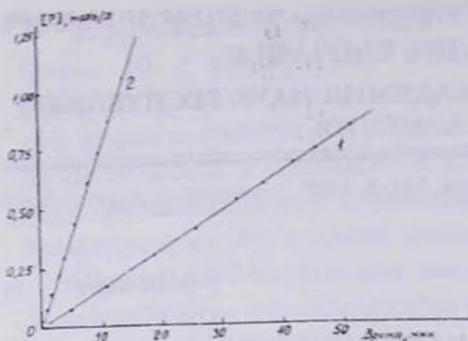


Рис. Зависимость концентрации ПВА от времени при концентрации ДМЭА: 1 — 0; 2 — моль / л.

при добавлении $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л [ДМЭА] (кр.2). Как и в прежних работах, в данном исследовании установлено, что, помимо ускорения процесса, присутствие воды приводит к увеличению ММ ПВА также в случае применения окислительно-восстановительной иницирующей системы. Кинетические и макромолекулярные параметры могут варьироваться также изменением температуры и концентраций инициатора или мономера. Возможность регулирования ММ ПВА изменением концентрации ВА с сохранением вышеуказанных параметров процесса и концентрации воды (за счет изменения концентрации метанола) иллюстрируется данными таблицы.

Как видно из кинетических прямых, приведенных на рисунке, при одинаковых концентрациях компонентов реакционной смеси $[ВА] = 6,4$; $[СН_3ОН] = 6,65$; $[Н_2О] = 7,97$ (15,8 масс.%), $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, скорость полимеризации ВА при 323 К увеличивается от $2,17 \cdot 10^{-1}$ при иницировании только ПБ (кр.1) до $10,5 \cdot 10^{-1}$

Таблица

Макромолекулярные параметры ПВА, полученного в присутствии и в отсутствие воды

ВА, моль/л	[η], дЛ/г		M _n	
	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН + Н ₂ О	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН + Н ₂ О
5,0	0,24	0,33	55780	95700
5,5	0,28	0,37	72440	116180
6,0	0,32	0,42	90840	144020
6,4	0,37	0,49	116180	187000
6,7	0,42	0,55	144000	210000

Определялись кинетические параметры полимеризации ВА и генерации свободных радикалов в окислительно-восстановительной системе ПБ-ДМЭА. Найдено, что как в метаноле, так и в смеси метанола с водой скорость полимеризации ВА описывается уравнением:

$$W_{\text{пол}} = K_{\text{эф}} [\text{ВА}]^{1,25} [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{ДМЭА}]^{0,5}.$$

Порядки [ПБ] и [ДМЭА], равные 0,5, свидетельствуют о сохранении квадратичного обрыва макрорадикалов в метаноле и в его смеси с водой. Порядок по ВА выше единицы, по-видимому, свидетельствует об участии молекул мономера в образовании и радикальном распаде промежуточного комплекса ПБ-ДМЭА, что вполне вероятно вследствие координации гидроксильной группы ДМЭА с карбоксильной группой ВА водородной связью.

Нами вычислены также энергии активации полимеризации ВА в водно-метальной среде: при иницировании ПБ ($E_{\text{ак}}$ в кДж/моль) $E_{\text{эф}} = 90,97$ кДж/моль, а при иницировании системой ПБ + ДМЭА $E_{\text{эф}} = 71,12$ кДж/моль.

При иницировании системой ПБ + ДМЭА, с сохранением $E_{\text{ак}} = 71,12$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель увеличивается от значения $1,35 \cdot 10^4$ в чистом метаноле до $1,74 \cdot 10^4$ в смеси метанола с водой при вышеуказанной ее концентрации. Такое увеличение предэкспоненциального множителя при постоянном значении $E_{\text{ак}}$ еще раз подтверждает ответственность энтропийного фактора за увеличение скорости полимеризации и молекулярной массы полимера [3].

Методом ингибированной стабильным радикалом RNO° (2,2,6,6-тетраметилпиридиноксил) полимеризации ВА исследованы также кинетика и энергетические параметры генерации свободных радикалов в окислительно-восстановительной иницирующей системе ПБ-ДМЭА. Из данных индукционных периодов полимеризации при разных значениях $[\text{RNO}^\circ]$ рассчитаны величины скорости распада инициатора:

$$W_{\text{рас}} = K_{\text{рас}} [\text{ПБ}][\text{ДМЭА}]$$

Из аррениусовской зависимости определено значение энергии активации инициатора, которое в метаноле и в смеси мета-

нола с водой составляет $E_{\text{рас}} = 44,77 \text{ кДж/моль}$. Указанное значение значительно ниже энергии активации распада перекиси бензоила которая равна $\approx 123,5 \text{ кДж/моль}$.

Из определенных при разных температурах значений $K_{\text{рас}}$ и $K_{\text{эф}}$ полимеризации вычислены также значения отношения $K_p/K_t^{0,5} = K_{\text{эф}}/K_{\text{ра}}^{0,5}$, которые при увеличении температуры от 313 до 328 К растут от $0,129 \cdot 10^{-2}$ до $0,317 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{0,5}(\text{моль} \cdot \text{с})^{-0,5}$.

Таким образом, найдено, что окислительно-восстановительная система ПБ-ДМЭА является эффективной иницирующей системой при полимеризации ВА как в метанольной, так и в водно-метанольной смеси. При этом присутствие воды приводит к увеличению скорости полимеризации и молекулярных масс полученного ПВА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоян Р.В. — Свободно-радикальная полимеризация винилацетата в водно-органических бинарных растворителях. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1975, 16с.
2. Егоян Р.В., Хорозян А.Г., Даниелян В.А., Бейлсрян Н.М. — Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Радикальная полимеризация". Горький, май, 1989, с.141
3. Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х. — ВМС, 1988, т.40, №1, с.8

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.2.138.547

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НА СТЕКЛУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

С. А. САРГИСЯН, А. Г. СМБАТЯН, К. С. МАРГАРЯН,
А. С. СТЕПАНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 VIII 1995

В последнее время большое внимание исследователей привлекают электрохимические методы синтеза полимеров и полимерных покрытий [1,2]. В настоящее время для получения полимеров электрохимическим методом используются многочисленные виниловые мономеры, среди которых особое место занимают азотсодержащие гетероциклические мономеры и их производные [3,4].

5-Винилтетразол как мономер с электрохимической точки зрения представляет значительный интерес. Кроме кратной $C=C$ связи при углеродном атоме гетероцикла, он содержит $N-H$ связь, которая способна к электрохимическому восстановлению и дальнейшему превращению с образованием полихелатов [5,6]. Кроме того, полимеры на основе 5-винилтетразола (ВТ) находят широкое применение в медицине, обладая значительной биологической активностью, в частности антикоагулянтной, иммуномодулирующей, тромболизирующей и т.д. [7], а также используются для создания антикоррозионных покрытий [8].

Учитывая вышесказанное и тот факт, что в литературе отсутствуют данные по электрохимической полимеризации ВТ, представляющей как теоретический, так и практический инте-

рес, мы исследовали процесс электрохимически инициированной полимеризации ВТ и описали свойства полученных полимеров.

Прямая электрохимическая полимеризация ВТ на стеклоуглеродном электроде в водных растворах в присутствии Et_4NCl в течение 2-3 ч не увенчалась успехом, т.е. полимер в этих условиях не образовывался, а получился лишь 5-этилтетразол с выходом 3-4%, являющийся продуктом гидрирования ВТ водородом, образующимся при электролизе воды. Электролиз в ацетонитриле в тех же условиях привел к образованию полимеров с выходом 5-10%.

Электрохимическая полимеризация ВТ значительно легче протекает в присутствии легко восстанавливающихся соединений. Так, электролиз водных растворов ВТ при 20°C в присутствии 1-2% персульфата калия, использующегося, как известно [9], в качестве инициатора радикальной полимеризации, приводит к образованию полимера с выходами, близкими к количественным.

Механизм инициирования в этом случае можно представить следующей схемой:



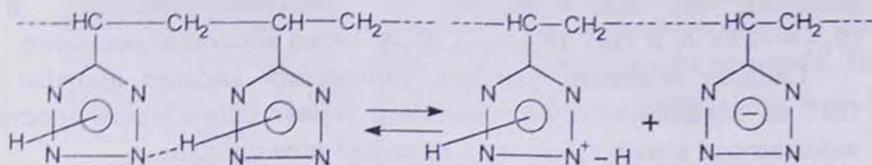
В воде и ацетонитриле полимеризация протекает с выпадением полимера из реакционной среды, который после выделения растворяется в ДМФА и ДМСО.

В ИК спектрах полученных полимеров сохраняются полосы деформационных колебаний тетразольного кольца при 1075, 1250, 1450 cm^{-1} и отсутствуют полосы деформационных колебаний кратной связи при 980 cm^{-1} , из чего следует, что полимеризация протекает по кратной связи, не затрагивая тетразольного кольца. ИК спектры полимеров, полученных как электрохимическим путем, так и методом обычной радикальной полимеризации, не отличаются друг от друга.

Полоса поглощения в области 1620-1650 cm^{-1} в ИК спектре поливинилтетразола (ПВТ), отличающаяся от узкой полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ кратной связи, отнесена нами к де-

формационным колебаниям чрезвычайно трудно удаляемой связанной воды, содержащейся в полимере за счет тетразольных колец, как это имеет место в полихелатах на основе азолов [3].

В ИК спектрах ВТ и ПВТ, наряду с присутствием полосы деформационных колебаний связей N-H (1570 см^{-1}), наблюдается широкая полоса в области $2200-3700 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям ассоциированных связей N-H...N, а также поглощению четвертичного атома азота N^+-H [10]. Это указывает на существование как в мономере, так и в полимере наряду с обычной молекулярной структурой еще двух форм: ассоциированной водородными связями и ионизированной вследствие полного переноса протона.



В полимерах возможно как внутри-, так и межмолекулярное N-H...N связывание, приводящее к структурированию макромолекул и нерастворимости их в большинстве органических растворителей.

Исследования показали, что при увеличении плотности тока до $4-5 \text{ мА/см}^2$ выход по веществу увеличивается (табл.), после чего начинает падать, по-видимому, вследствие ускорения выделения водорода, взаимодействующего с персульфатом калия, 5-винилтетразолом и растущим радикалом.

Таблица

Влияние плотности тока на выход и вязкость ПВТ
(концентрация персульфата калия 1,5 масс.% от мономера,
конц. ВТ 0,25 моль/л)

Условия проведения процесса	Примеры						
	1	2	3	4	5	6	7
Плотность тока, А/см^2	1	2	3	4	5	10	15
Выход по веществу, %	45	65	80	92	90	86	80
Хар. вязкость $[\eta]$, мл/г	2,15	2,2	2,23	2,3	2,27	2,12	2,1

Как видно из данных таблицы, зависимость характеристической вязкости от плотности тока также имеет экстремальный характер.

Уменьшение вязкости при небольшой плотности тока, по-видимому, обусловлено влиянием растворенного кислорода, ингибирующее действие которого проявляется лишь при низкой концентрации радикалов.

Термогравиметрические исследования показывают, что ПВТ термически стабильны до 250-260°C, после чего наблюдается их интенсивное разложение.

Вольт-амперные исследования катодного поведения ВТ и ПВТ на железном электроде в ДМФ в присутствии 0,1 М Et_4NCl показали, что они, в отличие от N-алкилзамещенных ВТ ($E_{1/2} = -2,04$ В) и ПВТ ($E_{1/2} = -2,20$ В), легко восстанавливаются.

Следует отметить, что при замещении кислого протона в ПВТ на алкильную группу полимер теряет способность восстанавливаться в наблюдаемом диапазоне потенциалов.

Кроме того, полярографической активностью обладают сам тетразол ($E_{1/2} = -2,23$ В) и 5-β-хлорэтилтетразол ($E_{1/2} = -2,20$ В). Полученные данные указывают на то, что полярографическая активность C-винилового мономера обусловлена наличием не двойной, а N-H связи, и наблюдаемая волна по существу является волной восстановления гетероцикла.

Экспериментальная часть

Электрохимическую полимеризацию ВТ проводили в бездиафрагменных стеклянных электролизерах, в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании. Поляризационные измерения проводили при 20-22°C с помощью потенциостата марки "П-5827М". Применяли стеклянную ячейку с рабочим объемом 20 мл, имеющую рубашку охлаждения. Электродом сравнения служила платиновая проволока, помещенная в рабочий раствор электролита (0,1 М раствор Et_4NCl в ДМФА). Характеристическую вязкость ПВТ в ДМФ-е определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°C. Для расчета ММ использовали уравнение Марка-Куна-Хаувинка. ТГА соединений проводили в воздухе, на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) системы "Паулик-Паулик-Эрдей". Навеска образцов 80-100 мг;

скорость повышения температуры 5°/мин. ИК спектры ВТ сняты на приборах "UR-20" и "Specord UV-VIS" в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием.

Методика получения ПВТ

В электрохимическую ячейку емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают 1 г (10,4 ммоль) 5-винилтетразола и 15 мг (1,5 масс.% от мономера) персульфата калия в 40 мл воды и при перемешивании подвергают электролизу на стеклоуглеродных электродах рабочей площадью 10 см², при плотности постоянного тока 4 мА/см², температуре 20-22°С, в течение 1 ч. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл горячей воды, сушат в вакууме при 30-40°С. Получают 0,98 г (98%) ПВТ в виде белого порошка. Найдено, %: С 37,20; Н 4,00; N 57,91. (C₃H₄N₄)_n. Вычислено, %: С 37,50; Н 4,27; N 58,33.

Электросинтезы в растворе ацетонитрила проводили аналогично.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглый В.Д. — Ион-радикалы в электродных процессах. М., Наука, 1983, С.270
2. Шаповал Г.С., Лицатов Т.Э. — Электрохимическое иницирование полимеризации, Киев, Наукова думка, 1977
3. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Гавалян В.Б., Асратян Г.В., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г. — Арм. хим. ж., 1988, т.41, №10, с.635
4. Авт. свид. 1781232 (1992), СССР/Саргисян С.А., Дашислян А.А., Погосян Г.М. — Бюлл. изобр., 1992, №46
5. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Аракелян Н.М., Васильев Ю.Б. — Арм. хим. ж., 1984, т.37, №6, с.349
6. Аракелян Н.М., Папян С.А., Дарбинян Э.Г. — Электрохимия, 1983, т.18, с.940
7. Круглова В.А., Аппекова В.В. — Хим.-фарм. ж., 1989, №2, с.195
8. Иванский В.И. — Химия гетероциклических соединений. М., Высшая школа, 1978, с.218
9. Шаповал Г.С., Городынский А.В. — Усп. хим., 1973, т.42, №3, с.854
10. Смит А. — Прикладная ИК-спектроскопия. М., Мир, 1982, с.328

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543+544.2+547.975.1

АНАЛИЗ ФРАКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ АРАРАТСКОЙ
КОШЕНИЛИ (PORPHYRORHORA NAMELLI BRANDT)
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

С. А. НЕРСИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 III 1997

С целью исследования состава красителя, выделенного из араратской кошенили [1], проведены хроматографические исследования его гомогенности методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ).

Фракционирование сорбента проводили седиментационным способом в воде. В качестве сорбента использовали силикагель марки КСК. Варьировали следующие параметры: размер частиц, толщину слоя, длину пути, степень насыщенности камеры, способ нанесения пробы. В качестве элюента использовали толуол, этилацетат, метанол, этанол, воду и их смеси. Гомогенность отдельных фракций контролировали методом УФ спектрофотометрии.

На необработанном силикагеле наблюдалась настолько сильная сорбция, что для десорбции приходилось применять элюенты, содержащие водные растворы кислот (HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$).

С увеличением содержания кислоты в элюенте полоса сначала не перемещалась, затем по достижении некоторой критической концентрации кислоты она начинала двигаться с фронтом растворителя без заметного разделения.

Для достижения приемлемого разделения красителя на компоненты сорбент дезактивировали, обрабатывая тонкий слой адсорбента кислотными агентами. Варьировали тип и концентрацию кислотного агента. В качестве элюента использовали толуол, этилацетат, метанол, этанол, воду и их смеси.

В результате определены оптимальные условия для качественного и препаративного ВЭТСХ разделения красителя на четыре цветных компонента на силикагеле марки КСК с R_f 0,56 (желтый); 0,48 (оранжевый); 0,35 (красный) и 0,15 (розовый).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нерсисян С.А., Мушегян А.В. -Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.37.

АНАЛИЗ ФРАКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ АРАРАТСКОЙ КОШЕНИЛИ (*PORPHYROPHORA NAMELLI BRANDT*) МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОЙ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С. А. НЕРСИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 III 1997

Исследована возможность разделения на цветные компоненты фракции суммарных красителей, выделенной из араратской кошенили [1], методом адсорбционной колоночной хроматографии. В качестве сорбента использовали силикагель марки КСК и особо чистый силикагель. В качестве элюента применяли ацетон, этилацетат, метанол, этанол, уксусную кислоту, их смеси и водные растворы.

Обнаружена сильная сорбция, препятствующая разделению красителя на компоненты. На силикагеле марки КСК-2 удалось разделить смесь на три цветные фракции, используя метанол в качестве элюента, но только после предварительной обработки сорбента 0,1*n* водным раствором HCl.

С целью препаративного разделения исследовали хроматографическое поведение красителя на силикагеле марки КСК методом "сухой" колонки [2]. В качестве элюента использовали диэтиловый эфир, этилацетат, метанол. Варьировали следующие параметры: содержание воды на сорбенте, длину, диаметр и материал колонки, способы нанесения пробы.

При длине колонки 20 см, содержании воды 12% и проявлении этилацетатом достигли разделения суммарного красителя на 4 цветные фракции — желтую-R, 0,8; розовую-R, 0,6; красную-R, 0,5 и синюю-R, 0,4.

Полноту разделения и гомогенность отдельных фракций контролировали методами высокоэффективной тонкослойной хроматографии на силикагеле КСК и УФ спектрофотометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нерсисян С.А., Мушегян А.В. — Хим. ж. Армения, 1997, т.50, №1-2, с.37.
2. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т. — Идентификация органических соединений, М., Мир, 1983.



САРКИС АМБАРЦУМОВИЧ ВАРТАНЯН

Химическая наука Армении понесла тяжелую утрату. На восьмидесятом году жизни скончался видный ученый в области органической химии, заслуженный деятель науки Армении, академик НАН РА Саркис Амбарцумович Вартанян.

Академик С.А.Вартанян является одним из основоположников школы армянских химиков-органиков. Его имя известно химической общественности как в нашей стране, так и за ее пределами.

С.А.Вартанян родился 20 сентября 1917г. в селе Шулавер. После окончания в 1936г. средней школы он переехал в Ереван и в том же году поступил на химический факультет Ереванского государственного университета. В 1941г. после окончания последнего курса он ушел на фронт и в рядах Советской Армии дошел до Берлина. За мужество и храбрость, проявленные на фронте, С.А.Вартанян был награжден орденами и медалями. В 1946г. после демобилизации он поступил в аспирантуру, по окончании которой

в 1949г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1955г. – докторскую.

С 1953г. профессор С.А.Вартанян заведовал лабораторией химии ацетилена, а с 1956г. являлся заместителем директора по научной части в ИОХ АН Арм.ССР. Этому времени принадлежат его глубокие и систематические исследования реакций нуклеофильного и электрофильного присоединения к ацетиленовым, винил- и дивинилацетиленовым системам и обнаружение аномального нуклеофильного замещения в винулацетиленовых системах.

Основные исследования и концепции С.А.Вартаняна в области химии винулацетилена отражены в монографии "Химия винулацетилена и его производных".

С.А.Вартанян одним из первых осознал, что новый этап в развитии науки требует неразрывной связи химии с биологией.

Доступность винулацетиленовых соединений, их гибкость в химических трансформациях дали возможность С.А.Вартаняну перекинуть мост между химией ацетилена и химией гетероциклов, являющихся одним из основных классов соединений, лежащих в основе создания лекарственных средств.

В 1968г. по приглашению академика А.П.Мнджояна он переходит в Институт тонкой органической химии АН Арм.ССР заведующим лабораторией синтеза биологически активных веществ на основе ацетилена. В этом институте начинаются его глубокие исследования по синтезу и превращениям азотсодержащих гетероциклов, широко используемых для получения новых лекарственных препаратов, а также таких малоисследованных гетероциклов, как тетрагидропиран и тетрагидротиопиран.

Параллельное проведение исследований со всеми тремя классами соединений позволило выявить роль и значение гетероатома в кольце с позиций как органической химии, так и проявляемой соединениями активности.

Биологическое тестирование полученных соединений выявило ряд интересных закономерностей, являющихся основой для дальнейшего целенаправленного синтеза новых высокоэффективных соединений алгоанестетического, антистрессорного, противосудорожного, психотропного и антидепрессивного действия.

В 1970г. С.А.Вартанян назначается директором ИТОХ Арм.ССР. В 1971г. он избирается членом-корреспондентом, а в 1977г. – действительным членом АН Арм.ССР. В 1973г. С.А.Вартанян становится заместителем академика-секретаря Отделения химических наук, а в 1987г. – академиком-секретарем Отделения.

Академик С.А.Вартанян неоднократно выступал с докладом на международных конференциях. Много труда он вложил в дело подготовки высококвалифицированных химиков-органиков. Под его руководством защищено большое число кандидатских и докторских диссертаций. Он вел и педагогическую работу в Ереванском государственном университете.

С.А.Вартанян являлся членом редакционного совета "Армянской советской энциклопедии", журнала "Химия природных соединений" и "Химико-фармацевтического журнала". С 1988г. он был главным редактором "Армянского химического журнала".

За плодотворную научную деятельность С.А.Вартанян награжден Орденом Трудового Красного Знамени. В 1974г. ему было присуждено звание заслуженного деятеля науки Армянской ССР.

Своей многогранной деятельностью, широкой эрудицией, организаторскими способностями, вниманием к окружающим С.А.Вартанян снискал любовь и уважение химической общественности Армении.

Светлая память о Саркисе Амбарцумовиче Вартаняне – видном ученом и организаторе науки навсегда останется в наших сердцах.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆեզիկական քիմիա

Մանրաշյան Ա.Հ., Մանրաշյան Կ.Ա., Արսենտեվ Ս.Դ. Կապարի երկօքսիդի քիմիական փոխարկումը ածխածինների օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ..... 5

Գալստյան Ա.Ս., Մարգարյան Շ.Ա. Ալյումինիումի քլորիդի և նիտրատի ջուր-դիմեթիլսուլֆօօքսիդային լուծույթներում փոխանակային պրոցեսների 'ՄՈՄՆ' ուսումնասիրությունը..... 16

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Առաքելովա Է.Ռ., Բաղդասարյան Ա.Է., Միրզոյան Գ.Ն., Տոնոյան Ա.Օ., Դավթյան Ս.Պ. Բարձր ջերմաստիճանային գերհաղորդիչ պոլիմեր խեցեղեն կոմպոզիցիոն նյութերի կառուցվածքի ֆիզիկաքիմիական հետազոտությունները..... 24

Կոակումաշյան Ե.Վ., Կնյազյան Ն.Բ. Ֆտոր պարունակող մագնեզիում քլորիդի քլորատի և պլատինիումի քլորիդի միկրոկարծրությունը և քիմիական կայունությունը..... 30

Ներսիսյան Ս.Ա., Մուշեղյան Ա.Վ. Արարատյան որդան կարմիրից (*porphyrophora hamelli brandi*) ներկանյութի կորզումը..... 37

Օրգանական և պոլիմերային քիմիա

Կուտոյան Ո.Հ. Ֆունկցիոնալ տեղակալված օքսիրաններում օքսիրանի օղակի բացման օրինաչափությունների մասին..... 45

Մարգարյան Ռ.Է., Հայրապետյան Գ.Կ., Մարգարյան Է.Ա., Առուստամյան Ժ.Ս. Օրգանական հիմքերի ազդերի ներկայությամբ և ուլտրաձայնի ազդեցությամբ օքսիրանների հետ ամինների ռեակցիայի մասին.... 61

Աղաբաբյան Հ.Գ., Գևորգյան Գ.Ա., Մնջոյան Հ.Լ., Դուրգարյան Լ.Կ. Ամինապետոֆենոնների և Կ-ամինարոտիրոֆենոնների ամինաթթվային ածանցյալների սինթեզը և տեղային անդայացնող ակտիվությունը..... 69

Կետրյան Գ.Ա., Գարրիեյան Ս.Հ., Փանոսյան Հ.Հ. 1,6-Բիսարիլ-2,5-րիմադրֆոլինամիթիլհեքսան-1,6-դիոններ: Նրանց դիհիդրոքլորիդների կենսաբանական ակտիվությունը..... 76

Հովակիմյան Ս.Ժ., Մինասյան Գ.Հ., Ինճիկյան Մ.Հ. Մի քանի երրորդային ֆոսֆինների փոխազդեցությունը էթօքսիացետիլենի հետ և նուկլեոֆիլների հետ ստացված ֆոսֆորեստաինների ռեակցիաների ուսումնասիրությունը..... 81

Ալիևիսյան Ա.Ա., Թորմաշյան Գ.Գ., Դավթյան Ա.Բ. Հետազոտություններ չհասկացած լակտոնների բնագավառում: 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի որոշ քիմիական փոխարկումները..... 89

Ավսազյան Ա.Ս., Վարդանյան Ս.Օ., Մարգարյան Է.Ա. Թթվածին պարունակող հետերոցիկլեր: XVII. (1,4-Բենզոադիօքսան-2-իլ)-1-էթիլհիդրազինի և նրա N-ֆենիլային ածանցյալի սինթեզը..... 96

Պողոսյան Գ.Մ., Հովհաննիսյան Դ.Ն., Կարապետյան Թ.Գ., Խաչատրյան Մ.Հ., Նիկողոսյան Ս.Ս. 2-Վինիլբենզոյական թթվի մի քանի ածանցյալների սինթեզը և 2- և 3-վինիլբենզոյական թթուների ածանցյալներով էպօքսիդային խեմի պնդեցման ուսումնասիրումը..... 103

Կարճ նաղաբազումներ

Գրիգորյան Գ.Լ., Գրիգորյան Գ.Ս. Ջրածնի պերօքսիդի ազդեցությամբ բյուրեղային կալիումի քլորիդի գազային ֆազ անցնելու պրոցեսի ուսումնասիրությունը 9րի մեծ քանակությունների սուբսուբյուրեղ 11	
Սկոյան Լ.Ս., Փաղեյևա Վ.Ի., Կուրալովա Լ.Ս. №-Շ-Յ ամորֆ համաձուլվածքների ջերմաստիճանային կայունությունը և բյուրեղացման յուրահատկությունները	116
Գրիգորյան Ռ.Հ., Գրիգորյան Լ.Հ., Գրիգորյան Ս.Կ., Բաբայան Հ.Գ. Դժվարահալ բարդ օքսիդների սինթեզը ցածր ջերմաստիճանային պայսգմայում և նրանց հետազոտումը: IV. Շո., Տո., Fe_2O_3 բաղադրության միացությունների սինթեզը և ոնետգենազբաֆեական հետազոտությունը	121
Ղազարյան Կ.Գ., Հարությունյան Վ.Ռ., Թորոսյան Ա.Ռ., Տ.Ա. Կոստանյան Մարտիրոսյան Վ.Գ. Երկաթի օքսիդի մեխանոքիմիական վերականգնումը	126
Գայբակյան Ա.Գ., Սողոմոնյան Ս.Գ., Հովհաննիսյան Ա.Ա. Ակրիզիլային նարնջագույնով նիտրիտի սպեկտրաչափական որոշումը	130
Գայբակյան Ա.Գ., Օսիպյան Կ.Բ. Մծմբաթթվական միջավայրում էիտրիտի սպեկտրաչափական որոշումը	134
Մյսիբարյան Ա.Վ., Թոքմաչյան Գ.Գ., Ավետիսյան Ա.Ա. 2-Ալկիլթարտրոնիլ-3-ֆորմիլ-2-բուտեն-1-օլիդների օքսիմների ներմոլեկուլային ցիկլիզացիայի հնարավորության մասին	138
Կոնկովա Ս.Գ., Խաչատրյան Ա.Խ., Ջրադացականյան Մ.Ա., Սարգսյան Մ.Ս., Բաղանյան Ե.Հ. 2,4-Հեպտադիին-1-ոլի պրոտոարսպ իզոմերումը ԱՔ-17 անիոնափոխանակիչ խեծի ՕՏ-ձևի վրա	143
Գրիգորյան Ն.Յու., Պողոսյան Ա.Ս., Հովսեփյան Ս.Ա., Թորգոմյան Ա.Ս., Խաչատրյան Ռ.Հ., Ինճիկյան Մ.Հ. 2,3,4-Տրիքլորթիոֆենի ֆոսֆորային ածանցյալների սինթեզ	150
Պողոսյան Գ.Մ., Խաչատրյան Մ.Հ., Եաքարյանց Մ.Վ., Դանիելյան Ռ.Ջ. 4-Վի-նիլիզոֆուրալթթվի սինթեզը	154
Եղոյան Ռ.Վ., Խոռոզյան Ա.Գ., Գրիգորյան Վ.Վ., Դանիելյան Վ.Հ. Վինիլացետատի պոլիմերիզացիայի կինետիկական հարուցված բևն-զոլիպերօքսիդ-զիլէթիլէթիանոլամին սիստեմով ջրա-մեթանոլային խառնուրդներում	159
Սարգսյան Ս.Հ., Սմբատյան Ա.Գ., Մարգարյան Կ.Ս., Ստեփանյան Ա.Ս., Մազոյան Ս.Գ. 5-Վինիլտետրազոլի էլեկտրաքիմիական պոլիմերումը ածխապակե էլեկտրոդի վրա	163
Նամակներ խմբագրությանը	
Ներսիսյան Ս.Ա. Արարատյան որդան կարմիրից (<i>porphyrorhota hamelli brandi</i>) անջատված ներկանյութի անալիզը ռուբրակֆեկտիվ նրբաչերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակով	168
Ներսիսյան Ս.Ա. Արարատյան որդան կարմիրից (<i>porphyrorhota hamelli brandi</i>) անջատված ներկանյութի անալիզը աշտարակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակով	169
Լարդանյան Ս.Հ.	170

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

- Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д.* Химическое превращение диоксида свинца под воздействием газофазной цепной реакции окисления углеводородов 5
- Галстян А.С., Маркарян Ш.А.* ¹H ЯМР исследование обменных процессов в водно-диметилсульфоксидных растворах хлорида и нитрата алюминия 16

Неорганическая и аналитическая химия

- Аракелова Э.Р., Багдасарян А.Э., Мирзоян Г.Н., Тоноян А.О., Давтян С.П.* Физико-химические исследования структуры высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических композиционных материалов 24
- Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б.* Микротвердость и химическая устойчивость стекол магниевоборатной фторсодержащей системы 30
- Персисян С.А., Мушегян А.В.* Выделение красителей из Араратской кошенили (*porphyrophora hamelli brandt*) 37

Органическая и полимерная химия

- Куроян Р.А.* Закономерности раскрытия оксиранового цикла в функционально замещенных оксиранах 45
- Маркарян Р.Э., Айрапетян Г.К., Маркарян Э.А., Арустамян Ж.С.* О реакции аминов с оксиранами в присутствии солей органических оснований и под действием ультразвука 61
- Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Мнджоян О.Л., Дургарян Л.К.* Синтез и местноанестезирующая активность α -аминоацетофенонов и γ -аминобутирофенонов – производных аминокислот 69
- Геворгян Г.А., Габриелян С.А., Паносян Г.А.* 1,6-Бисарил-2,5-бисморфолиномстилгексан-1,6-дионы. Биологическая активность их дигидрохлоридов 76
- Овакимян М.Ж., Минасян Г.Г., Инджикян М.Г.* Взаимодействие некоторых третичных фосфинов с этоксиацетиленом и изучение реакций с нуклеофилами полученных фосфобетайнов... 81
- Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б.* Исследования в области ненасыщенных лактонов. Некоторые химические превращения 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида 89
- Лвакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А.* Кислородсодержащие гетероциклы XVII. Синтез (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этилгидразина и его N-фенильного производного 96
- Погосян Г.М., Оганесян Д.Н., Карапетян Т.Г., Хачатрян М.А., Никогосян С.С.* Синтез некоторых производных 2-винилбензойной кислоты и изучение отверждения эпоксидной смолы биспроизводными 2- и 3-винилбензойных кислот 103

Краткие сообщения

- Григорян Г.Л., Григорян Г.С.* Изучение процесса перехода кристаллического хлорида калия в газовую фазу под влиянием паров пероксида водорода в присутствии больших количеств воды 112
- Мкоян Л.М., Фадеева В.И., Кубалова Л.М.* Термическая устойчивость и особенности кристаллизации аморфных сплавов Ni-Zr-V 116
- Григорян Р.А., Григорян Л.А., Григорян С.К., Бабзян Г.Г.* Синтез сложных оксидов со структурой шпинели в низкотемпературной плазме IV Синтез и рентгенографическое исследование соединений составов $Zn_{2-x}Sn_{1-x}Fe_{2x}O_4$ 121
- Казарян К.Г., Арутюнян В.Р., Торосян А.Р., Костанян Т.А., Мартirosян В.Г.* Механохимическое восстановление оксида железа 126
- Гайбакян А.Г., Согомонян С.Г., Оганесян А.А.* Спектрофотометрическое определение нитрита акридиновым оранжевым 130
- Гайбакян А.Г., Осипян К.Б.* Фотометрическое определение нитрита в сернокислой среде 134
- Мхитарян А.В., Токмаджян Г.Г., Аветисян А.А.* О возможности внутримолекулярной циклизации оксимов 2-алкоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олидов 138
- Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Джрагацпаян М.А., Саргсян М.С., Баданян Ш.О.* Прототропия 2,4-гептадин-1-ола на анионообменной смоле АВ-17 в ОН-форме 143
- Григорян Н.Ю., Погосян А.С., Овсепян С.А., Торгомян А.М., Хачатрян Р.А., Инджикян М.Г.* Синтез фосфорных производных 2,3,4-трихлортиофена 150
- Погосян Г.М., Хачатрян М.А., Шакарянц М.В., Даниелян Р.Дж.* Синтез 4-винилизофталевой кислоты 154
- Егоян Р.В., Хоросян А.Г., Григорян В.В., Даниелян В.А.* Кинетика полимеризации винилацетата, инициированной системой перекись бензоила-диметилэтанолламин в водно-метанольных смесях... 159
- Саргисян С.А., Смбалян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мяцоян С.Г.* Электрохимическая полимеризация 5-винилтетразола на стеклоуглеродном электроде 163

Письма в редакцию

- Нерсисян С.А.* Анализ фракции красителей из Араратской кошенили (*porphyrophora hamelli brandt*) методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии 168
- Нерсисян С.А.* Анализ фракции красителей из Араратской кошенили (*porphyrophora hamelli brandt*) методом адсорбционной колоночной хроматографии 169

Вартанян С.А.

170

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Mantashyan A A., K. A. Mantashyan, Arsentiev S D.* The chemical conversion of lead dioxide under the effect of gas phase chain oxidation of a hydrocarbon 5
- Galstian A S., Markarian S A.* ¹H NMR study of exchange processes in the solutions of AlCl₃ and Al(NO₃)₃ in water-DMSO mixtures 16

Inorganic and Analytical Chemistry

- Arakelova F. R., Bagdasarian A. E., Mirzoyan G. N., Tonoyan A. O., Davtian S. P.* Physico-chemical investigation of the structure of high temperature superconducting polymer-ceramic compositional materials 24
- Koumkoumajian E. V., Kniazian N. B.* Microsolidity and chemical stability of the fluorine containing magnesiumborate glasses 30
- Nersisyan S. A., Mushegian A. V.* Separation of pigment from armenian cochineal (*porphyrophora hamelli brandt*) 37

Organic and Polymeric Chemistry

- Kuroyan R. H.* On the regularities of oxirane ring opening in the substituted oxiranes 45
- Markarian R. E., Hayrapetian G. K., Markarian E. A., Arustamian Zh. S.* The reaction of amines with epoxides in the presence of salts of the organic bases under influence of ultra-sound 61
- Agababian A. G., Gevorgian G. A., Mnjoyan O. L., Durgarian L. K.* Synthesis of α -amino acetophenones and γ -amino butyrophenones – amino acid derivatives with local anesthetic activity 69
- Gevorgian G. A., Gabrielian S. H., Panosian H. A.* 1,6-Bisaryl-2,5-bismorpholinomethylhexane-2,5-diones. Biological activity of their dihydrochlorides 76
- Hovakimian M. Zh., Minassian G. H., Injikian M. H.* The interaction of some tertiary phosphines with ethoxyacetylene and the study of the reactions of obtained phosphobetaines 81
- Avetissian A. A., Tokmadjian G. G., Davtjan A. B.* Investigations in the field of unsaturated lactones. Some chemical transformations of 2-ethoxycarbonyl-3-formyl-4,4-dimethyl-2-buten-4-olides 89
- Avakian A. S., Vartanian S. O., Margarian E. A.* Oxygen containing heterocycles. XVII. The synthesis of (1,4-benzodioxane-2-yl)-1-ethylhydrazine and its N-phenylic derivative 96
- Pogosian G. M., Oganesian D. N., Karapetian T. G., Khachatryan M. H., Nikogosian S. S.* The synthesis of some derivatives of 2-vinylbenzoic acids and investigation of the epoxy resins hardening with bis-derivatives of 2- and 3-vinylbenzoic acids 103

Short Communications

<i>Grigorian G.L., Grigorian G.S.</i> The study of the process of crystal potassium chloride transition into gas phase under the influence of hydrogen peroxide in the presence of considerable amounts of water.....	112
<i>Mkoyan L.M., Fadeyeva V.I., Kubalova L.M.</i> The temperature stability and the structural changes in amorphous alloys Ni-Zr-B	116
<i>Grigoryan R.H., Grigoryan L.H., Grigoryan S.K., Babayan H.G.</i> Synthesis and investigation of the spinel-type complex oxides in the low-temperature plasma. IV. Synthesis and x-ray investigation of Zn _{1-x} Sn _x Fe ₂ O ₄ compounds.....	121
<i>Kazarian K.G., Haroutsunian V.R., Torosian A.R., Kostanian T.A., Martirosian V.G.</i> The mechanochemical reduction of iron oxide	126
<i>Gaibakian A.G., Sogomonian S.G., Oganesian A.A.</i> Spectrophotometric determination of nitrite ion by acridine orange	130
<i>Gaibakian A.G., Osipian K.B.</i> The photometric determination of nitrite in sulphuric acid.....	134
<i>Mchitarian A.V., Tokmadjian G.G., Avetissian A.A.</i> About the possibility of intramolecular cyclization of 2-alkoxycarbonyl-3-butene-2-olides oximes	138
<i>Konkova S.G., Khachatrian A.Kh., Jraghatspanian M.A., Sargisian M.C., Badanian Sh.H.</i> Prototropic isomerization of 2,4-heptadien-1-ol on anionexchange resin AB-17 in OH-form	143
<i>Grigorian N.Ju., Pogosian A.S., Hovsepian S.A., Torgomian A.M., Khachatrian R.H., Injikian M.H.</i> The synthesis of phosphorous derivatives of 2,3,4-trichlorothiophene.....	150
<i>Pogosian G.M., Khachatrian M.H., Shakarians M.V., Danielian R.D.</i> Synthesis of 4-vinylisophthalic acid	154
<i>Egoyan R.V., Khorozian A.G., Grigorian V.V., Danielian V.A.</i> Kinetics of polymerization of vinylacetate initiated by benzoyl peroxide-diethylethanolamine system in water-methanol mixtures.....	159
<i>Sargissian S.A., Smbatian A.G., Margarian K.S., Stepanian A.S., Mutsoyan S.G.</i> Electrochemical polymerization of 5-vinyltetrazole on a glass-carbon electrode	163

Letters to the Editor

<i>Nersisyan S.A.</i> Analysis of pigments fraction, separated from Armenian cochineal (<i>porphyrophora hamelli brandt</i>), by the high performance thin-layer chromatography.....	168
<i>Nersisyan S.A.</i> Analysis of pigments fraction, separated from Armenian cochineal (<i>porphyrophora hamelli brandt</i>), by column chromatography	169
<i>Vardanian S.H.</i>	170