Издается с 1947 г.

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

ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Հ. – գլխավոր խմբագիր
ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Հ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ
ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԲԱԴԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՑՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Գ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Գ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՐՈՅԱՆ Ռ.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор
ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора
СААКЯН С.С. – ответственный секретарь

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., БАДАНЯН Ш.О., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., КОСТАНЯН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНЯН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОНЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., АКОПЯН Л.А., БАБАЯН Г.Г, БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН В.В., КАРАХАНЯН С.С., КУРОЯН Р.А., МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

© Издательство "Гитутюн" НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 1997

"ХИМИЧЕСКОМУ ЖУРНАЛУ АРМЕНИИ"– 50 ЛЕТ

Пятидесятилетняя история "Химического журнала Армении" начинается с основания в трудные послевоенные годы журнала "Известия Академии наук Армянской ССР, серия физико-математических, естественных и технических наук". В 1957 г., на базе указанного издания был основан журнал под названием "Известия АН АрмССР, химические науки", ставший первым периодическим изданием в Армении. Главным редактором этого журнала был выдающийся организатор науки и известный ученый в области органической химии академик А.Л.Мнджоян. В 1966 г. журнал был переименован в "Армянский химический журнал", а в 1995 г. – в "Химический журнал Армении". Главными редакторами журнала в разные годы, кроме А.Л.Мнджояна, были видные ученые-химики Армении Г.Т.Татевосян (1962-1974 гг.), М.Г.Инджикян (1974-1975 гг.), А.Т.Бабаян (1975-1983 гг.), А.Б.Налбандян (1983-1987 гг.) и С.А.Вартанян (1987-1997 гг.). С 1997 г. главным редактором журнала является А.А.Мантаşян.

Долгие годы в издание журнала вносили свой плодотворный вклад заместители главных редакторов В.Д.Азатян, Ш.О.Баданян, М.Г.Инджикян, С.Г.Мацоян, а также ответственные секретари С.А.Тер-Даниелян и С.С.Саакян.

В течение прошедших пятидесяти лет в журнале печатались статьи многих химиков, работавших не только в Армении, но и за ее пределами, труды которых стали достоянием мировой химической общественности. В журнале систематически печатались научные статьи академиков А.Л.Мнджояна, М.Г.Манвеляна, А.Т.Бабаян, А.Б.Налбандяна, С.А.Вартаняна, членов-корреспондентов Г.Т.Татевосяна, В.М.Тараян, О.А.Чалтыкяна и других.

"Химический журнал Армении" продолжает свою деятельность и в дальнейшем будет сотрудничать с учеными, работающими в различных областях химии и химической технологии.

Редакционная коллегия журнала надеется также на спонсорскую поддержку научных, производственных и общественных организаций в деле регулярного издания "Химического журнала Армении".

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 947.979.733+543.422.4

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОЖЕЛЕЗА (II) И ЕГО ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР

Т. С. КУРТИКЯН, А. В. ГАСПАРЯН и М. Е. АКОПЯН

Армянский научно-исследовательский институт
прикладной химии "АРИАК", Ереван

Поступило 7 VI 1996

Действием окиси азота на низкотемпературные сублимированные слои мезо-тетрафенилпорфиринатожелеза (II) (FeТФП) осуществлен прямой синтез его мононитрозильного аксиального комплекса ON·FeТФП. Комплекс устойчив в твердой фазе, однако медленно разлагается в растворе с образованием μ-оксодимера $(FeТФП)_2O$. Частота ν(NO) валентных колебаний координированной нитрозильной группы в ИК спектрах проявляет заметную чувствительность к межмолекулярным взаимодействиям, осуществляемым в твердой фазе. Анализ ИК спектров в области структурно-чувствительных полос поглощения, связанных с колебаниями порфиринового макроцикла, говорит в пользу низкоспинового Fe(II) состояния в комплексе.

Рис. 2, библ. ссылок 26.

В последние годы резко возрос интерес исследователей к молекуле окиси азота в связи с выявлением все новых аспектов действия этой высокореакционной свободно-радикальной молекулы в различных физиологических процессах. Установлено, в частности, что NO является регулятором давления крови, дей-

ствует как нейропередатчик, содействует имунной системе в уничтожении опухолевых клеток и внутриклеточных паразитов [1-4].

Полученный в настоящее время экспериментальный материал дает основание полагать, что во многих случаях физиологическая активность NO связана с ее способностью взаимодействовать с гем-содержащими ферментами. Так, например, NO активирует растворимую гуанилилциклазу, внутриклеточный фермент, катализирующий конверсию гуанозин 5'-трифосфата в цикло 3'-, 5'-гуанозин монофосфат, который в клетке играет регуляторные функции [5]. Молекулярный механизм этого процесса скорее всего связан с вытеснением аксиальных лигандов гема в гуанилилциклазе молекулой NO, ведущим к конформационным изменениям фермента и его активации [6]. Участие металлопорфиринов, способных к образованию относительно стабильных комплексов с NO, в транспортировке и хранении последней также кажется вполне реальным [7]. Следует добавить, что принимающая в самом синтезе окиси азота NO-синтаза содержит две простетические гем-содержащие группы [8].

Гем-содержащие простетические группы, располагаясь обычно в гидрофобной полости фермента, находятся в достаточно плотном окружении белковых аминокислотных остатков и практически не контактируют с окружающей белок средой [9]. С этой точки зрения условия, при которых взаимодействия NO с гем-моделирующими ферропорфиринами осуществляются в твердой фазе, по ряду параметров (диэлектрическая проницаемость слоя, гидрофобное окружение, отсутствие растворителя и т.д.) ближе к реально имеющим место, нежели взаимодействия, реализуемые в растворах с изолированными молекулами.

Недавно было показано [10], что низкотемпературные сублиматы мезо-тетрафенилзамещенных металлопорфиринов обладают микропористой структурой, создающей возможность беспрепятственной диффузии потенциальных реагентов в объем слоя. Пользуясь этим, в настоящей работе исследовалась возможность комплексообразования NO с сублимированными слоями мезо-тетрафенилпорфиринатожелеза (II) (FeТФП), который, благодаря относительно высоким выходам при синтезе, чаще других используется в качестве гем-моделирующего порфирина.

ИК спектры ON·FeТФП, за исключением частоты ν(NO), в литературе не приводились. В тоже самое время, как показало исследование ИК спектров большого числа аксиальных комплексов ферропорфиринов [11], некоторые колебания порфиринового макроцикла проявляют закономерные изменения по частоте в зависимости от окислительного и спинового состояния железа в экстракомплексе.

Поэтому представлялось интересным провести анализ спектров ON·FeТФП также в области колебаний самого порфирина.

Экспериментальная часть

Методика получения низкотемпературных сублимированных слоев FeТФП для получения ИК и электронных спектров поглощения детально описана в [12]. В той же работе приведены сведения о синтезе и очистке устойчивого на воздухе комплекса FeТФП·(Пиперидин)$_2$, служившего исходным материалом для получения сублиматов FeТФП. В отличие от [12] в настоящей работе взаимодействие NO с FeТФП велось не в условиях их совместного осаждения на низкотемпературную подложку, а следующим образом. После конденсации на подложку, охлаждаемую жидким азотом, слоя FeТФП подходящей толщины, различной для получения ИК и электронных спектров, доливка азота прекращалась, и в условиях нагрева сублимата на слой порфирина через вентиль тонкой регулировки и инжектор с малой скоростью ~0,6 *ммоль/ч* запускалась NO. Далее криостат откачивался и производилась съемка спектров. ИК спектры пропускания в области 3800-400 $см^{-1}$ снимались на спектрофотометрах "Specord M-80" и "Specord IR 75", электронные спектры поглощения в области 300-800 *нм* — на приборах "Specord M-40" и "Specord UV-Vis".

Обсуждение результатов

Как видно из рис.1, напуск NO на сублимированный слой порфирина приводит к появлению новой, самой интенсивной в спектре полосы поглощения при 1678 $см^{-1}$, что является свидетельством образования пятикоординированного нитрозильного комплекса ON·FeТФП [13]. Об этом говорят также электронные

спектры поглощения, которые находятся в согласии с данными, приводимыми в литературе [13,14].

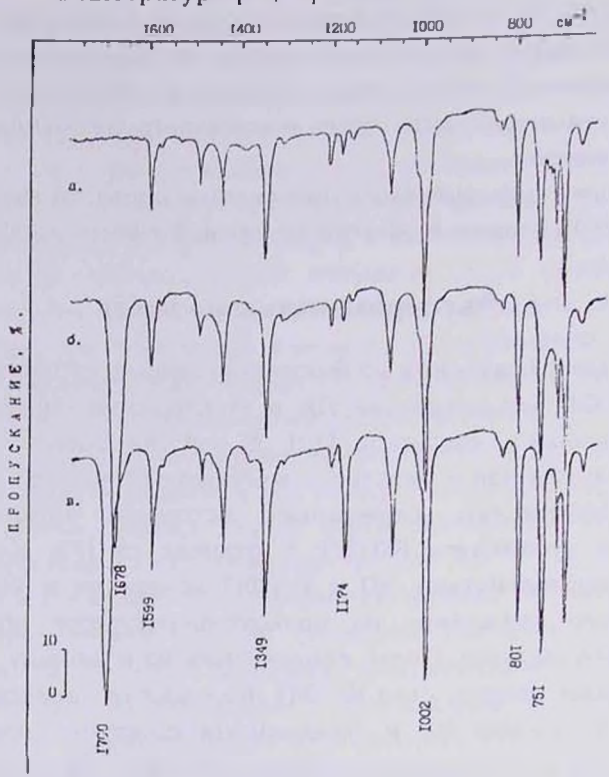


Рис.1. ИК спектры низкотемпературного сублимированного слоя FeТФП до (а.) и после напуска на слой NO (б.). в. — после отжига в вакууме образца, характеризуемого спектром б.

При более низкой температуре подложки нам удавалось наблюдать менее устойчивый динитрозильный комплекс $(ON)_2$·FeТФП, характеризуемый дополнительной ИК полосой ν(NO) при 1870 $см^{-1}$ [14]. При комнатных же температурах основным продуктом взаимодействия NO с FeТФП является мононитрозильный комплекс ON·FeТФП.

Вещество с подложки, растворенное в CCl_4, проявляет полосу ν(NO) координированной окиси азота при 1679 $см^{-1}$, которая с течением времени убывает по интенсивности и через ~2 *ч* исчезает полностью (рис.2а,б). Одновременно в области 870-890 $см^{-1}$ растут по интенсивности две характерные для колебания ν(Fe-O-Fe) полосы μ-оксодимеров железопорфиринов [11], а

спин-чувствительная полоса при 1347 $см^{-1}$ претерпевает низкочастотный сдвиг примерно на 10 $см^{-1}$, свидетельствуя о переходе в высокоспиновое состояние [11]. (В спектре кюветы, снятом после удаления из нее раствора, обнаруживается полоса при 1352 $см^{-1}$, связанная с взаимодействием образуемого в растворе NO_2 с пластинками KBr. В спектре 2б она проявляется в виде плеча полосы при 1338 $см^{-1}$.) Известно, что нитрозильные комплексы железопорфиринов в растворах легко теряют NO в присутствии азотистых оснований [15] и в условиях лазерного облучения [16]. Полученные в настоящей работе данные показывают, что отщепление NO в растворе происходит и в отсутствие этих факторов.

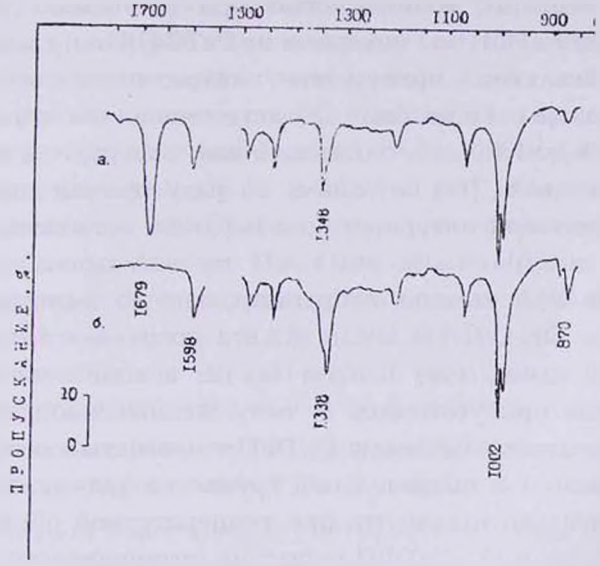


Рис.2. ИК спектры ON·FeТФП в растворе CCl_4: а. — сразу после растворения, б. — через 2 *ч.* Толщина кюветы 0,06 *см.* Область с интенсивными полосами поглощения растворителя пропущена.

Таким образом, в растворе нитрозильный комплекс ON·FeТФП неустойчив, тогда как в твердом состоянии даже многочасовая откачка высоким вакуумом при повышенных температурах подложки (до 70°C) не приводит к заметному снижению интенсивности полосы ν(NO). В то же самое время ν(NO) претерпевает заметный высокочастотный сдвиг (рис.1в) до 1700 $см^{-1}$. При этом в спектре наблюдается также относительный

рост интенсивности полос при 1174 и 751 $см^{-1}$ и небольшой высокочастотный сдвиг некоторых других полос поглощения порфирина: 1347→1349 $см^{-1}$, 799→801 $см^{-1}$. С аналогичным смещением полосы ν(NO) при отжиге образца мы сталкивались ранее в случае ON·CoТФП [17] и связали это с уплотнением структуры сублимированного слоя с возможным изменением угла Co-N-O. В случае с комплексом ON·FeТФП причиной такого смещения могло быть наличие в образце, характеризуемом спектром 1б, шестого координированного лиганда. Такие комплексы, в отличие от ON·CoТФП, для нитрозильных комплексов феропорфиринов известны [18]. Так, ν(NO) в комплексе ON·FeТФП·Пип. располагается при 1680 $см^{-1}$ [14], тогда как, согласно той же работе, в пятикоординированном комплексе ON·FeТФП $\nu(NO) - 1700$ $см^{-1}$. Поскольку в наших экспериментах при получении сублимированных слоев FeТФП мы исходили из $FeТФП(Пип)_2$, нельзя было полностью исключить присутствие пиперидина в слоях комнатной температуры. Тогда было бы естественно связать смещение ν(NO) от 1678 до 1700 $см^{-1}$ с отщеплением пиперидина при откачке нагретого слоя. Тем не менее, по ряду причин мы склонны отказаться от такой интерпретации наблюдаемого смещения. Во-первых, в спектре а. на рис.1 мы не наблюдали каких-либо свидетельств присутствия координированного пиперидина. Во-вторых, слои ON·CoТФП после отжига проявляют тот же высокочастотный сдвиг, хотя в этом случае в ходе экспериментов пиперидин не присутствовал. К тому же шестикоординированные нитрозильные комплексы CoТФП с азотистым основанием в транс-положении к нитрозильной группе не удавалось получить [19]. Показательно также, что при температурной обработке как ON·CoТФП, так и ON·FeТФП растут по интенсивности одни и те же полосы в области 1180 и 750 $см^{-1}$. Их следует отнести к деформационным колебаниям CH-связей фенильных колец [20], т.е. к колебаниям именно тех связей, которые, находясь на периферии молекулы, должны быть наиболее сильно подвержены влиянию окружения. В-третьих, сделан рентгеноструктурный анализ [13] ON·FeТФП, в котором в наличие шестого лиганда никак нельзя было не заметить. В то же время значение ν(NO) указывается равным 1670 $см^{-1}$.

Следует отметить, что приводимые для частоты ν(NO) ON·FeТФП литературные данные варьируют в широких пределах

от 1670 [13] до 1700 $см^{-1}$ [14]. В нашем случае ν(NO) располагается при 1679 $см^{-1}$ для неотожженных и 1700 $см^{-1}$ для отожженных образцов. Надо полагать поэтому, что предположение о высокой чувствительности ν(NO) к межмолекулярным взаимодействиям, осуществляемым в твердой фазе, близко к истине. Следует добавить, что зависимость от состояния образца проявляет и частота другого координированного двухатомного лиганда — молекулярного кислорода [21].

Механизм действия на частоту ν(NO) ближайшего окружения может заключаться как в изменении угла наклона NO к плоскости порфирина, равного 59° в кристалле ON·FeТФП [13], так и в электронном влиянии соседней молекулы на координированную NO. О том, что взаимодействия такого рода могут быть очень сильны, говорит обнаруженный в [22] факт резонансного усиления в спектрах комбинационного рассеяния света некоторых колебаний молекул растворителя, либо избытка лиганда, находящихся в контакте с координированным кислородом.

Анализ ИК спектров большого числа аксильных комплексов железопорфиринов с N-,O-,S-[11] и C-[23] донорными лигандами дал возможность обнаружить структурно-чувствительные полосы в трех областях спектра. Полосы в области 1350 и 460 $см^{-1}$ спинчувствительны и попадают в интервалы 1353-1343 и 469-454 $см^{-1}$ для низкоспиновых и 1341-1333, 435-432 $см^{-1}$ для высокоспиновых комплексов. В ON·FeТФП частоты соответствующих полос равны 1347 и 462 $см^{-1}$ и попадают в интервал частот для низкоспиновых комплексов. Данные ЭПР дают основание полагать, что делокализованный на d_{z^2} орбитали металла неспаренный электрон берет начало с π^* орбитали окиси азота [14]. При этом $d_{xy,xz,yz}$ орбитали железа заполняются полностью, что дает основание говорить о формально низкоспиновом состоянии железа в комплексе — в согласии с ИК спектральными данными.

Полоса в области 800 $см^{-1}$, отнесенная на основании ориентационных ИК измерений к неплоским деформационным колебаниям порфиринового макроцикла [24], в основном проявляет зависимость от окислительного состояния железа в комплексе [11]. Однако интервалы частот перекрываются: 790-800 $см^{-1}$ для Fe(II) и 799-806 $см^{-1}$ для Fe(III) комплексов. Отмеченная полоса проявляется в нашем случае при 799 $см^{-1}$ и, располагаясь на

границе этих интервалов, не может быть полезной в вопросе выяснения окислительного состояния железа в ON·FeТФП.

В нитрозильных комплексах переходных металлов расположение частоты ν(NO) в наблюдаемой области обычно связывают с NO^- [25]. Исходя из этого соединение ON·FeТФП·(Пип) было описано как комплекс формально трехвалентного железа — Fe(III)·NO^- [26]. Однако, согласно ЭПР данным, неспаренный электрон с π^* орбитали окиси азота в комплексе находится на молекулярной орбитали с значительным вкладом d_{z^2} орбитали железа [13]. Таким образом пустая d_{z^2} орбиталь Fe(II) функционирует как акцепторная орбиталь, что должно приводить даже к частичному восстановлению Fe(II). Причиной же относительно низкого значения ν(NO) является, по-видимому, изогнутость фрагмента Fe-N-O, снимающая вырождение с заполненных π-орбиталей NO и меняющая их энергию. Надо полагать, что корреляция ν(NO) с окислительным состоянием в нитрозильных комплексах изогнутого строения не является строгой, и с достаточной уверенностью можно утверждать, что ON·FeТФП представляет собой комплекс низкоспинового Fe(II).

ՄԵԶՈ-ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈՒԵՐԿԱԹԻ (II) ՆԻՏՐՈԶԻԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԱՆՄԻՋԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐԸ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Մ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Մեզո–տետրաֆենիլպորֆիրինատերկաթի (II) (FeՏՖՊ) ցածր ջերմաստիճանային սուբլիմված թաղանթների վրա ազոտի օքսիդի անմիջական ազդեցությամբ ստացված է առաջինիս մոնոնիտրոզիլային աքսիալ կոմպլեքսը՝ ON·FeՏՖՊ: Պինդ փազայում այն կայուն է, սակայն լուծված վիճակում դանդաղ քայքայվում է առաջացնելով μ–օքսոդիմեր (FeՏՖՊ)$_2$O: Իկ սպեկտրներում կոորդինացված նիտրոզիլ խմբի ν(NO) վալենտական տատանման հաճախականության արծեքը գգայուն է պինդ փազայում իրականացող միջմոլեկուլյար փոխազդեցությունների նկատմամբ: Նախկինում հայտնաբերված կառուցվածքային զգայնություն ցուցաբերող չերտերի տիրույթներում Իկ սպեկտրների անալիզը խոսում է կոմպլեքսում Fe(II) ցածրսպինային վիճակի օգտին:

DIRECT SYNTHESIS OF NITROSYL-MESO-TETRAPHENYLPORPHYRINATOIRON (II) AND ITS IR SPECTRA

T. S. KURTIKYAN, A. V. GASPARYAN and M. E. HAKOPYAN

The action of nitric oxide on the low temperature sublimated films of meso-tetraphenylporphyrinatoiron (II) (FeTPP) leads to the formation of ON-FeTPP complex. The latter is stable in the solid state, but slowly decomposes in the solution with μ-oxodimer formation. The stretching frequency ν(NO) of the coordinated nitrosyl group is very sensitive to the intermolecular forces in the solid state. The analysis of IR spectra in the structure-sensitive bands region favours the low spin Fe(II) state which is in agreement with ESR data.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Feldman P.L., Griffith O.W., Stuehr D.J.* — Chem. Eng. News, 1993, v.71, №51, p.26.
2. *Karupian G., Xie Q., Buller M.L., Nathan C., Duarte C., Mac Miching J.D.* — Science, 1993, v.261, p.1445.
3. *Lipton S.L.* — Nature, 1993, v.364, p.626.
4. *Edelman G.M., Gally J.A.* — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1992, v.89, p.11651.
5. *Waldman S.A., Murad F.* — Pharnac. Rev., 1987, v.39, p.163.
6. *Yu A.E., Hu S., Spiro T.G., Burstyn J.N.* — J. Am. Chem. Soc., 1994, v.116, №9, p.4117.
7. *Morlino E.A., Walher L.A., Sension R.J., Rodgers M.A.J.* — J. Am. Chem. Soc., 1995, v.117, №15, p.4429.
8. *McMillan K., Masters B.S.S.* — Biochemistry, 1993, v.32, p.9875.
9. Неорганическая биохимия /под ред. Г.Эйхгорна, т.2, М., Мир, 1978, с.256.
10. *Куртикян Т.С., Гаспарян А.В., Мартиросян Г.Г., Жамкочян Г.А.* — ЖПС, 1995, т.62, №6, с.62.
11. *Oshio H., Ama T., Watanabe T., Kincaid J., Nakamoto K.* — Spectrochim. Acta, 1984, v.40A, №9, p.863.
12. *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Акопян М.Е., Жамкочян Г.А.* — ЖПС, 1990, т.53, №1, с.67.
13. *Scheidt W.R., Frisse M.E.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v.97, №1, p.17.
14. *Wayland B.B., Olson L.W.* — J. Am. Chem. Soc., 1974, v.96, p.6037.
15. *Bohle S.D., Ch.Hung* — J. Am. Chem. Soc., 1995, v.117, №37, p.9584.
16. *Hoshino M., Kogure M.* — J. Phys. Chem., 1989, v.93, №14, p.5478.
17. *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Жамкочян Г.А.* — Хим. ж. Армении, 1995, т.48, №1-3, с.123.
18. *Piciulo P.L., Rupprecht G., Scheidt W.R.* — J. Am. Chem. Soc., 1974, v.96, №16, p.5293.
19. *Kaduk J.A., Scheidt W.R.* — Inorg. Chem., 1974, v.13, №8, p.1875.
20. *Hu S., Spiro T.G.* — J. Am. Chem. Soc., 1993, v.115, №25, p.12029.
21. *Куртикян Т.С., Мадакян В.Н.* — Координ. химия, 1992, т.18, №8, с.869.

22. *Kincaid J.R., Proniewicz L.M., Bajdor K., Bruha A., Nakamoto K.* – J. Am. Chem. Soc., 1985, v.107, №24, p.6775.
23. *Куртикян Т.С., Гаспарян А.В., Акопян М.Е., Жамкочян Г.А.* – Хим. ж. Армении, 1995 т.48, №1-3, с.40.
24. *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Жамкочян Г.А.* – ЖПС, 1993, т.59, №5-6, с.452.
25. *Накамото К.* – ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, с.344.
26. *Stynes D.V., Stynes H.C., James B.R., Ibers J.A.* – J. Am. Chem. Soc., 1973, v.95, №12, p.4088.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.128 + 546.55

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С ГИСТИДИНОМ НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, М. А. БАБАЯН, Е. Я. ВАРДАНЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 IV 1995

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК), катализированного комплексом гистидината меди в водной среде в интервале температур 50-65°С. На основании спектральных данных предполагаются два типа комплексов состава металл-аминокислота 1:1 и 1:2, причем каталитическая активность при распаде ГПК превалирует у комплекса состава 1:1.

Начальная скорость каталитического распада ГПК описывается уравнением:

$$W_o = K_{кат}[Cu^{2+}]_o[Гис]_o[ROOH]_o = K_{эфф}[ROOH]_o .$$

Температурная зависимость скорости подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации реакции каталитического распада оценена в 69000±500 *Дж/моль.*

Рис.3, табл.2, библ. ссылок 12.

Как известно, в живом организме окисление органических веществ (белков, липидов, углеводов, спиртов и др.) регулируется различными ферментами. Конечные стабильные продукты (H_2O, N_2, CO_2 и др.) получаются в основном в результате распада промежуточных азотсодержащих и гидропероксидных соединений, механизм и скорость распада которых регулируются благодаря специфическому действию ферментов — ионсодержащих природных гомогенных катализаторов. Причем доминирующая роль в каталитическом распаде этих промежуточных соединений

принадлежит комплексным соединениям аминокислот с металлами переменной валентности [1]. В связи с этим комплексы аминокислот с ионами металлов М(II) нами выбраны как модельные каталитические системы при изучении распада гидропероксидов (ГП) в водной среде.

Анализ литературных данных [2-9] дает нам основание заключить, что полученные результаты по аминокислотным комплексам не всегда однозначны; порой некоторые данные о составе, устойчивости, способе координации аминокислот в комплексах противоречивы, особенно, когда ион металла (II) координируется с такими аминокислотами, которые многодентантны и способны образовывать десятки различных комплексов. Например, в случае гистидина в водных средах ионы металлов (II) образуют комплексы как с карбоксильной группой аминокислоты, так и комплексы с участием аминной и имидазольной групп [2,7-9]. Поэтому в каждом случае требуется конкретная постановка вопроса.

Результаты опытов и их обсуждение

Нами исследовано комплексообразование между ионом меди (II) и гистидином (Гис.) и изучена каталитическая активность комплекса на распад в водной среде. Изучена также температурная зависимость скорости каталитического распад ГПК.

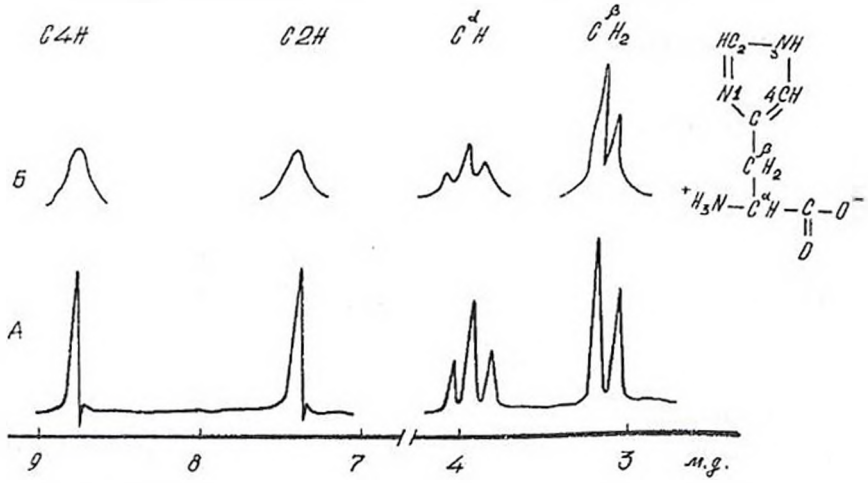
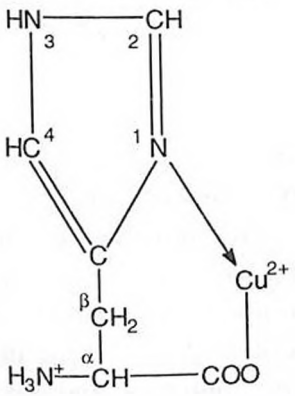
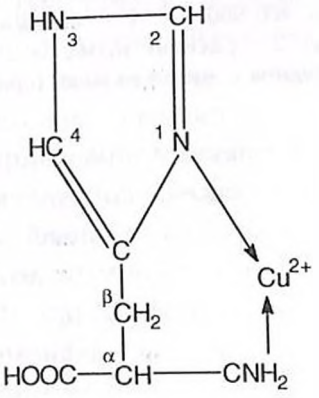


Рис.1. Спектры ЯМР ^{1}H гистидина в водной среде до (А) и после (В) добавления ацетата меди.

На рис.1 представлены ЯМР ^1H спектры гистидина в водной среде до (А) и после (Б) добавления солей меди (II). Спектры ЯМР сняты на приборе "TESLA BS-467" (60 *МГц*) в $Д_2O$ при комнатной температуре. Оптические спектры регистрированы на спектрофотометре "М-40" в ячейках толщиной в 1 *см*. Отнесение сигналов к соответствующим протонным группам проведено согласно шкале величин химических сдвигов [10]. Как видно из спектров (рис.1Б), присутствие ионов меди приводит к значительному уширению сигналов протонов, находящихся рядом с атомами азота. Наблюдаемый эффект уширений линий С2 и С4 протонов имидазольного кольца связан с взаимодействием куприиона с молекулой аминокислоты или образованием комплексных соединений. Необходимо отметить, что, как видно из спектра, уширение линий протонов кольца (С2 и С4) значительно больше, чем это наблюдается для $C^{\alpha}H$ и $C^{\beta}H$. Причем, координация иона меди к непротонированному (pH=8) атому азота имидазольного кольца при участии неподеленной пары электронов ответственна за парамагнитное уширение линий этих протонов [11]. Эти данные ЯМР по комплесообразованию металлов с гистидином [2] свидетельствуют о том, что в растворе одним из потенциальных лигандов меди выступает атом азота имидазольного кольца гистидина. Другим местом координации металла, исходя из ранее полученных нами данных [4,5] и общепринятых представлений, является атом кислорода карбоксильной группы, связывающийся с ионом металла посредством электростатического взаимодействия. Исходя из этого нами предполагается следующая структура комплекса (I):



I



II

Однако, учитывая, что при pH=8 в растворе гистидина, помимо заряженной аминогруппы $\overset{+}{N}H_3$, имеется и депротонированная форма аминной группы, которая также может образовать донорно-акцепторную связь с медью, возможно ожидать образования комплекса и с другим центром лиганда. Действительно, наблюдаемое парамагнитное уширение линий $C^{\alpha}H$-протонов, находящихся рядом с атомами аминной группы, а также данные ИК спектров [3], свидетельствуют о том, что эта группа может выступать дополнительным местом связывания иона меди. Таким образом, в растворе может предполагаться существование по крайней мере двух комплексных соединений (I и II), отличающихся по структуре.

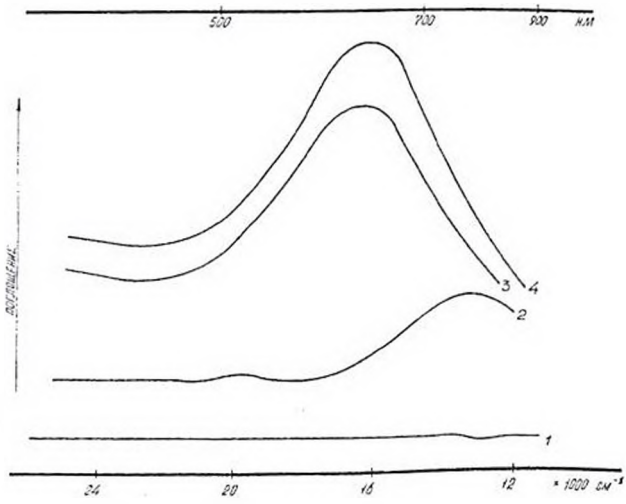


Рис.2. Электронные спектры, полученные на спектрофотометре "М-40" при длине волн 400-900 *нм*: 1 — водный раствор гистидина, 2 — водный раствор ацетата меди, 3 — раствор гистидина с ацетатом меди (при соотношении 1:1), 4 — раствор гистидина с ацетатом меди (при соотношении 2:1).

Комплексообразование между ионом меди и гистидином изучалось также посредством оптических спектров (рис.2). Как показали эти данные, постепенное увеличение соотношений металл-аминокислота до 1:2 приводит к значительному коротковолновому сдвигу (до 100 *нм*) полос поглощения комплекса и увеличению коэффициента экстинкции по сравнению с комплексом со стехиометрией 1:1. Дальнейшее увеличение соотношений металл-аминокислота не приводило к смещению полос

поглощения в оптических спектрах. Эти данные показывают, что в окружении иона меди увеличивается число атомов азота [12], способствуя тем самым образованию нового комплекса с другим сочетанием лигандов, т.е. комплекса со стехиометрией 1:2. Таким образом, в реакционной среде, где происходит распад ГПК под влиянием гистидината меди, возможно образование двух типов комплексов со стехиометрией металл-лиганд 1:1 и 1:2. Что касается каталитически активной формы комплекса, то исходя из полученных нами результатов, а также данных работы [4], таким является комплекс со стехиометрией 1:1, что подтверждают данные по кинетике распада ГПК.

Как и в случае других аминокислот (глицин, аланин, пролин и др.) [5], гистидин и ион меди (II) ни в отдельности, ни вместе не влияют на распад ГПК, т.к. в водной среде аминокислоты образуют внутренние соли — цвиттерионы, неспособные образовывать комплексы с М(II). И только в щелочной среде устраняется цвиттерионное состояние и ион металла координируется не только с атомом кислорода карбоксильной группы, но и с атомами азота аминокислоты, с образованием различных комплексов, в том числе и каталитически активных для распада ГПК. Аналогично комплексам меди с другими аминокислотами комплекс гистидината меди также действует как гомогенный катализатор каталазного типа. Действительно, после полного расхода гидропероксида добавление в реакционную среду новых порций ГПК многократно вызывает распад последнего с первоначальной скоростью (рис.3). Причем, продукты в этом случае, как видно из рис.3, не влияют на скорость реакции.

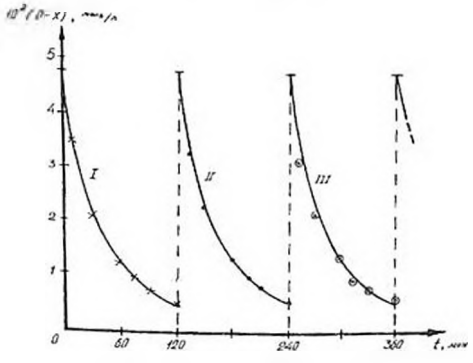


Рис.3. Иллюстрация многократного каталитического действия хелатного комплексного катализатора — гистидината меди на распад при t=60°C, $[Гис]_o=[KOH]_o=0,2$ *моль/л*, $[CuAц]_o=10^{-3}$ *моль/л*, $[ГПК]_o=0,05$ *моль/л*. р-х — текущая концентрация гидропероксида; х — исходная реакция (I); • — реакция, проведенная в присутствии продуктов первой реакции (II); ⊙ — реакция, проведенная в присутствии продуктов второй реакции (III).

Кроме этого, нами изучалась зависимость скорости распада ГП от исходных концентраций ГПК, Гис и

Cu^{2+} (табл.1), а также от температуры (табл.2). Методом графического дифференцирования рассчитан порядок реакции по всем компонентам. Определен кинетический закон начальной скорости распада ГП под действием гистидината меди:

$$W_o = K_{кат}[Cu^{2+}]_o[Гис]_o[ROOH]_o = K_{эфф}[ROOH]_o,$$

где $K_{эфф} = K_{кат}[Cu^{2+}]_o[Гис]_o$.

Таблица 1

Зависимость W_o от исходных концентраций при 50°С

Для ГПК		Для Гис		Для CuAц	
$[Гис]_o = [KOH]_o = 0{,}2$ *моль/л* $[CuAц]_o = 10^{-3}$ *моль/л*		$[ГПК]_o = 0{,}05$ *моль/л* $[CuAц]_o = 10^{-3}$ *моль/л* $[KOH]_o = 0{,}4;\ 0{,}3;\ 0{,}2;$ $0{,}1$ *моль/л*		$[ГПК]_o = 0{,}05$ *моль/л* $[Гис]_o = [KOH]_o = 0{,}2$ *моль/л*	
$[ГПК]_o \cdot 10^2$ *моль/л*	$W_o \cdot 10^4$ *моль/л·мин*	$[Гис]_o \cdot 10$ *моль/л*	$W_o \cdot 10^3$ *моль/л·мин*	$[CuAц]_o \cdot 10^3$ *моль/л*	$W_o \cdot 10^3$ *моль/л·мин*
6	0,70	4	1,25	3	2,90
3	0,45	3	0,90	1	0,90
2	0,25	2	0,60	0,5	0,45
		1	0,30	0,1	0,10

Таблица 2

Температурная зависимость $K_{эфф}$

$[ГПК]_o = 0{,}05$ *моль/л*, $[Гис]_o = [KOH]_o = 0{,}02$ *моль/л*, $[CuAц]_o = 10^{-3}$ *моль/л*

t °C	50	55	60	65
$K_{эфф}$, *мин*$^{-1}$	0,016 ± 0,0005	0,028 ± 0,0005	0,039 ± 0,0005	0,058 ± 0,0005

На основании экспериментальных кинетических данных рассчитана величина $K_{эфф}$ (табл.2) и ее зависимость от температуры в аррениусовых параметрах (энергия активации в *Дж/моль*; предэкспоненциальный множитель включает концентрации куприиона и гистидина):

$$K_{эфф} = (3{,}39 \pm 0{,}04) \cdot 10^9 \exp[-69000 \pm 500/RT],\ мин^{-1}$$

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՀԻՍՏԻԴԻՆԻ ՀԵՏ ՊԱՆՋԻ /II/ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ե. Յա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կումոլի հիդրոպերօքսիդի (ԿՀՊ) քայքայման կինետիկան պղնձի հիստիդինատի կոմպլեքսի ազդեցությամբ, ջրային միջավայրում, 50-80°C ջերմաստիճանային միջակայքում: Համաձայն սպեկտրալ տվյալների ենթադրվում է 1:1 և 1:2 բաղադրության կոմպլեքսների առաջացում, ընդ որում ԿՀՊ-ի քայքայման վրա կատալիտիկ ազդեցություն է թողնում հիմնականում 1:1 բաղադրության կոմպլեքսը: Հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_o = K_{կատ}[Cu^{2+}]_o[Հիս]_o[ROOH]_o = K_{էֆ}[ROOH]_o$$

Ռեակցիայի արագության ջերմաստիճանային կախվածությունը ենթարկվում է Արենիուսի հավասարմանը: Հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան գնահատվում է 69000±500 Ջ/մոլ:

THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE COMPLEXES BETWEEN COPPER (II) AND HISTIDINE ON THE DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE IN AQUEOUS SOLUTION

S. K. GRIGORIAN, M. A. BABAYAN, E. Ya. VARDANIAN and G. S. GRIGORIAN

The kinetics of the decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) under the influence of copper histidinate complex in aqueous solution in 50-80°C temperature range has been studied. Based on spectral data the formation of two types of metal – amino acid complexes with 1:1 and 1:2 ratio was assumed. The catalytic activity of the 1:1 complex in the title reaction is higher than for the 1:2 complex.

The initial rate of CHP catalytic decomposition reaction is expressed as

$$W_o = K_{cat}[Cu^{2+}]_o[His]_o[ROOH]_o = K_{eff}[ROOH]_o$$

The temperature dependence of the rate submit to the Arrenhaus equation. The activation energy of the catalytic decomposition reaction is equal to 69000±500 *J/Mol.*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fee J.A.* – Structure Bonding (Berlin), 1975, v.23, p.1; *Эйхгорн Г.* – Неорганическая биохимия. М., Мир, 1978, т.1, с.93, 443; т.2, с.88, 94.
2. *Markley J.L.* – Accounts Chem. Res., 1975, v.8, №2, p.70.
3. *Carlson R.H., Brown T.L.* – Inorg. Chem., 1966 v.5, p.288 .

4. *Григорян С.К., Чшмаритян Дж.Г., Варданян Е.Я.* – Арм. хим. ж., 1982, т.35, №7, с.429; *Григорян С.К., Григорян К.Р., Григорян Г.Л., Варданян Е.Я., Маркарян Ш.А.* – Арм. хим. ж., 1992, т.45, №3-4, с.284.
5. *Григорян С.К., Варданян Е.Я.* – Арм. хим. ж., 1990, т.43, №4, с.217.
6. *Nancollas G.H.* – J. Am. Chem. Soc., 1969, v.91, p.6540.
7. *Костромина Н.А., Тихонов В.П.* – ТЭХ, 1980, т.16, №4, с.511.
8. *Васильев В.П., Зайцев Г.А.* – ЖНХ, 1989, т.34, с.3082.
9. *Антина Е.В., Выюгин А.И., Лебедь Н.Ш., Крестов Г.А.* – ЖФХ, 1995, т.69, с.506.
10. *Dwek R.A.* – Nuclear Magnetic Resonance in biochemistry, Oxford, Clarendon Press, 1973.
11. *Mildvan A.S., Gupta R.K.* – Methods Enzymol, 1978, v.49G, p.343.
12. *Драго З.* – Физические методы химии. М., Мир, 1981, т.2, с.270.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284:631.836

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЫННЫРИТОВ С ГИДРООКИСЬЮ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН, А. Н. АЗНАУРЯН, О. В. ГРИГОРЯН и А. Б. МУРАДЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 I 1996

Изучено взаимодействие сыннырита с гидроокисью кальция, обожженным доломитом (гидроокисью магния и кальция) в гидротермальных условиях. Исследовано влияние температуры, продолжительности опыта, молярного соотношения исходных веществ, а также Ж:Т на степень связывания гидроокиси кальция и состав полученных продуктов.

При взаимодействии сыннырита с гидроокисью кальция образуются аморфные новообразования — CSH и C_2SH, основность которых увеличивается с повышением соотношения C/S в реакционной смеси. Гидроокись магния практически не взаимодействует с сынныритом.

Установлены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие подвижность калия в полученном продукте, что делает его доступным для растений.

Рис.4, табл.4, библ. ссылок 19.

Растворимые соли калия, особенно бесхлорные, в природе весьма ограничены, поэтому растет интерес к использованию алюмосиликатов калия в качестве бесхлорных калийных удобре-

ний, имеющих щелочную реакцию и представляющих интерес для мелиорации, особенно для кислотных почв [1].

Трудность освоения калия растениями из калийсодержащих алюмосиликатов объясняется их структурой. В отличие от кальсилита $K[AlSiO_4]$ полевые шпаты $K[AlSi_3O_8]$ насыщены диоксидом кремния и образуют трудноразрушающиеся каркасные структуры.

Установлено, что только 2% калия микроклина высвобождается при кипячении его в размельченном состоянии с 20% HCl при продолжительности в 1 *ч*. В работе [2] на основе вегетационных опытов из фракции минералов размером от 10 до 1 *мк* усваивается следующее количество калия (*масс.*%) от внесенного: ортоклаз — 4,6-5,8; микроклин — 4,7-6,4; гидромусковит — 13,3-17,9; мусковит — 16,9-29,5; нефелин — 15,5-30,9; гидрофлогопит — 28,0-48,5; флогопит — 51-57.

В работе [3] показано, что наилучшим источником калия для питания растений является биотит, близко к нему по доступности мусковит, трудно доступен ортоклаз и микроклин. Трудность освоения растениями калиевых алюмосиликатов объясняется их структурой. Калий высвобождается в первую очередь с наружных поверхностей, а с внутренних — только после разрушения связей Al–O и Si–O, составляющих защитную оболочку зерен минерала [4].

Гидролиз полевого шпата идет в два этапа:

$$KAlSi_3O_8 + 4HOH \rightleftarrows HAlSi_3O_8 + K^+ + OH^- -$$

быстро протекающая реакция, и:

$$HAlSi_3O_8 + 4HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 + K^+ + 3H_2SiO_3 -$$

очень медленная реакция.

Разрыв прочных –Si–O–Si–связей достигается воздействием OH^--ионов с образованием Si–OH–групп.

Другим способом разрушения связей Si–O и Al–O может быть хелатирование (образование растворимых комплексов) Al и Si фенолами, кетонами и алифатическими ароматическими

кислотами, образующимися гумификацией растительного материала или в корневых выделениях растений [4].

В мировой практике имеется опыт использования пород калиевого ряда для получения минеральных удобрений, а в ряде стран проводились технологические исследования этих пород как источник солей калия. В работе [5] предлагается получить удобрение из полевого шпата путем прокаливания при 1200°С смеси полевого шпата и соды.

Конверсия калия происходит согласно уравнению:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 5NaCO_3 = K_2SiO_3 + 5Na_2SiO_3 + Al_2O_3 + 5CO_2$$

и достигает 99-100%. Однако при этом образуется также силикат натрия, который вреден для растений. По имеющимся сведениям, этот процесс в Северной Корее проводится при помощи поташа, что позволяет получить взамен силиката натрия силикат калия. В работе [6] аналогичным образом получены калийные удобрения спеканием перлита с поташом, однако осуществление предложенной технологии в промышленности связано с трудностями, т.к. температурный интервал спекания очень мал. Спек переходит в плав, что не позволяет создать технологический надежный процесс.

Ранее нами изучалось взаимодействие реолит-дацитовых туфов Армении с гидроокисью кальция и обожженным доломитом [7,8]. На основании этих работ был предложен новый способ разрушения структуры калиевых алюмосиликатов, и полученный продукт рекомендован как бесхлорное комплексное удобрение, содержащее кальций, калий и магний для кислых почв [5]. Исследованиями, проведенными в полевых условиях [1, 10, 11], было доказано, что полученное удобрение является новым комплексным бесхлорным калийным удобрением. Производственные испытания предложенного удобрения показали, что оно найдет эффективное применение в кислых, бедных калием и магнием дерновоподзолистых почвах Российского Нечерноземья [1].

Калийсодержащие алюмосиликатные породы распространены почти на всех континентах мира [12]. Одним из крупных месторождений является Сыннырский массив в Северном Прибайкалье, запасы которого оцениваются в 500-550 *млн.т.* Сыннырит — ультракалиевая порода, главным преобразующим

минералом которой является псевдолейцит (микроклин, ортоклаз).

В различных образцах сынныритов количества основных породообразующих минералов значительно отличаются. Согласно данным, приведенным в работе [9], сыннырит, в основном, содержит псевдолейцит и ортоклаз (табл.1).

Таблица 1

Минералогический состав сыннырита

Минералы	Содержание, *масс.*%		
	от	до	среднее
Псевдолейцит	60	90	80
Ортоклаз	10	20	15
Нефелин	следы	3	следы
Эгирин	1	8	3
Биотит	–	10	3

По данным [13], содержание кальсилита в сыннырите изменяется от 10 до 35, а калиевого полевого шпата (ортоклаз и микроклина) – от 60 до 80%

Учитывая весь положительный эффект, полученный в полевых условиях в случае применения обработанных дацитовых туфов по методике [10], в данной работе проводились исследования по взаимодействию сыннырита с гидроокисью кальция, обожженным доломитом и окисью магния в гидротермальных условиях.

Представленная партия сыннырита, из которой брались пробы для исследования, составляла 180 *т*, минералогический состав которой ближе к составу, приведенному в работе [13].

Таблица 2

Химический состав сыннырита, *масс.%*

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	nnn
53,66	22,00	4,60	1,80	16,56	0,66	0,04

Обожженный доломит Владикавказского месторождения содержит после обжига (*масс.*%): CaO – 58,35; MgO – 35,25, а нео-

божженный содержит $CaO_{общ} - 29,37$; $MgO_{общ} - 19,76$; $SiO_2 + Al_3O_3 - 3,68$; nnn – 46,84.

Опыты проводились в автоклаве емкостью 0,5 *л*, снабженном мешалкой (240 *об/мин*) с электрическим обогревом в следующей последовательности. В стакан переносили предварительно измельченный в шаровой мельнице и пропущенный через сито №01 20 *г* сыннырита и 3,26 *г* обожженного доломита (при соотношении $CaO/SiO_2 = 0,3$), куда добавлялось 117 *мл* воды (Ж:Т = 5:1), пульпа интенсивно перемешивалась. Далее смесь переносили в автоклав. Температурный режим в автоклаве регулировался напряжением в нагревателе. В расчетных соотношениях CaO/SiO_2 при работе с обожженным доломитом количество MgO переводили на эквивалентное количество окиси кальция. Пульпу, полученную после автоклавной обработки, фильтровали под вакуумом, осадок высушивали до постоянного веса при 105°С. Ход реакции контролировался содержанием свободной окиси кальция в продукте этилглицератным методом. Содержание K_2O, перешедшее в фильтрат, определялось при помощи пламенной фотометрии, а также балансовых расчетов; определялось количество CaO, MgO и общей щелочности в фильтрах и промводах. Для определения наиболее благоприятных условий синтеза изучено влияние соотношения CaO/SiO_2, температуры, продолжительности обработки, тонины помола и Ж:Т на процесс. Рентгенограммы образцов сняты на приборе "УРС-50 ИМ" с Cu–K_α излучениями. ДТА проведен на дериватографе "Q-1500Д" фирмы МОМ, ИК-спектр снят на приборе "Specord".

Результаты опытов и их обсуждение

Условия опыта представлены в табл.3.

Таблица 3

Условия опыта

Оксиды	Соотн. оксид/ SiO_2	Температура, °С	Ж:Т
CaO	0,1; 0,3; 1,0	95, 130	5:1
CaO + MgO	0,3; 0,6; 1,0; 1,5; 2,5;	95; 130; 160	7:1
MgO	0,3	130	5:1

Контрольный опыт проведен с сынныритом и водой. Стопроцентное превращение оксидов получено в опытах $CaO/SiO_2=0,1$ при $t=95^oC$; $CaO+MgO/SiO_2=0,3$; 0,6 и 1,0 при $t=130$ и 160^oC и $MgO/SiO_2=0,3$, $t=130^oC$. Количество K_2O в фильтрате при температурах 95 и 130^oC соответственно составляло 0,141 и 0,168 *г/л*. При работе с окисью кальция при соотношениях 0,1:1,0; 0,3:1,0 и 0,6:1,0 и температуре 95^oC содержание K_2O в фильтрате соответственно составляло 2,09; 2,96 и 3,59 *г/л*, а в промывных водах – 0,238; 0,670 и 0,700 *г/л*, а количество K_2O, перешедшее в фильтрат из породы, составляет соответственно 4,49; 8,44 и 10,35 *масс.*%. При температуре 130^oC в фильтрате содержалось соответственно 2,43; 4,56 и 6,42 *г/л*. Количество K_2O, перешедшее из руды в фильтрат, составляет 4,26; 9,97 и 15,20 *масс.*%. Как следует из полученных данных, повышение температуры приводит к увеличению содержания K_2O в фильтрате. Повышение температуры от 95 до 130^oC при соотношении $CaO/SiO_2=0,1$ и 0,3 приводит к повышению концентрации K_2O в фильтрате и промывных водах, а при соотношении $CaO/SiO_2=0,6$ сумма K_2O, перешедшая в раствор, практически одинакова. Для контрольного опыта количество извлеченного K_2O составляло при температурах 95 и 130^oC соответственно 0,38 и 0,47 *масс.*%, а при работе с известью при соотношениях $CaO/SiO_2=0,1$; 0,3 и 0,6 и температурах 95 и 130^oC соответственно 7,16; 14,82; 26,02 и 9,50; 21,70 и 25,94 *масс.*%, т.е. количество K_2O, перешедшее в раствор, относительно контрольного опыта увеличивалось в 55 раз. При работе с обожженным доломитом количество K_2O, перешедшее в фильтрат и промывные воды, при сравнении с опытами с гидроокисью кальция, при данных соотношениях ниже, однако если учесть долю MgO, количество вытесненного из породы в раствор K_2O практически одинаково.

Так, при работе с окисью кальция при температуре 95^oC и соотношении $CaO/SiO_2=0,3/1$ количество K_2O, перешедшего в фильтрат и промводу, составляло 14,82 *масс.*%, а при работе с обожженным доломитом, соотношении $CaO/SiO_2=0,3$ или соотношении $(CaO+MgO)/SiO_2=0,6$ составляло 15,36 *масс.*%. В опытах при температуре 130^oC соответственно оно составляло 21,7 и 16,97 *масс.*%, что подтверждает вышеуказанный вывод о практическом неучастии $Mg(OH)_2$ в реакции с сынныритом.

Гидротермальная обработка приводит к сильному разрыхлению сыннырита. Насыпной вес сыннырита до опыта равен 0,82 *г/см*^{3}, а полученных продуктов с повышением температуры до 160°С и соотношении $CaO/SiO_2 = 1,0$ составляет 0,22 *г/см*^{3}.

В опытах, где был использован сыннырит фракций –0,1; +0,63 и –0,063 *мм*, получено 100% связывание с CaO.

Рекомендуемые оптимальные условия следующие: температура 95-130°С; Ж:Т = 5:1; соотношение $CaO/SiO_2 = 0,3$. Химический состав полученных продуктов при работе с известью и обожженным доломитом приведен в табл.4.

Таблица 4

Химический состав полученного продукта (*масс.*%)

Компоненты	Опыты с окисью кальция	Опыты с обожженным доломитом
SiO_2	45,80	43,60
Al_2O_3	18,80	17,88
Fe_2O_3	3,93	3,73
CaO	16,59	10,04
MgO	–	4,42
Fe_2O	0,56	0,54
K_2O	14,10	12,30
nnn	0,20	7,3
	$CaO_{св}$ – отсутствует	

Дифференциально-термический анализ

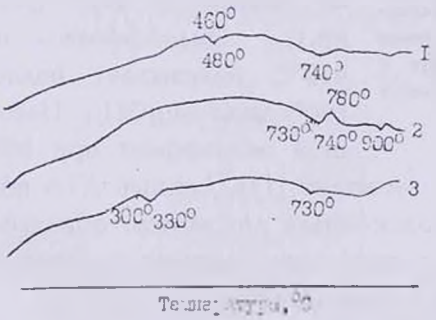


Рис. 1. Кривые ДТА: сыннырита с гидроокисью кальция при соотношении C/S=0,16; температуре 95°С (1) и 130°С (2) и соотношении C/S=0,3; температуре 130°С (3).

Данные термического анализа продуктов взаимодействия сыннырита с гидроокисью кальция, обожженным доломитом и окисью магния представлены на рис.1-3. На рис.1 (кр.1) (C/S = 0,16, темп. 95°С) имеется небольшой эндоэффект при 480°С, соответствующий разложению гидросиликата кальция при со-

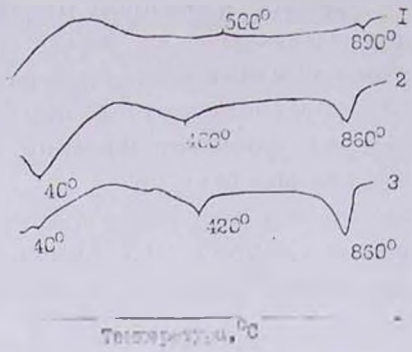


Рис. 2 Кривые ДТА: сыннырита (1); сыннырита с обожженным доломитом при соотношении C/S=0,3; температуре 95°C (2) и 130°C (3).

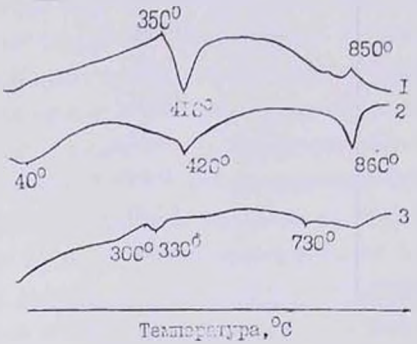


Рис. 3. Кривые ДТА: сыннырита с гидроокисью магния при соотношении C/S=0,3 при температуре 130°C (1); сыннырита с обожженным доломитом при соотношении C/S=0,3 при 130°C (2) и сыннырита с гидроокисью кальция при соотношении C/S=0,3 при 130°C (3).

отношении C/S>1. С повышением температуры опыта от 95 до 130°C этот эффект исчезает и появляется экзоэффект при 780°C, характерный для фазового перехода CSH в CS (кр.2). С увеличением соотношения CaO/SiO_2 от 0,16-0,3 (кр.3) исчезает экзоэффект и при 730°C появляется слабый эндоэффект, характерный для разложения C_2SH [16]. В процессе взаимодействия образуется моно- и двукальциевый гидросиликаты.

При работе с обожженным доломитом (рис.2, кр.2,3) при температурах 95 и 130°C на кривой ДТА имеется эндоэффект при 860°C, соответствующий температуре разложения двукальциевого гидросиликата C_2SH, при 400 и 420°C – характерный разложению $Mg(OH)_2$, что подтверждается опытами с MgO (рис.1, кр.1). Эндоэффект при 410°C показывает наличие свободной $Mg(OH)_2$. Небольшой экзоэффект при 850°C показывает, что синтезирован сепиолит [17]. Данные ДТА показывают, что при работе с обожженным доломитом образуется двукальциевый гидросиликат, а гидроокись магния практически не вступает во взаимодействие с сынныритом.

Рентгенофазовый анализ исходного вещества

Рентгенофазовый анализ показал наличие трех фаз: микроклина (d/n = 3,24; 3,81; 3,46; 1,98 Å) с интенсивностью 100, β-кальсилита (d/n = 3,12 Å) с интенсивностью 50 и мусковита (d/n = 10,16 Å) с интенсивностью 30 [13] (рис.4,кр.1).

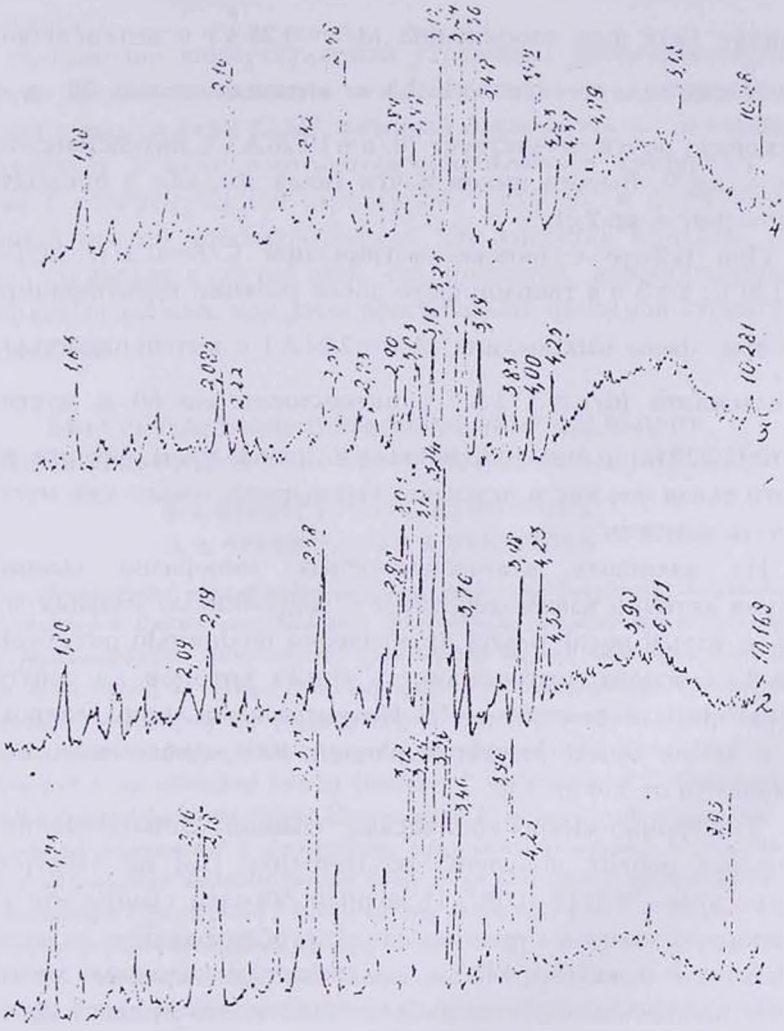


Рис.4. Рентгенограммы исследованных образцов: сыннырит (1), обожженный доломит (2), гидроокись кальция (3), гидроокись магния (4) .

При работе с обожженным доломитом при C/S=0,3/1; Ж:Т=5:1; τ=2 *ч* и температура 130°С в продукте с интенсивностью 100 (d/n=3,24; 3,83 Å) содержание мусковита сведено до минимума (d/n= 10,16 Å) с интенсивностью 30. Высота пиков ниже по сравнению с исходным образцом (рис.4, кр.2).

При работе с окисью кальция при C/S=0,3/1; Ж:Т=5:1; t=130°С и τ=2 *ч* в полученном продукте идентифицируется наличие двух фаз: микроклина (d/n=3,24 Å) с интенсивностью 100, β-кальсилита (d/n=3,13 Å) с интенсивностью 30, а фаза мусковита почти отсутствует (d/n=10,28 Å) с интенсивностью 7 (рис.4, кр.3). Высота пиков почти такая же, как в предыдущем опыте (рис.4, кр.2,3).

При работе с окисью магния при C/S=0,3/1; Ж:Т=5:1; t=130°С; τ=2 *ч* в твердой фазе после реакции идентифицируются три фазы микроклина (d/n=3,24 Å) с интенсивностью 100, β-кальсилита (d/n=3,12 Å) с интенсивностью 60 и мусковита (d/n=10,28 Å) с интенсивностью 2 (рис.4, кр.4). Высота пиков почти такая же, как в исходном сыннырите, только пик мусковита чуть занижен.

Из калиевых алюмосиликатных минералов сыннырита весьма активно взаимодействует с гидроокисью кальция мусковит, который после опыта практически полностью разложен, далее β-кальсилит, интенсивность линии которой на рентгенограмме снижается от 60 до 30. Интенсивность линии микроклина до и после опыта остается равной 100, однако высота пика снижается от 215 до 130.

Электронно-микроскопические снимки самооттененных Pt-угольных реплик получены по методике [18] на электронном микроскопе "УЭМВ-100В". Исходный образец сыннырита имеет плотноупакованное строение скелета, образованное из крупных сросшихся агрегатов. Места "срастания" по площади касания в обеих направлениях, а также в плоскости, что придает характерную слоистость и плотность, обусловленную наличием в природе мусковита, β-кальсилита и микроклина.

Гидротермальная обработка системы сыннырит — обожженный доломит при 130°С в течение 2 ч вызывает определенные структурные изменения, отмечается некоторое разрыхление как в самом скелете твердого тела, так и, в первую очередь, поверхностного слоя агрегатов, образующих скелет. Тонкодисперсное покрытие на поверхности агрегатов при большом электронно-оптическом увеличении просматривается тонкодисперсной корпускулярной структурой, характерной для аморфных силикатных образований.

Образование корпускулярной структуры свидетельствует о том, что происходит реакция между сынныритом и гидроокисью кальция с выделением C_2SH, который осаждается на поверхности агрегатов в виде плотноконденсированного аморфного вещества с корпускулярной структурой, "склеено" и неструктурированной массой новообразования. Что касается $Mg(OH)_2$, возможно, он входит в состав этой "склеивающей" новообразующей массы как подложка, при этом пластичность исходной структуры сохраняется.

ՍԻՆԵՐԻՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ, ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԹՐԾԱԾ ԴՈԼՈՄԻԹԻ ՀԵՏ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱԶՆԱՈՒՐՅԱՆ,
Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սինթերիտների փոխազդեցությունը կալցիումի, մագնեզիումի հիդրօքսիդների և թրծած դոլոմիտի հետ հիդրոթերմալ պայմաններում: Հետազոտված է ջերմաստիճանի, ասեղության, ելանյութերի մոլյար հարաբերությունների, ինչպես նաև հեղուկ և պինդ (Հ:Պ) հարաբերության ազդեցությունը կալցիումի հիդրօքսիդի և վերջանյութերի բաղադրության վրա: Ֆիմիական, դիֆերենցիալ-ջերմային, ռենտգենոֆազային և էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ անալիզների հիման վրա որոշված է, որ սինթերիտի նմուշը կազմված է հիմնականում 3 միներալներից. մուսկովիտ β-կալսիլիտ և միկրոկլին: Ապացուցված է, որ կալցիումի հիդրօքսիդի հետ ավելի ակտիվ փոխազդում է մուսկովիտը, այնուհետև կալսիլիտը և բավականին դանդաղ՝ միկրոկլինը: Վերամշակումից հետո տեղի է ունենում ապարի փխրունացում, ծավալային կշիռը իջնում է 0,83 գ/սմ^3-ից մինչև 0,22 գ/սմ^3: Սինթերիտի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունից առաջանում է ամորֆ նորագոյացություն CSH և C_2SH: Իոնափոխանակության հետևանքով K_2O-ի մի մասը հանքից անցնում է լուծույթ: Ցույց է տրված, որ մագնեզիումի հիդրօքսիդը գործնականում սինթերիտի հետ չի փոխազդում:

Որոշված են սինթեզի լավագույն պայմանները, որոնք ապահովում են ստացված վերջնանյութում կալիումի չարժունակությունը և նրան մատչելի դարձնում բույսերի համար:

THE REACTION OF SYNIRITES WITH CALCIUM AND MAGNESIUM HYDROXIDES AND BURNT DOLOMITE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

G. H. GRIGORIAN, A. N. AZNAURIAN,
O. V. GRIGORIAN and A. B. MOURADIAN

The reaction of synirites with calcium hydroxide and burnt dolomite (magnesium and calcium hyroxide unde hydrotermal condition has been studied. Temperature, experiment duration, molar ratio of the initial compouds, as well as W:S have been investigated with regard to the calcium hyroxide binding degree and composition of the final products.

The synirite samples analysis (chemical, DTA, x-ray and EMA- electronic microscopic analysis) has shown that it contains three minerals: muscovite, β-calcinite and microkline.The layers of the mineral remain practically intact after thermal treatment. Mascovite is the most active in the reaction with calcium hyroxide β-calcilite is the next and the least active is microkline. After the treatment the rock loosens, bulk weight degreases from 0.83 g/cm^3 down to 0.22 g/cm^3. The loosening is due to the weakening of binding forces between layers.

The reaction of synirites with calcium hydroxide produces K_2O, and as a result of ion exchange it passes in to the solution. Magnesium hydroxide practically does not react with synirite.

Optimal conditions for synthesis have been determined which ensure potassium mobility in the final product, hense making the methal avialable for industrial needs.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Երիցյան Ս.Վ., Գրիգորյան Գ.Հ., Բարսեղյան Պ.Ս., Երիցյան Լ.Ս.* – Գ-յուղ. գիտ. տեղեկագիր, 1993թ., 7-9, էջ 273.
2. *Петербургский А.В., Кузнецов А.В.* – Агрохимия, 1972, №3, с.10.
3. *Пчелкин В.У.* – Калийные минералы как источник калия в почве. Почвенный калий и калийные удобрения. М., Колос, 1966, с.336.
4. *Schroder D.* – Potassium Res.-Rew and Trends. Proc. II-th Congress Int. Potash. Inst. 1978. Conger. Occer. 25-7y Anniv. Sci. Brocd-Bern., 1979, p.43.
5. *Ян Го-Цюань* – Производство удобрения из полевого шпата, РЖХ, 1960, №6.
6. Авт. свид. 24922 (1964), СССР/*Манвелян М.Г., Степанян З.Т.* – Бюлл. изобр., 1969, №18.
7. *Мурадян А.Б., Григорян О.В., Григорян К.Г., Григорян Г.О.,* – Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.220.
8. *Григорян Г.О., Григорян О.В., Мурадян А.Б., Григорян К.Г.* – Хим. ж. Армении, 1996, т.49 №1-3, с.31.
9. *Пак А.С., Зак С.И.* – Разведка и охрана недр. 1968, №2, с.5.

10. Авт. свид. 1511252 (1989), *СССР/Ерицян С.К., Гулян Э.Х., Бартикян П.М., Григорян Г.О., Костанян А.К., Харатян Э.Т., Карапетян А.Н., Гелчанян М.Б.* – Бюлл. изобр., 1989, №36.
11. Пат. 2025975 (1995), РФ/*Ерицян С.К., Бартикян П.М., Григорян Г.О.* – Бюлл. изобр., 1995, №1.
12. *Бородин Л.С., Лапин А.В., Пятенко И.К.* – Главные провинции и формации щелочных пород. М., Наука, 1974, с.376.
13. *Шемерянкина Г.В., Филоненко Л.А., Поляковский В.Я., Заикина Л.И., Иванова И.В., Акинова Е.В.* – Физико-химические исследования сынныритов, ЖПХ, 1986, №6, с.1325.
14. *Бгатов В.И., Прусевич А.М., Манвелян М.Г.* – Сынныриты – комплексное калиглиноземное сырье. Новые небокситовые виды глиноземного сырья. М., Наука, 1982, с.43.
15. *Божко П.И.* – Технология автоклавных материалов. Лен. отд. Стройиздат, 1978, с.98.
16. *Торопов Н.А.* – Химия силикатов и окислов. Л., Наука, 1974, с.160.
17. *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* – Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, с.213.
18. *Манвелян М.Г., Оганесян Э.Б., Оганесян К.Б., Гаспарян М.С.* – Арм. хим. ж., 1973, т.26, №5, с.377.
19. *Rasmussen K.* – Potash in geldpacs Potassium in Soil-Berne, 1972 , p.52.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.1.4

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОСИЛИКАТА ЦИНКА И ДИСИЛИКАТА БАРИЯ

Дж. П. ЕГИАЗАРЯН, Г. Т. МИРЗОЯН,
А. П. ГЮНАШЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1995

Методом соосаждения получены силикатные люминофоры марок К-35 Zn_2SiO_4·Mn и Л-33 $BaSi_2O_5$·Pl, используя при этом щелочно-кремнеземистый раствор с различным кремневым модулем и растворы хлоридов цинка и бария с одновременной активацией марганцем и свинцом.

Показано, что синтезированные люминофоры по своим функциональным качествам не уступают серийно выпускаемым люминофорам, полученным на основе смесей окислов металлов и двуокиси кремня.

Рис.3, табл.2, библ. ссылок 8

Достоинством люминофоров на силикатной основе является сравнительно высокая химическая стойкость, стабильность при действии электронного пучка, отсутствие окраски и способность к образованию широких областей твердых растворов между собой [1]. Люминисцирующие силикаты традиционно получают в результате твердофазных реакций, используя при этом различные окислы, карбонаты и активаторы [1-4].

Получение силикатных люминофоров известным методом затруднено из-за необходимости высокой температуры синтеза, длительного времени обжига, необходимого для завершения

твердофазных реакций синтеза, а также неравномерное распределение окислов или карбонатов и активатора по всей массе.

Цель настоящей работы заключается в получении силикатных люминофоров методов соосаждения из водных растворов, используя при этом щелочно-силикатные растворы с различным кремневым модулем (SiO_2:Na_2O), хлориды цинка и бария в присутствии соответствующих активаторов. При этом метод получения люминофоров предельно прост и процесс формирования структуры люминофоров протекает при более низких температурах [5].

Из силикатов в производстве люминофоров наибольшее значение имеет ортосиликат цинка, активированный марганцем, используемый, главный образом, в качестве основы некоторых катодолюминофоров (при активации марганцем). Яркость люминесценции зависит от концентрации Mn^{2+} и достигает максимума при его содержании 1% по массе.

Экспериментальная часть

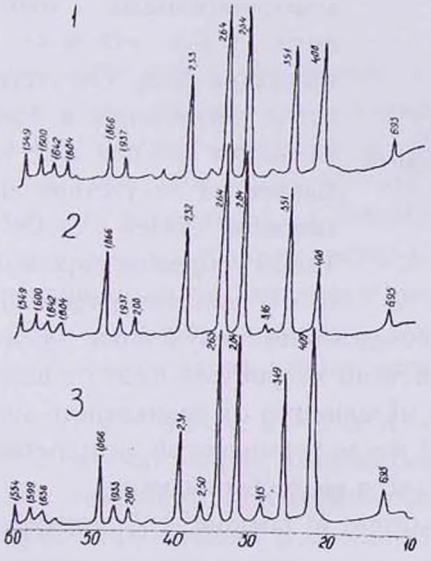


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов прокаливания гидратированных силикатов цинка: 1 – $ZnO:SiO_2$=2:1; 2 – $ZnO:SiO_2$=1:1; 3 – $ZnO:SiO_2$=1:2.

Для получения люминофоров ортосиликата цинка, активированного марганцем, и дисиликата бария, активированного свинцом, изучено взаимодействие щелочно-кремнеземистого раствора различным кремневым модулем с хлористым цинком и хлористым барием.

Исходными материалами служили: щелочно-кремнеземистый раствор с кремневым модулем 0,5÷2, изготовленный растворением кремневой кислоты марки "ч.д.а." в двухнормальном растворе гидроокиси натрия, хлориды цинка и бария марки "х.ч.", а в качестве

активатора использованы растворы хлористого марганца (Mn^{2+}) и азотнокислого свинца.

Рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами проведена идентификация полученных после термической обработки при 1000°С осадков. Из рис.1 видно, что дифрактограммы всех фаз соответствуют ортосиликату цинка, рассчитанные параметры гексагональной элементарной ячейки соответствуют виллемиту, для которого а = 9,34 Å, в = 13,95 Å.

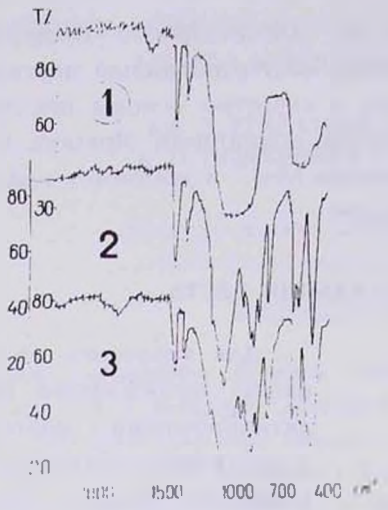


Рис.2. ИК спектры продуктов прокаливания гидратированных силикатов цинка: 1 – $ZnO:SiO_2$=2:1; 2 – $ZnO:SiO_2$=1:1; 3 – $ZnO:SiO_2$=1:2.

ИК спектроскопическим исследованием (рис.2) показано, что на наличие мономерного аниона $(SiO_4)^{4-}$ указывают полосы поглощения в области частот 800-1000 $см^{-1}$, которые приписаны асимметричным валентным колебаниям ν_{as} (–O–Si–O–), полоса с частотой 520 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям углов –O–Si–O– в тетраэдре SiO_4. Отсутствие полос поглощения в области частот 550-800 $см^{-1}$ указывает на отсутствие мостиковых связей –Si–O–Si–. Таким образом, проведенные рентгенографические и ИК спектроскопические исследования полученных осадков показывают, что при взаимодействии хлористого цинка с щелочно-кремнеземистым раствором независимо от силикатного модуля (в данном случае от 0,5 до 2) после термической дегидратации при 1000°С цинк находится только в виде ортосиликата.

Полученные данные находятся в полном соответствии с результатами работ [6].

Люминофор К-35 на основе ортосиликата цинка, активированного марганцем, люминесцирует зеленым светом под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения или

электронного пучка, имеет максимум на кривой спектрального распределения при 525∓5ммк (рис.3).

Дисиликат бария, активизированный свинцом, получен взаимодействием щелочно-силикатного раствора с кремневым модулем, равным двум с хлористым барием и с одновременной активацией свинцом. Синтез завершается прокаливанием при 1000-1100°С в открытых кварцевых стаканах. Содержание свинца составляет 0,005 *моля* на 1 *моль* основания.

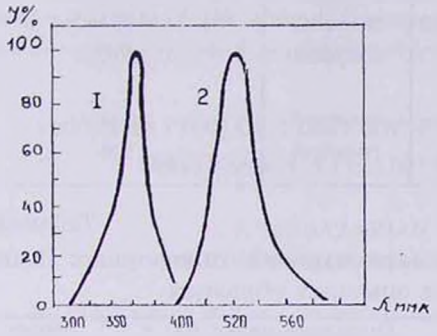


Рис.3. Распределение относительной спектральной плотности потока излучения люминофоров: 1 – Л-33; 2 – К-35.

Рентгенографическое исследование полученного после прокаливания осадка показало, что синтезированный силикат бария имеет структуру санборнита $BaSi_2O_5$ [7]. Этот вывод согласуется и с характером ИК спектров соединения: на полимерное строение силикатного аниона $Si_2O_5^{2-}$ в структуре данного соединения указывает наличие не менее пяти полос поглощения в области 600-800 $см^{-1}$, которые характерны только для силикатов, содержащих мостиковые связи ν_s(–Si–O–Si–) при 610, 640, 680, 710, 790 $см^{-1}$. Полосы поглощения при 800, 929, 950 $см^{-1}$ соответствуют асимметричным валентным колебаниям ν_{as}(–O–Si–O–), а при 550 и 460 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям $\sigma(SiO_3)$, что указывает на сложную, вероятно, слоистую структуру дисиликата бария [8].

Рассчитанные параметры близки к параметрам орторомбической элементарной ячейки дисиликата бария (санборнита), для которого а = 4,63 Å, в = 7,68 Å, е = 13,53 Å.

Дисиликат бария, активированный свинцом (люминофор Л-33), имеющий ультрафиолетовую люминесценцию, находит широкое применение в люминесцентных лампах низкого давления, максимум на кривой спектрального распределения соответствует 254 *ммк* (рис.3).

Измерения световых и электрических параметров экспериментальных образцов люминофоров марки К-35 и Л-33 в лампах

мощностью 15 *Вт*, а также яркости их свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом, проводимые измерительной лабораторией НПО "Луйс", представлены в табл.1,2 .

Таблица 1

Параметры относительной яркости свечения люминофоров в зависимости от способа получения

Люминофор, марка	Способ получения	Цвет свечения	Относительная яркость свечения, %
Типовые образцы:			
Zn_2SiO_4:Mn К-35	Твердофазный	зеленый	100
$BaSi_2O_5$:Pl Л-33	– " –	голубой	102
Опытные образцы:			
Zn_2SiO_4:Mn К-35	Соосаждение	зеленый	104
$BaSi_2O_5$:Pl Л-33	– " –	голубой	106

Таблица 2

Световые и электрические параметры люминофорных ламп, изготовленных на опытных образцах

№ ламп	Проверка после 0,25 *ч*				Проверка после 100 *ч*				Марка люминофора
	Напряжение, *В*	Ток, *А*	Световой поток, *Лм/Вт*	Мощность, *Вт*	Напряжение, *В*	Ток, *А*	Световой поток, *Лм/Вт*	Мощность, *Вт*	
1	56	0,30	161	13,5	56	0,30	130	14	Л-33 (ЛУФ-15)
2	55	0,31	161	13,5	60	0,30	138	14	
3	56	0,30	169	14,0	60	0,30	123	14,5	
4	56	0,30	169	14,0	60	0,30	123	14,5	
5	58	0,30	154	13,5	58	0,30	130	14,0	
Ср.зн.	56,2	0,30	164	13,7	58,8	0,30	127	14,1	
1	58	0,30	572	14	60	0,20	466	14	К-35 (ЛЗ-15)
2	54	0,30	572	14	54	0,31	413	13	
3	54	0,31	572	13,5	58	0,30	424	14	
4	57	0,30	551	14	57	0,30	414	13,5	
5	57	0,30	572	14	58	0,30	431	14	
6	58	0,30	572	14	60	0,29	432	13,7	
Ср.зн.	56,3	0,30	566	13,9	58	0,30	432	13,7	

Результаты предварительных испытаний дают основания заключить, что люминофоры марки К-35 и Л-33 по своим функциональным качествам не уступают серийно выпускаемым люминофорам.

ԼՅՈՒՄԻՆԱՖՈՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՑԻՆԿԻ ՕՐԹՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ԴԻՍԻԼԻԿԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ջ. Պ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,
Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Տարբեր սիլիկատային մոդուլով հիմնասիլիկատային լուծույթների, ցինկի, բարիումի, ինչպես նաև մանգանի և կապարի քլորիդների լուծույթների փոխազդեցության և համատեղ նստեցման եղանակով ստացվել են K-35 և Ա-33 մակնիշների լյումինոֆորներ:

Յույց է տրված, որ սինթեզված Zn_2SiO_4·Mn և $BaSi_2O_5$·Pl իրենց ֆունկցիոնալ հատկություններով չեն զիջում համապատասխան տարրերի, օքսիդների հիման վրա ստացված սերիական լյումինոֆորներին:

PREPARATION OF LUMINOPHORES ON THE BASIS OF ZINC ORTHOSILICATE AND BARIUM DISILICATE

D. P. EGUIAZARIAN, G. T. MIRZOYAN,
A. P. GUNASHIAN and S. S. KARAKHANIAN

By precipitating method the silicate luminophores of the hollowing marks K-35 Zn_2SiO_4·Mn and Ʌ-33 $BaSi_2O_5$·Pl. Pl have been obtained using alkaline-silica solutions of different modules of silicon and the silutions of zinc and barium chlorides activating with manganese and lead.

It has been shown that the functional properties of the obtained luminophores do not concede of such the commercially available luminophores on the basis of metal oxides and silica.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Казанкин О.Н., Маковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петрошина Л.Н.* — Неорганические люминофоры, Л., Химия, 1975.
2. *Колпакова А.А., Марковский Л.Я.* — Химия и технология люминофоров, Л., Химия, 1964, вып.543, с.102.
3. *Бундель А.А., Пантелеева Е.П.* — Сборник трудов ГИПХ, Л., Госхимиздат, 1960, вып.43, с.11.
4. *Христов Ц.И., Попович Н.П., Галактионов С.С., Сощин Н.П.* — Неорг. материалы, 1966, т.32, №1, с.98.
5. Авт. свид. 15774622 (1990), СССР/*Караханян С.С., Саямян Э.А., Егиазарян Дж.П., Мирзоян Г.Т., Гюнашян А.П., Каралетян Т.И., Манширов О.Я., Мхитарян В.Б.* — Бюлл. изобр., 1990, №24.
6. *Осико В.В.* — ЖНХ, 1960, вып.2, с.297 .
7. *Михеев В.И.* — Рентгенометрический определитель минералов, М., Госхимиздат, 1957.
8. *Лазарев А.Н.* — Колебательные спектры и строение силикатов, М., Наука, 1968.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

UPDATED SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM IN WASTE WATER WITH O-METHYLBENZENEDIAZOAMINOBENZENE-P-AZOBENZENE

HONG-WEN GAO and FENG ZOU

Huaibei Environmental Monitoring Centre, Huaobei, Anhui Province, 235000, P. R. China

Huaibei Beer-manufacturing Plant, Huaibei, 235000, P. R. China

ABSTARCT. Cadmium in waste water has been determined using the reaction of Cd (II) and a ligand, o-methylbenzenediazoaminobenzene-p-azobenzene (OMDA). This reaction is sensitive in the presence of a nonionic surfactant such as Triton x-100, which enhances the solubility of OMDA and its Cd chelate at pH 12. The extraction used here is effective for separating other metal ions thus increasing the selectivity of the method. The single wavelength spectrophotometry has been proved to satisfy the determination of trace amounts of cadmium from the β-correction principle, eliminating the interference of the excess of OMDA coloring the solution. Using this principle, the characteristic parameters of the formed chelate can be determined quite accurately. Results obtained have shown that Beer's law is obeyed over 0-0.80 *mg/L* Cd concentration range with the detection limit of 0.01 *mg/L*. The analysis in waste waters has shown that the recovery of cadmium between 90.3 and 104% with the relative standard deviation of less than 3.7% takes place.

INTRODUCTION

Cadmium (Cd) is a toxic element. It often can be found in waste waters of chemical, electroplating and other plants. Its present spectrophotometric methods of determination involve cadion 2B [1], PAN [2], cadion [3], PAR [4] etc. The ligand o-methylbenzenediazoaminobenzene-p-azobenzene (OMDA) has been synthesized recently and utilised for the determination of traces of cadmium in waste waters. A nonionic surfactant, Triron x-100, was found to dissolve OMDA

and its Cd chelate in aqueous solution and to increase the sensitivity. The extraction with diantipyrylmethane in chloroform in the presence of thiourea can separate other metals thus increasing the selectivity of the method. The β-correction principle [5-8] is the first to eliminate completely the interference of the excess of OMDA from its Cd coloured solution to give the real absorbance of the fromed chelate. It has the principle different from other dual wavelength methods [9-12]. Using this principle the characteristic parameters of the chelate for example, the complexation ratio (γ), true molar absorbance (ε_t) and instability constant (pK) can be determined accurately. Basing on this correction principle, we propose to use the single wavelength spectrophotometry with its more simple procedure than the β-correction dual-wavelength method suggests, for the determination of trace amounts of cadmium, due to the insignificant effect of the excess of OMDA on the absorbance of the formed chelate. The results obtained show that Beer's law is obeyed over the range 0-0.40 *mg/L* Cd at 500 *nm*, γ=3, $\varepsilon_t=9.74\cdot10^4$ $L\cdot mol^{-3}cm^{-3}$ and pK=14.192. The recovery of mercury in waste water is between 90.3 and 104% with relative standard deviation less than 3.7% takes place.

EXPERIMENTAL

Apparatus and Reagents

Visible spectra were recorded with a Model 722 spectrophotometer (Shanghai Third Analytical Instruments, China) in a 1 *cm* cell.

Preparation of solutions: standard cadmium (II) solution, 1.00 *mg/L*; the buffer solution, pH 12, of sodium tetraborate and sodium hydroxide, by dissolving 50 *g* of sodium tetraborate in 300 *ml* of water, then adjusting pH 12 with solid sodium hydroxide. Triton x-100 solution, 2%. OMDA solution, 2.00 *mmol/L* solution in ethyl alcohol. Diantipyrylmethane solution, 10%; hydrogen peroxide; ascorbic acid solution, 1%; thiourea solution, 5%; ammonia solution, 1%; sodium potassium tartrate solution, 10%; potassium fluoride solution, 1 *mol/L*.

Procedure

Dissolve 0.10 *g* of the metal sample in the mixed solution of 5 *ml* of 6 *mol/L* hydrochloric acid and add a small amount of hydrogen peroxide for complete dissolving. Transfer this solution into a separating funnel, add 2 *ml* of ascorbic acid solution, 5 *ml* of thiourea solution, 24 *ml* of 6 *mol/L* hydrochloric acid and 10 *ml* of ethyl alcohol. Dilute it with hydrochloric acid and 10 *ml* of ethyl alcohol. Dilute it until total volume 120 *ml*. The followed extraction should be

carried out. Some metals are separated with two 15 *ml* portions of diantipyrylmethane solution. After removal of the aqueous layer, cadmium ions are stripped with two 10 *ml* portions of ammonia solution. The final aqueous solution is evaporated to dryness. Then dissolve the surplus with 0.1 *mol/L* hydrochloric acid and dilute until 50 *ml* with distilled water. A known volume of the above solution, containing less than 10.0 of cadmium, is placed into a 25 *ml* volumetrick flask. Then add 5 *ml* of ascorbic acid solution, 2 *ml* of sodium potassium tartrate solution, 1 ml of potassium fluoride solution, 1 *ml* of Triton x-100 solution, 2 *ml* of the buffer solution and 0.50 *ml* of OMDA solution. Dilute with distilled water until mark and mix well. After 5 *min* measure the absorbance at 410 and 500 *nm*, respectively, against the reagent blank and calculate value using the equation given below.

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption Spectra

Figure 1 shows the absorption spectra of OMDA with its Cd coloured solution. From curve 3, two wavelength should be selected in such way that the difference in absorbance would be maximal: 500 and 410 *nm*, to give the maximal sensitivity. At 500 *nm*, the real absorbance (A_c) of the formed chelate can be expressed by equation [5]

$$A_c = (\Delta A - \beta \Delta A') / (1 - \alpha\beta) \qquad (1)$$

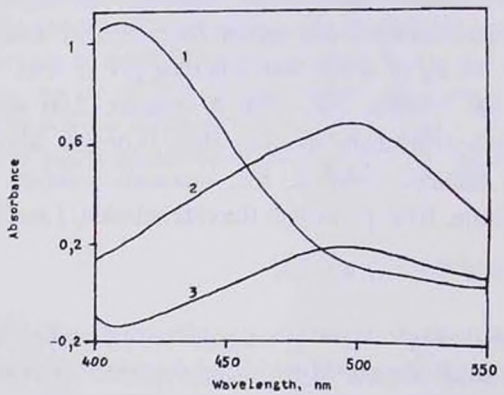


Figure 1. Absorption spectra of OMDA and its Cd coloured solution at pH 12 in the presence of Triton x-100: 1 – 0.04 *mmol/L* OMDA against water; 2 – 0.01 *mmol/L* OMDA+100 *mg/L* Cd against water; 3 – 0.20 *mg/L* Cd+0.040 *mmol/L* OMDA against the reagent blank.

where α and β are the correction coefficients, expressed, respectively, by $\alpha = A'_\alpha / A_\alpha$ and $\beta = A_o / A'_o$. $\Delta A, \Delta A'$, A_α, A'_α, A_o and A'_o are all shown in Figure 1. One can understand easily their meanings from the relative curve. Calculations have shown that α=0.73 and β=0.086. From equation (1) $A_c = 1.07(\Delta A - 0.086\Delta A')$ was found.

Effect of OMDA and Determination of Complexation Ratio

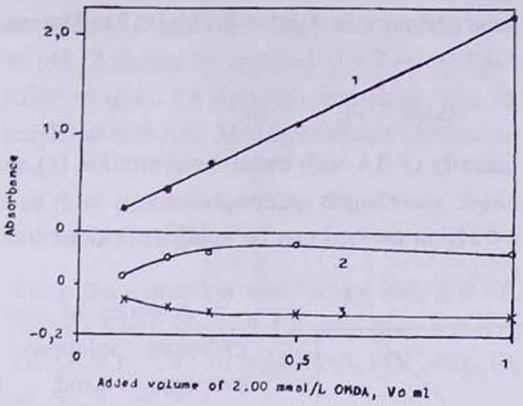


Figure 2. Effect of OMDA on absorbance of the reagent blank and its Cd coloured solution at pH 12: 1 – the reagent blank at 410 *nm* against water; 2 – 0.20 *mg/L* Cd chelate at 500 *nm* against the reagent blank; 3 – the same as the 2 but at 410 *nm*.

Figure 2 shows the effect of the volume (V_o) of OMDA solution added on the absorbance of the reagent blank against water and that of the coloured solution. From curve 2 it is difficult to calculate accurately the complexation ratio (γ) by the usual Molar Ratio method [14] because the inflexion point is not easy to be found. From the following equation we can calculate the effective percentage (η) of OMDA and γ of OMDA to Cd [5]

$$\eta = (-\Delta A' + \alpha\Delta A) / [A'_o(1 - \alpha\beta)] \cdot 100\% \qquad (2)$$

and

$$\gamma = 0.01\eta M_1 V_o / M_2 \qquad (3)$$

where M_1 is the molarity in *mmol/L* OMDA in its solution, M_2 the molar number in of Cd added, and V_o is the volume of OMDA solution added in *ml*. Here, M_1=2.00 *mmol/L*, M_2=0.046 *μmol Hg*, both η and γ at any V_o can be calculated and γ curve is given in Figure 3. We have found that γ remains constant being equal to 3 at $V_o \geq$ 0.2 *ml*. Therefore the formed chelate may be expressed by formula Cd $(OMDA)_3$. From A_c at V_o=0.50 *ml*, the true molar absorbance ε_t of chelate Cd $(OMDA)_3$ can be found to be equal to $9.74 \cdot 10^4$ $L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$ at 500 *nm*.

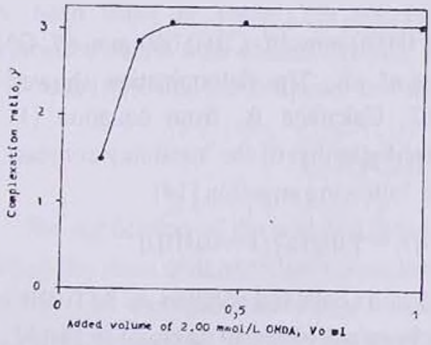


Figure 3. Curve of γ against V_o.

Calibration Curve

From curves 2 and 3 in Figure 2, at V_o=0.50 *ml*, the corrected absorbance is $\beta\Delta A'$=0.012 and the correction absorbance is $A_\beta=\Delta A-\beta\Delta A'$=0.174. The current view point [13] indicates, if

$$-\beta\Delta A' < A_\beta \qquad (4)$$

the excess ligand affects the linearity of ΔA with metal concentration (x) and its determination. Therefore the single wavelength spectrophotometry with its more simple operation than the β-correction method can be applied for determination of the traces of cadmium.

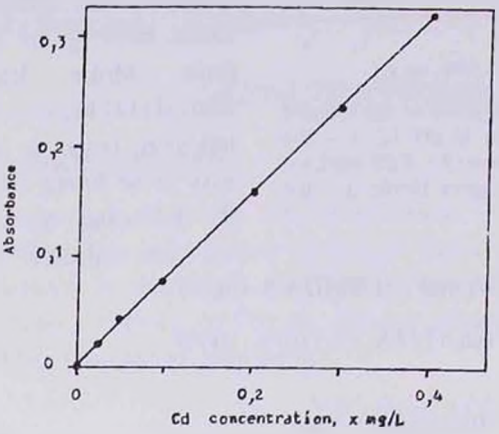


Figure 4. Standard curve at 500 *nm* for the determination of cadmium using the reaction of Cd and OMDA and Triton x-100 at pH 12.

A series of standard cadmium solutions was prepared and their absorbance were measured. Curve ΔA against x at 500 *nm* is given in Figure 4. The linearity of ΔA with x is good because the relative coefficient, r=0.9997. It shows that the accuracy by the ordinary spectrophotometry is suitable for the determination of traces of cadmium.

Determination of pK

The coloured solution containing 0.020 *mmol/L* Cd+0.060 *mmol/L* OMDA has been used for the determination of pK. The determination showed that ΔA=0.519, ΔA'=-0.672 and A_o=1.67. Calculate A_c from equation (1) and η=63% from equation (2). The negative logarithm of the instability constant, pK, of the chelate may be expressed by the following equation [14]

$$pK = \log[\eta/(100-\eta)] - \gamma\log[a\gamma(1-0.01\eta)] \qquad (5)$$

where a is the molarity in *mol/L* of Cd in its coloured solution, to be 0.010 *mol/L* here. From the above equation pK has been calculated to be equal to 14.192.

Effect of Changing Other Conditions

The reaction between Cd and OMDA can proceed readily and sensitively at pH between 11.5 and 12.5 which was proved by the experimental results. In this work, pH 12 should be selected. 0.5-3 *ml* of Triton x-100 solution was found to be added to reach the maximal sensitivity. The formation of Cd-OMDA chelate is completed in 5 *min*. Measurement of absorbance may be therefore carried out in 5 *min*.

Effect of Other Ions

Once the extraction was carried out, non of the following ions affects the determination of 0.20 *mg/L* Cd (less than 10% error): 100 *mg/L* Na, K, Be, Ca, As, Ti, Al, SO^{2+}, Cl^-; 10 *mg/L* LAS, PO^{3+}, Mg, Fe, Sn, Mn, Co, Ni, Zn, Pb, Cu; 1 *mg/L Hg*, S^-, SCN^-.

Precision of the Method

The determinations of a standard solutions containing 0.10 *mg/L* Cd were carried out. The relative standard deviation (RSD) was equal to 3.3%. The single wavelength spectrophotometry method has, therefore, the good precision.

We use 0.010 of an absorbance to calculate the detection limit of cadmium to be 0.25 μg per 25 *ml* of the coloured solution. Its corresponding concentration is 0.01 *mg/L*. Therefore, the concentration in waste water less than 0.003 *mg/l* Cd may be determined accurately.

Samples Analysed

As a test of the method, cadmium in some waste waters from chemical plant (1), laboratory (2) and metallurgical plant (3) has been determined. The results have been listed in Table. We see that they are approximate to that by spectrophotometry with cadion 2B [1]. The recovery of cadmium is between 90.3% and 104% and the RSDs are less than 3.7%.

CONCLUSION

The application of the updated β-correction spectrophotometric theory can result in the more understandable complexation ratio than that by the other usual methods, for example the Molar Ratio [15], Continuous Variation [16], Equilibrium Movement [17], Slope Ratio [18], etc. The reaction of Cd (II) and OMDA in the presence of Triton x-100 at pH 12 has been suggested for the

(1): R^2MgX, NH_4Cl-H_2O (3): 9-BBN-THF

determination of the trace amounts of cadmium in waste waters because of insignificant interference of the excess of OMDA on the working curve.

Table

Determination of cadmium in waste waters cadmium, *mg/L*

Sample [1]	with cadion 2B	Added	Found*	RSD, %	Recovery, %
1	0.102	0	0.107	2.5	
		0.10	0.211		104
2	0.055	0	0.052	3.7	
		0.05	0.099		94.0
3	0.532	0	0.518	1.3	
		0.30	0.789		90.3

* – average from six determinations.

Օ-ՄԵԹԻԼԲԵՆԶՈԼԴԻԱԶՈԱՄԻՆՈԲԵՆԶՈԼ-Պ-ԱԶՈԲԵՆԶՈԼԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ԿԵՂՏԱՋՐԵՐՈՒՄ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ԲԱՐԵԼԱՎԱԾ ԵՂԱՆԱԿ

ԽՈՆԳ-ՎԵՆ ԳԱՈ և ՖԵՆԳ ՋՈՈՒ

Կադմիումը կեղտաջրերում որոշվել է օ-մեթիլբենզոլազոամինոբենզոլ-պ-ազոբենզոլ (ՕՄԴԱ) լիգանդի և Cd(II)-ի ռեակցիայի օգնությամբ: Այդ ռեակցիան զգայուն է այնպիսի ՄԱՆ-երի նկատմամբ, ինչպիսին Տրիտոն x-100-ն է, որը pH=12 դեպքում լավեցնում է ՕՄԴԱ-ի և նրա կադմիումական քելատի լուծելիությունը: Այստեղ կիրառվող էքստրակցիան էֆեկտիվ է այլ մետաղների իոններից ազատվելու համար: Այդ ձևով բարձրանում է եղանակի ընտրողականությունը: Կիրառվող սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակը թույլ է տալիս որոշել կադմիումի հետքային քանակությունները: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ Cd 0-0,30 մգ/լ կոնցենտրացիաների դեպքում Բերի օրենքը պահպանվում է: Կեղտաջրերի անալիզը խոսում է կադմիումի 90-104 0/0-ը կապվելու մասին: Սխալի տոկոսը 3,7%-ից փոքր է:

УЛУЧШЕННЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ О-МЕТИЛБЕНЗОЛДИАЗОАМИНОБЕНЗОЛ-П-АЗОБЕНЗОЛА

ХОНГ-ВЭН ГАО и ФЭНГ ЗОУ

Кадмий в сточных водах определяли с помощью реакции Cd(II) с лигандом о-метилбензолдиазоаминобензол-п-азобензолом (ОМДА). Эта реакция чувствительна к неионным ПАВам, таким, как Тритон х-100, улучшающим

растворимость ОМДА и его кадмиевого хелата при pH12. Применяемая здесь экстракция эффективна для отделения от других ионов металлов. Таким оразом она повышает селективность метода. Применяемый спектрофотометрический метод позволяет определять следовые количества кадмия. Полученные результаты указывают на то, что закон Бэра соблюдается в интервале концентраций СД 0-0,80 *мг/л*. Анализ сточных вод указывает на 90,3-104% связывание кадмия. Погрешность составляет менее 3,7%.

REFERENCES

1. *Wang Y.F., Xu Z.J.* W. Wang-Huanjing Huaxue, 1987, №3, p.27.
2. *Shibata S.* Microchim Acta, 1972, p.721.
3. *Watanabe H., Ohmori H.* Talanta, 1979, v.26, p.959.
4. *Monova D. et al.* Anal. Chim. Acta, 1981, v.123, p.289.
5. *Gao H.W.* Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1995, v.114, p.61.
6. *Gao H.W.* Anal. Proc., 1995, v.32, p.17.
7. *Gao H.W.* Can. J. Appl. Spectrosc., 1994, v.39, p.132.
8. *Gao H.W.* Chem. Anal. (Warsaw), 1994, v.39, p.699.
9. *Valencia M.C. et al.* Analyst, 1993, v.118, p.1333.
10. *Gao H.W.* in: Proceedings of Fourth Asian Chemical Congress, Ed. by Chin. Chem. Soc., 1991, Beijing, p.372.
11. *Vetuschi C. et al.* Anal. Lett., 1989, v.22, p.1685.
12. *Gao H.W.* Huaijing Kexue, 1993, №2, p.82.
13. *Gao H.W.* Anal. Proc., 1995, v.32, №4.
14. *Gao H.W.* Anal. Proc., in press.
15. *Kamra L.C. et al.* Anal. Chim. Acta, 1975, v.78, p.423.
16. *Likussar W.* Anal. Chem., 1973, v.45, p.1926.
17. *Beut H.E. et al.* J. Amer. Chem. Soc., 1941, v.64, p.568.
18. *Tamhina B. et al.* Anal. Chim. Acta, 1975, v.76, p.417 .

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ И ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

HYDROBORATIONS: NEW METHOD FOR PREPARATION OF SUBSTITUTED 1- AND 2-NAPHTOLS

B. SERGE KIRKIACHARIAN and PANTELIS G. KOUTRSOURAKIS

Laboratoire de Chimie Therapeutique - Faculte de Pharmacie de PARIS-SUD
5, rue J.B. Clement - 92296 - CHATENAY - MALABRY - Cedex (France)

ABSTRACT. The hydroboration followed by oxidation with chromic acid of 1- and 2-alkyl (or aryl)-3,4-dihydronaphthalenes and 2-alkyl (or aryl)-1,4-dihydronaphthalenes, leads to the corresponding substituted naphtols. The 1- and 3-substituted 2-naphtols are formed in better yields than the 2-substituted 1-naphtols.

INTRODUCTION

The derivatives of 1- and 2-naphtols are interesting compounds in medicinal chemistry due to their antiseptic and antifungic activities (1-4). Furthermore, naphtols are the starting intermediates for preparation of synthetic vitamins K (6-8) and natural substances corresponding to the type of Isoeleutherin (9).

Although there are many available routes for the preparation of phenolic compounds via the already known hydroxylation reactions of organic chemistry, a survey of the literature showed that the regioselective synthesis of naphtols remains still a tedious task which gave rise to the devepement of various procedures. These can be grouped in three categories: aromatization (10-17), C-alkylation (18-26) and total synthesis (27-33).

Examination of the described methods shows their lack in generality and often their low overall yields. In some cases, their application needs not easily available intermediates.

A general synthetic and regioselective method for the synthesis of subtituted naphtols was therefore interesting and led us to the systemetic investigation of the applicability of hydroboration followed by oxidation with chromic acid (34)

to the substituted derivatives of 3,4-dihydronaphthalene and 1,4-dihydronaphthalene.

It is noteworthly that this method was already developed for the preparation of aldehydes and ketones (35,36), chroman-4-ones (37-39), isoflavan-4-ones (40,41), homoisoflavanones (42), susbtituted indan-2-ones (43), chroman-3-ones (44) and 3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-ones (45).

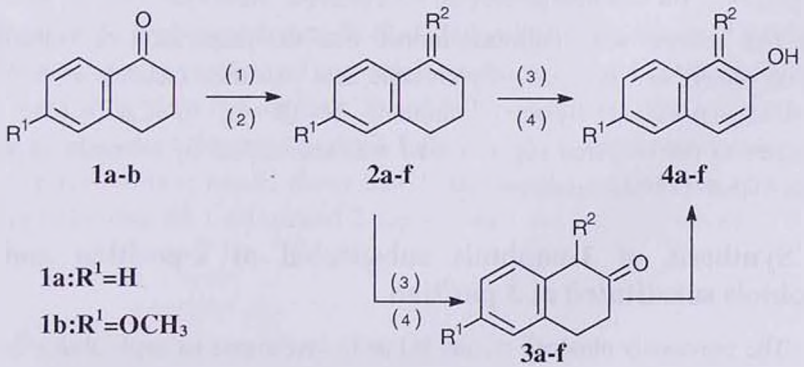
RESULTS

1. Synthesis of 1-alkyl(or aryl)2-naphthols

Previous work related to the preparation of benzo-[b]-cyclan-2-ones from benzo[b]-cyclenes via hydroboration followed by oxidation with chromic acid (44,45), showed that under identical experimental conditions, 1-alkyl(or aryl)3,4-dihydronaphthalene-2(1H)-ones are obtained in lower yields than 1-alkyl(or aryl)-indan-2-ones. Furthermore, thin layer chromatography of the reaction mixtures shows besides the expected ketones, the presence of more polar compounds. The examination of the experimental conditions of the hydroboration followed by chromic acid oxidation, indicates that an excess of the oxidizing reagent is used during the oxidation step of the intermediate organoborane (36). This observation led us to consider that hydroboration followed by chromic oxidation of 1-alkyl or 1-aryl-3,4-dihydronaphthalenes **2a-f**, could lead to more oxidized compounds corresponding to naphtols **4a-f**, instead of the expected 3,4-dihydronaphthalene-2(1H)-ones **3a-f**. We therefore applied this reaction to the known 3,4-dihydronaphthalenes **2a-f** using an excess of chromic acid and a longer oxidation step.

The use of these experimental conditions resulted in the formation of the corresponding 1-alkyl(or aryl)-2-naphtols **4a-f** instead the 3,4-dihydronaphthalene-2(1H)-ones(45) (scheme 1).

Scheme 1



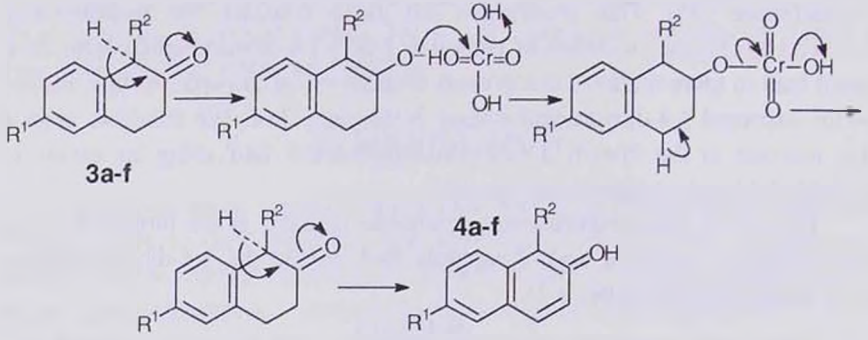
(1): R^2MgX, NH_4Cl-H_2O (3): 9-BBN-THF

(2): H_2SO_4-H_2O, T° (4): H_2CrO_4

Compounds 2, 3, 4	R^1	R^2	Naphtols (Yields %)
a	H	CH_3	**4a** : (63)
b	H	C_2H_5	**4b** : (67)
c	H	C_6H_5	**4c** : (67)
d	CH_3O	CH_3	**4d** : (61)
e	CH_3O	C_6H_5	**4e** : (61)
f	CH_3O	C_6H_4-OCH_3(P)	**4f** : (58)

The mechanism of this reaction can be interpreted according to scheme 2, leading to the initial formation of the 3,4-dihydronaphthalene-2(1H)-ones **3a-f**, followed by their oxidative aromatization to 2-naphtols **4a-f** involving possible enolization step (scheme 2).

Scheme 2



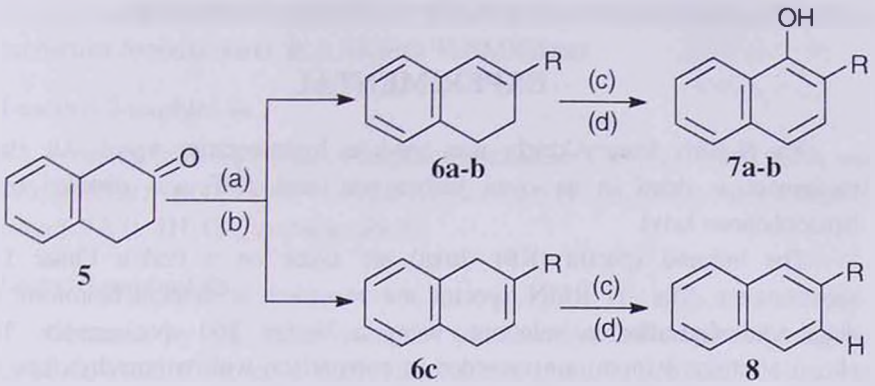
This scheme was confirmed further with the preparation of 1-phenyl-2-naphtol **4c** (R^1=H; R^2=C_6H_5) by chromic acid oxidation (scheme 1) from the previously prepared 1-phenyl-2-tetralone **3c** (R^1=H; R^2=C_6H_5) (45). The structure of the prepared naphtols **4a-f** was established by elemental analysis, infrared and ^1H NMR spectroscopy.

2. Synthesis of 1-naphtols substituted at 2-position and 2-naphtols substituted at 3-position

The previously obtained results led us to investigate its applicability for the preparation of other naphtols: 1-naphtols substituted at 1-position and 2-naphtols

substituted at 3-position. The application of hydroboration followed by oxidation with chromic acid was therefore applied to 2-substituted 3.4-dihydronaphthalenes **6a-b** and 2-phenyl-1.4-dihydronaphthalene **6c** and the expected naphtols **7a-b** and **8** were isolated according to scheme 3.

Scheme 3



(a): RMgX, NH_4Cl-H_2O; (b): H_2SO_4-H_2O; (c): 9-BBN-THF; (d): H_2CrO_4

Compounds	R	Naphtols (yields)
6a	CH_3	**7a** : (38%)
6b	C_6H_5	**7b** : (37%)
6c	C_6H_5	**8** : (70%)

It is noteworthy that the dehydration of the intermediate carbinol formed by the Grignard reaction of 2-tetralone **5** with phenylmagnesium bromide leads to a mixture of two compounds: 2-phenyl-3,4-dihydronaphthalene **6b** ($R=C_6H_5$) and 2-phenyl-1,4-dihydronaphthalene **6c** ($R=C_6H_5$), which were separated by column chromatography over silica gel and which are the starting intermediates used for the preparation of the two naphtols **7b** and **8**. The structure of these naphtols was also established by elemental analysis, infrared and ^1H NMR spectroscopy. The examination of these results shows that 2-substituted 1-naphtols are obtained in lower yields than the 1-substituted 2-naphtols **4a-f** and 3-phenyl-2-naphtol **8**.

CONCLUSION

This study shows that hydroboration followed by chromic acid oxidation constitutes a new general method for the preparation of 1- or 3-substituted 2-naphtols with good yields. In the case of 2-substituted 1-naphtols, although the yields are low, this method offers a new route for the preparation of 2-substituted 1-naphtols which are not easily available via the other known routes.

EXPERIMENTAL

The 9-BBN from Aldrich, was used as hydroborating agent. All glass equipment is dried in an oven before use, and THF was distilled over benzophenone ketyl.

The infrared spactra (KBr disks) are taken on a Perkin Elmer 117 spectrometer. The ^1H RMN spectra are recorded in deuterochloroform or deuterodimethylsulfoxide solutions, using a Varian T60 spectrometer. The chemical shifts ∂ (ppm) are recorded in comparison with tetramethylsilane as internal standard. Melting points are taken on an electrical bloc Maquenne and are not corrected. The elemental analysis data are in agreement with the molecular structures and are not indicated herein.

1-phenyl-2-naphtol 4c (Method A)

Typical procedure

To a nitrogen flushed round-bottom flask, fitted with a magnetic stirring bar and a reflux condenser, topped with a connecting tube leading to a mercury bubbler, a 0.5 molar 9-BBN solution in dry THF (10 *mmoles*, 20 *mL*) is added dropwise with a syringe via a septum inlet to a cooled solution (0-5°C) of 1-phenyl 3,4-dihydronaphthalene (1.6 *g*, 7.9 *mmoles*) dissolved in dry THF (50 mL, distilled from benzophenone ketyl). The reaction is left to come to r.t., while stirring is continued overnight. The next day the THF is evaporated and Et_2O (100 *mL*) added. The mixture is then oxidized. The chromic acid solution prepared from sodium dichromate dihydrate (1.2 *g*, 4 *mmoles*) and 96% sulfuric acid (1 *mL*, 1.835 *g*, 18.7 *mmoles*) diluted with water (6 *mL*), is added to the stirred etheral solution over a period of 15 minutes. After heating under reflux for 4 hours (reaction monitored by TLC), the ether layer is separated and the aqueous layer extracted with Et_2O (3×50 *mL*). The mixed organic extracts are then washed with sat. aq. NaCl to neutrality and dried (Na_2SO_4). After filtration, the solvent is removed and the residue is purified by column chromatography

over silica gel (solvent dichloromethane-ethanol 97-3). The fraction corresponding to the expected product is eveporated and the residue is recristallized from ethanol-water mixture. Isolated quanity: 1.15 *g* (67%). $C_{16}H_{12}O$, m.p.: 85, IR(KBr): 3500, 1600; ^1H NMR ($CDCl_3$/TMS): 7.2-7.8 (m, 11H, arom.), 8.3 (s, 1H, OH, exchangeable).

The other naphtols **4a, 4b, 4d, 4e, 4f, 7a, 7b** and **8** are prepared according to this same procedure (method A), from the corresponding dihydronaphthalenes (molecular formula, yield, m.p., IR and ^1H NMR data).

1-methyl-2-naphtol 4a

Prepared from 1-methyl 3,4-dihydronaphthalene. $C_{11}H_{10}O$, Yield: 63%, mp: 110; IR (KBr): 3400, 2900, ^1H NMR ($CDCl_3$): 2.6 (s, 3H, CH_3), 7.0-7.5 (m, 6H, arom.), 7.8 (s, 1H, OH, exchangeable).

1-ethyl-2-naphtol 4b

Obtained by the same reaction with 1-ethyl 3,4-dihydronaphthalene. $C_{12}H_{12}O$, Yield: 67%; mp: 105, IR (KBr): 3500, 1600, ^1H NMR ($CDCl_3$): 1.1 (t, 3H, CH_2-CH_3), 3.0 (q, 2H, CH_2-CH_3), 7.0-7.8 (m, 8H, arom.); 8.0 (s, 1H, OH, exchangeable).

1-methyl-6-methoxy-2-naphtol 4d

Prepared from 1-methyl 6-methoxy 3,4-dihydronaphthalene. Yield: 61%; mp: 154, $C_{12}H_{12}O_2$, IR (KBr): 3400, 2950; ^1H NMR ($DMSOD_6$): 2.75 (s, 3H, CH_3); 7.0-7.8 (m, 5H, arom.); 8.1 (s, 1H, OH, echangeable).

1-phenyl-6-methoxy-2-naphtol 4e

Prepared from 1-phenyl 6-methoxy 3,4-dihydronaphthalene. Yield: 61%, mp: 162; $C_{12}H_{12}O_2$, IR (KBr): 3400, 1600, ^1H NMR ($DMSOd_6$): 3.8 (s, 3H, OCH_3), 6.8-8.0: (m, 10H, arom.), 8.2 (s, 1H, OH, exchangeable).

1-(4-methoxyphenyl)-6-methoxy-2-naphtol 4f

This compound is prepared from 1-(4-methoxyphenyl) 6-methoxy 3,4-dihydronaphthalene. $C_{18}H_{16}O_3$, Yield: 58%, mp: 223, IR (KBr): 3400, 1600; ^1H NMR ($DMSOd_6$): 3.8 (s, 6H ($OCH_3)_2$); 6.8-8.0: (m, 9H, arom.); 8.1 (s, 1H, OH, exhangeable).

1-phenyl-2-naphtol 4 c (Method B)

To a 100 *mL* round-bottom flask, fitted with a magnetic stirring bar and a reflux condenser, 1-phenyl-3,4-dihydronaphthalene-2-one (670 *mg*, 3.3 *mmoles*) is dissolved in Et_2O (40 *mL*). The solution is then oxidized with a chromic acid

solution prepared from sodium dichromate dihydrate (894 *mg*, 2.98 *mmol*) and 96% sulfuric acid (0.7 *mL*, 1.28 *g*, 13 *mmoles*) diluted with water (4 *mL*). The mixture is heated under reflux during 4 hours. After cooling, water (20 *mL*) is added and the two phases are separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (3×30 *mL*). The mixed organic extracts are then washed with sat. aq. NaCl to neutrality and dried (Na_2SO_4). After filtration, the solvent is removed and the residue is purified by column chromatography over silica gel (solvent dichloromethane-ethanol 97-3). The fraction corresponding to the expected product **4c** is eveporated and the residue is recristallized from ethanol-water mixture. Isolated quantity 404 *mg* (61%) mp: 84. The mixed mp with the derivative **4c** prepared by method A is 84. The IR and ^1H NMR spectra of the two compounds are identical and superimposable.

2-methyl-1-naphtol 7a (Method A)

To 650 *mg* (4.5 *mmol*) of 2-methyl-3,4-dihydronaphthalene dissolved in anhydrous NHF (10 *mL*), a solution of 0.5 molar 9-BBN (5 *mmoles*) in THF (10 *mL*) is added and the reaction performed according to method A. The solution is then oxidized with a chromic acid solution prepared from sodium dichromate dihydtrate (4 *g*, 13.5 *mmoles*) and 96% sulfuric acid (3 *mL*, 5.5 *g*, 54 *mmoles*) diluted with water (17 *ml*). The product is isolated by column chromatography over silica gel (solvent dichloromethane-ethanol 97-3). The fraction corresponding to the expected product **4c** is eveporated and the residue is recristallized from petroleum ether. $C_{11}H_{10}O$, yield: 275 *mg* (38%), m.p.: 64, IR (KBr): 3400, 1600; ^1H NMR ($CDCl_3$/TMS): 2.65 (s, 3H, CH_3); 7.0-7.6 (m, 6H, arom.); 8.1 (s, 1H, OH, exchangeable).

2-phenyl-1-naphtol 7b et 3-phenyl-2-naphtol 8

These derivatives are prepared from from 2-phenyl 3,4-dihydronaphthalene **(6b)** and 2-phenyl 3,4-dihydronaphthalene **(6c).** In a three-necked round-bottom blask provided by a $CaCl_2$ drying tibe, a reflux condenser and N_2 bubbler, are introduced magnisium turnings (500 *mg*, 21 *mmol*), anhydrous THF (20 *mL*), and a iodine crystal. The reaction mixture is refluxed under N_2 (1 *hour*). After cooling, 2-tetralone (1.46 *g*, 10 *mmol*) dissolved in dry THF (30 *mL*) is added dropwise and the mixture refluxed (4 *hours*). After cooling hydrolysis is performed with a saturated ammonium chloride solution. The two phases are separated and the aqueous phase is extracted with Et_2O (3×50 *mL*). The mixed organic phase is washed with a saturated sodium chloride solution, dryed over anhydrous sodium sulfate. After filtration, the solvent is evaporated and to the residue a solution of 20% H_2SO_4 v/v (50 *mL*) is added and refluxed (1 *hour*). After cooling, Et_2O

(50 *mL*) is added and the two phases are separated. The aqueous phase is extracted with Et_2O (3×50 *mL*). The mixed organic phase is washed with a saturated sodium chloride solution, dried over anhydrous sodium sulfate, filtred and evaporated on a rotating eveporator. The residue is separated on column chromatography over silica gel (solvent dichloromethane). The fraction corresponding to the same product are mixed, concentrated and the residue is recristallized from methanol. Two compounds are separated:

2-phenyl 3,4-dihydronaphthalene **(6b):** yield 800 *mg* (38%), mp: 64 ^1H RMN: 2.9 (m, 4H, 3,4-CH_2CH_2, 6.9 (s, 1H, CH), 7.2-7.8 (9H, arom.);

2-pnenyl 1,4-dihydronaphthalene **(6c):** yield 360 *mg* (17%), mp 76, ^1H RMN: 3.2 (s, 4-CH_2), 3.6 (s, 2H, CH_2 benzylic, 7.0-7.5, (10H, arom. and benzylic).

2-phenyl-1-naphtol 7b (Method A)

This reaction is performed using 2-phenyl-3,4-dihydronaphthalene (200 *mg*, 1.0 *mmol*), dissolved in anhydrous THF (10 *mL*) and a 0.5 molar 9-BBN solution in THF (2.2 *mL*, 1.1 *mmol*)

The organoborane is oxidized with a chromic acid solution prepared from sodium dichromate dihydrate (1.2 *g*, 4 *mmol*) and a 96% m/v sulfuric acid (0.9 *mL*, 1.585 *g*, 16.2 *mmol*) and water (5.0 *mL*). The reaction mixture is worked up acording to method A. The isolated product is purified by column chromarography over silica gel (solvent: dichloromethane-ethanol 98/2). The product is recristallized from petroleum ether. $C_{16}H_{12}O$, Yield: 275 *mg* (37%), mp: 69; IR (KBr): 3500, 1600; 1H NMR ($CDCl_3$): 7.0-7.4 (m, 11H, arom.); 8.0 (s, 1H, OH, exchangeable).

3-phenyl-2-naphtol 8 (Method A)

This reaction is performed, using 2-phenyl-1,4-dihydronaphthalene (300 *mg*, 1.5 *mmol*), dissolved in anhydrous THF (10 *mL*) and a 0.5 molaire 9-BBN solution in anhydrous THF (3.3 *mL*, 1.65 *mmoles*). The organoborane is oxidized with a chromic acid solution oreoared from sodium dichromate dihydrate (1.9 *g*, 6.4 *mmol*) and a 96% m/v sulfuric acid (1.5 *mL* 2.64 *g*, 27 mmol) completed to 8.0 *mL* with water. The reaction mixture is worked up in the usual manner. The isolated product is purified by column chromatography over silica gel (solvent: dichloromethane-ethanol 98/2). The product is recristallized from methanol-water mixture. $C_{16}H_{12}O$, Yield: 230 *mg* (70%), mp: 117, IR (KBr): 3420, 1600; ^1H NMR ($CDCl_3$): 7.0-8.1 (m, 11H, arom.); 8.4 (s, 1H, OH, echangeable).

ՀԻԴՐՈԲՈՐԱՑՈՒՄ. ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 1- ԵՎ 2-ՆԱՖԹՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. ԿԻՐԿԱՇԱՐՅԱՆ և Պ. ԿՈՒՐՏՍՈՒՐԱԿԻՍ

1- և 2-Ալկիլ(կամ արիլ)-1,4-դիհիդրոնաֆթալիններիի հիդրոբորացումը և քրոմական թթվով դրան հաջորդող օքսիդացումը բերում է համապատասխան նաֆթոլներին: 1- և 3-տեղակալված նաֆթոլները առաջանում են ավելի մեծ ելքերով, քան 2-տեղակալված 1-նաֆթոլները:

ГИДРОБОРИРОВАНИЕ: НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 1- И 2-НАФТОЛОВ

С. КИРКИАШАРЯН и П. КУРТСУРАКИС

Гидроборирование с последующим окислением хромовой кислотой 1- и 2-алкил(или арил)-3,4-дигидронафталинов и 2-алкил(или арил)-1,4-дигидронафталинов приводит к соответствующим нафтолам. 1- и 3-замещенные 2-нафтолы образуются с более высоким выходом, чем 2-замещенные 1-нафтолы.

REFERENCES

1. *Lien E., Hansch C., Anderson S.J.* – J. Med. Chem., 1968, 11, 43.
2. *Duperray B., Chastrette M., Cohen M.M., Pacheco H.* – Eur. J. Med. Chem., 1976, 11, 433.
3. *Boyd J.C., Millership J.C., Woolfson A.D.* – J. Pharm. Pharmacol., 1982, 34, 158.
4. *Koster H., Scholtens E., Mulder G.* – J. Med. Biol., 179, 57, 340.
5. *Huisgen R., Feller L., Otto P.* – Chem. Ber., 1969, 102, 3405.
6. *Horitz Z.* – Japan Kokkai (1960), 4322. Chem. Abstr., 1960, 54, 6671h.
7. *Rama Rao A.V., Deshpande V.H., Ravishandran K.* – Ind. J. Chem., 1985, 24B, 233.
8. *Katsuri T.S., Slvarawakrisnan S.* – Proc. Ind. Acad. Sci. Sect A., 1977, 86A, 309.
9. *Li T., Ellison R.H.* – J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 6263.
10. *Nowicki A.W., Turner A.* – Chem. & Ind., 1981, p.501.
11. *Reetz M., Stephan W.* – Liebigs Ann. Chem., 1980, p.533.
12. *Przhiyalalyovskaya N.M., Shuez V.F., Belov N.* – Zhur. Obschchei Khim., 1961, 31, 1678.
13. *Fuson R.C., Armstrong M.D., Speck S.B.* – J. Org. Chem., 1945, 7, 297.
14. *Kost A.N., Terenin V.L., Yudin L.G., Sagituklin R.S.* – Khim. Geterotsikl. Soedin, 1980, p.1972.
15. *Minami K., Kijima S.* – Chem. Pharm. Bull. Japan, 1979, 27, 816.
16. *Bacchiocchi E., Rol C., Sebastiani G.V.* – J. Chem. Res. Synops, 1983, p.232.
17. *Newman M.S., Bye T.S.* – J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 905.
18. *Wenkert E., Youssefyeh R., Lewis R.G.* – J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4675.
19. *Bram G., Geraghty N., Nec G., Seyden-Penne J.* – J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, p.325.
20. *Leach B., Stacks C.* – Swiss Patent, 1978, 598, 170, Chem. Abstr., 1978, 89, 4291v.

21. *Saldi M., Dankwart J.W., Snieckus V.J.* – J. Org. Chem., 1986, 51, 271.
22. *Greenland H., Pickey J., Sternhell S.* – J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1986, p.1789.
23. *Gates M., Webb W.G.* – J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1186.
24. *Barton D.H.R., Chapriot B., Dehm H.T., Motherwell W.B., Pascard C., Pichon C.* – Helv. Chim. Acta 1984, 67, 586.
25. *Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Finet S.P., Motherwell W., Barros Papoula M.T., Stanforth S.P.* – J. Chem. Soc. Chem. Comm. Perkin Trans 1, 1985, p.2657.
26. *Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Finet S.P., Motherwell W.B.* – Tetrahrdron, 1986, 42, 3111.
27. *Hopf H., Thalmann P.* – Chimia, 1959, 13, 101.
28. *Saito N., Tanaka C., Okubo M.* – J. Pharm. Soc. Japan, 1956, 76, 359.
29. *Russel A., Lockhart L.* – Org. Synth. Coll. Vol. VI, 1955, 3, 463.
30. *Miller L.E., Hanneman W.W., St John W.L., Sweby R.R.* – J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 296.
31. *Khorana M.L., Pandit S.Y.* – Ind. J. Chem., 1963, 1, 489.
32. *Fields D.* – J. Org. Chem., 1971, 36, 3002.
33. *Giles R.G.F., Green I.R., York S.C.* – J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1984, p.2383.
34. *Brown H.C., Garg C.P.* – J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 2951.
35. *Brown H.C., Kulkarni S.U., Gundu Rao C.* – Synthesis 1979, p.702.
36. *Brown H.C., Kulkarni S.U., Gundu Rao C.* – Synthesis 1980, p.85.
37. *Kirkiacharian B.S., Elia G.H., Mahuzier G.* – C. R. Acad. Sci. (Ser C), 1974, 279, 151.
38. *Kirkiacharian B.S.* – C. R. Acad. Sci. (Ser C), 1980, 291, 73.
39. *Kirkiacharian B.S.* – J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p.162.
40. *Kirkiacharian B.S., Chidiack H.* – C. R. Acad. Sci. (Ser C), 1975, 280, 775.
41. *Kirkiacharian B.S., Brion J.D., Gomis M., Reynaud P.* – Heterocycles, 1980, 14, 1929.
42. *Kirkiacharian B.S., Gomis M.* – C. R. Acad. Sci. (Ser C), 1982, 295, 27.
43. *Kirkiacharian B.S., Koutsourakis P.G.* – Synthesis, 1990, p.815.
44. *Kirkiacharian B.S., Dahan A., Koutsourakis P.G.* – Synthesis, 1991, p.985.
45. *Kirkiacharian B.S., Koutsourakis P.G.* – Synth. Comm., 1993, 23, 737.
46. *Pappo R.* – J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1010.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

NEW CONVENIENT METHOD FOR PREPARATION OF 2-(2-HYDROXYBENZYL)-ACETYLACETIC AND -BENZOYLACETIC ESTERS

B. SERGE KIRKIACHARIAN, JEHAD HARBALI,
ALAIN DANAN, ISABELLE SIMON

Laboratoire de Therapeutique. Faculte de Pharmacie. Universite de PARIS-SUD 5, Rue J.B. Clement - 92296 Chatenay Cedex (France)

ABSTRACT. Reduction of 3-acetyl and 3-benzoyl coumarins, performed with sodium borohydride in alcoholic solvents, lead to the corresponding 2-(2-hydroxybenzyl)-acetylacetic and -benzoylacetic esters.

INTRODUCTION

A survey of the literature indicated the lack of a convenient route for the synthesis of 2-(2-hydroxybenzyl)-acetylacetic and -benzoylacetic esters. Therefore we decided to investigate electrophilic and nucleophilic hydride reductions of the 3-substituted coumarins as synthons.

Sodium borohydride is a widely used reagent for preparation of alcohols from aldehydes and ketones. Furthermore, the reduction of conjugated carbon-carbon double bonds having at α-position an anion stabilizing group are also reported [1-4]. In the case of 3-acetyl, 3-benzoyl and 3-carbethoxy coumarins reductions performed in pyridine lead to the corresponding, 3,4-dihydroderivatives [4-6]. The 3-substituted esters of 3,4-dihydrocoumarins were also obtained by reduction with boranes [7], while their reduction with sodium borohydride in alcoholic solvents results in the formation of corresponding 2-(2-hydroxybenzyl) malonic esters [8].

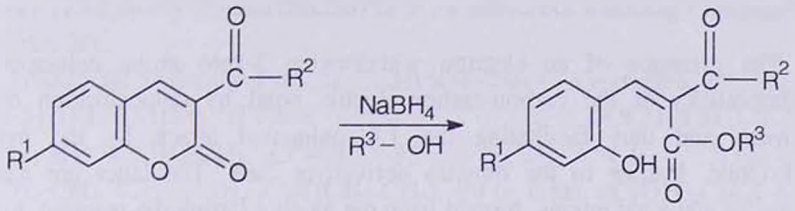
The objective of the present paper was to investigate whether the reduction of various 3-acetyl and 3-benzoyl coumarins with sodium borohydride in alcoholic solvents could lead to the desired compounds. The points of interest

being the reactivities of the ethylenic 3,4-double bond, of the ketone and the lactone groups and that of the heterocyclic system.

RESULTS

Thus, when sodium borohydride reductions in alcohols were applied to the 3-acetyl coumarins [9,10] and 3-benzoyl coumarins [11,12] **1a-d**, prepared in excellent yields via a Knœvenagel condensation, the corresponding 2-(2-hydroxybenzyl)-acetylacetic and -benzoylacetic esters **2a-f** were obtained in good yields, confirming our synthetic approach (Scheme 1).

Scheme 1



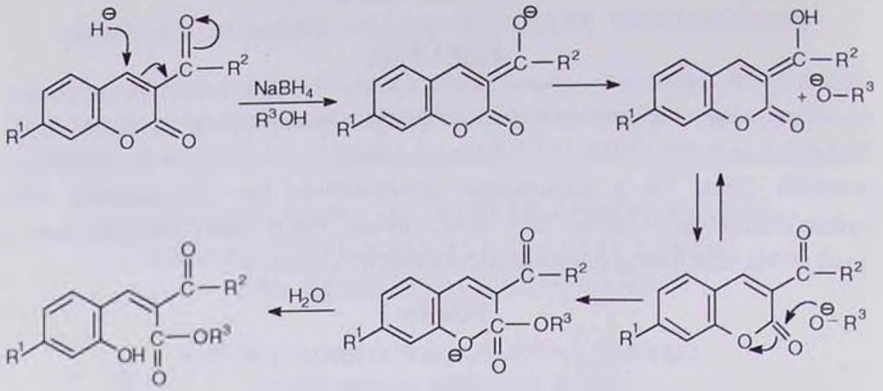
1a-d **2a-f**

Product	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	2e	2f
R^1	H	OCH_3	H	OCH_3	H	H	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3
R^2	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5
R^3					CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5

Due to the solvolysis of sodium borohydride [13,14] and to the weak reactivity of these derivatives when compared to O-ethyl coumarin 3-carboxylates (8), the addition of the reducing agent was carried our progressively and continued until disappearance of the starting compound (4-5 hours). The progress of the reaction was controlled by thin layer chromatography (TCL). All derivatives **2a-f** were purified by column chromatography over silica gel. The structures were determined by elementary analysis (C±0.31%, H±0.22%), I.R. (ν C=O at 1690 cm^{-1} and 1720 cm^{-1} attributable to ketone and ester groups) and ^{1}HMR spectroscopy.

On the basis of these results and those previously obtained (8), which proved that deuteriation takes place at the 4-position (benzyl group), Scheme 2 can be proposed to explain the mechanism of these reactions.

Scheme 2



The presence of an electron withdrawing 3-keto group enhances the electrophilicity of the carbon-carbon double bond by delocalization of the electrons and thus facilitating the 1,4-conjugated attack by the hydride nucleophile, leading to the dihydro derivatives **3a-f**. The latter are cleaved further by alkoxyde anions, formed from the alcohol during the reaction, to give the corresponding esters **2a-f**.

In the case of 3-acetyl derivatives **2a-c**, there is a keto-enol equilibrium in $CDCl_3$ at 20°C which indicates the presence of approximately 60-70% of the enolic forms. This was confirmed by acetylation of the enol **2a** which leads to the diacetylated compound.

CONCLUSION

This study indicates that it is possible to prepare in a convenient fashion and with good yields, various substituted 2-(2-hydroxybenzyl)-acetylacetic and -benzoylacetic esters, without affecting the ketone group, via the sodium borohydride reduction of appropriate coumarins.

EXPERIMENTAL PART

IR spectra were recorded on a Perkin Elmer 177 spectrophotometer and ^1H NMR spectra on a Brucker AC200 spectrometer.

Typical procedure: methyl 2-(2-hydroxybenzyl)-acetylacetate 2a. A magnetically stirred solution of 3-acetyl coumarin **1a** (1.8 *g*, 10 *mmol*) in 200 *ml* of dry methanol is cooled in an ice bath. Sodium borohydride (1.9 *g*, 50 *mmol*) is added in portions of 0.38 *g* (10 *mmol*) every hour. When TLC (CH_2Cl_2) shows

that all starting coumarin has disappeared (4-5 *hours*), 10 *ml* of water are added and the solvent is evaporated under reduced pressure (40°C). The residue is extracted with 3×50 *ml* of CH_2Cl_2; combined organic extracts are washed with water, dried with sodium sulfate and evaporated. The remaining product is purified by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2), Yield: 1.55 *g* (70%).

Molecular Formula: $C_{12}H_{14}O_4$ (222.2), Yield: 70%, I.R. (ν cm^{-1}): 3500-3100-1720-1680, ^{1}H NMR (δ ppm): 1.6 and 2.15 (2s, 3H, =C(OH)-**CH_3**, -CO-**CH_3**), 2.9-3.4 [m, 2H, Ar-**CH_2**-(keto and enol)], 3.75 and 3.8 [2s, 3H, -COO**CH_3** (keto and enol)], 3.9 [t, 0.3H, Ar-CH_2-**CH** (keto)], 4.1 [s, 0.7H, =C(**OH**)-CH_3 (enol)], 6.5-7.1 (m, 5H, **arom.** and Ar-**OH**).

Preparation of other products. Reductions are carried out as above in dry methanol **(2c)**, in dry ethanol **(2b, 2d)** or in an anhydrous mixture of ethanol/THF [7/3] **(2e, 2f).**

Product **2b**: Molecular Formula: $C_{13}H16O4$ (236.3), Yield: 58%, I.R. (ν cm^{-1}): 3600-3100-1720-1690, ^{1}H NMR (δ ppm): 1.2 (t, 3H, -COOCH_2-**CH_3**), 1.3 and 2.2 (2s, 3H, =C(OH)-**CH_3**, -CO-**CH_3**), 3.3-3.6 (m, 2H, Ar-**CH_2**-), 3.9 (m, 0.4H, Ar-CH_2-**CH**), 4.25 (q, 2H, -COO**CH_2**-CH_3), 4.4 (s, 0.6H, =C(**OH**)-CH_3), 4.5 (s, 1H, Ar-**OH**), 6.8-7.4 (m, 4H, **arom.**).

Product **2c**: Molecular Formula: $C_{13}H_{16}O_5$ (252.3), Yield: 67%, I.R. (ν cm^{-1}): 3600-3100-1720-1690, ^{1}H NMR (δ ppm): 1.6 and 2.15 (2s, 3H, =C(OH)-**CH_3**, CO-**CH_3**), 3.0-3.3 (m, 2H, Ar-**CH_2**-), 3.6 and 3.65 (2s, 3H, -COO**CH_3**), 3.8 (s, 3H, Ar-**OCH_3**), 3.85 (m, 0.3H, Ar-CH_2-**CH**), 4.3 (s, 0.7H, =C(**OH**)-CH_3), 6.4-7.6 (m, 4H, **arom.** and Ar-**OH**).

Product **2d**: Molecular Formula: $C_{14}H_{18}O_5$ (266.3), Yield: 62%, I.R. (ν cm-1): 3600-3100-1715-1690, ^{1}H NMR (δ ppm): 1.2 (t, 3H, -COOCH_2-**CH_3**), 2.2 (s, 3H, -CO-**CH_3**), 3.2 (m, 2H, Ar-**CH_2**-CH), 3.7 (s, 3H, Ar-**OCH_3**), 3.9 (m, 1H, Ar-CH_2-**CH**), 4.25 (q, 2H, -COO**CH_2**-CH_3), 5.4 (s, 1H, Ar-**OH**), 6.7-7.5 (m, 3H, **arom.**).

Product **2e**: Molecular Formula: $C_{18}H_{18}O_4$ (298.3), Yield: 56%, I.R. (ν cm^{-1}): 3600-3100-1715-1690, ^{1}H NMR (δ ppm): 1.3 (t, 3H, -COOCH_2-**CH_3**), 3.25 (d, 2H, Ar-**CH_2**-CH), 3.8 (q, 2H, -COO**CH_2**-CH_3), 4.0 (t, 1H, Ar-CH_2-**CH**), 6.8-7.6 (m, 10H, **arom.** and Ar-**OH**).

Product **2f**: Molecular Formula: $C_{19}H_{20}O_5$ (252.3), Yield: 54%, I.R. (ν cm^{-1}): 3600-3100-1720-1690, ^{1}H NMR (δ ppm): 1.1 (t, 3H, -COOCH_2-**CH_3**), 3.0 (d, 2H, Ar-**CH_2**-CH), 3.85 (s, 3H, Ar-**OCH_3**), 3.95 (q, 2H, -COO**CH_2**-CH_3), 4.2 (t, 1H, Ar-CH_2-**CH**), 5.4 (s, 1H, Ar-**OH**), 6.4-7.6 (m, 8H, **arom.**).

2-(2-ՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ԱՑԵՏԻԼ-ՔԱՑԱԽԱՔԱԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ -ԲԵՆԶՈՒԼ-ՔԱՑԱԽԱՔԱԹՈՒՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ՀԱՐՄԱՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. ԿԻՐԿԱՇԱՐՅԱՆ, Ջ. ԽԱՐԲԱԼԻ, Ա. ԴԱՆԱՆ և Ի. ՍԻՄՈՆ

Սպիրտային լուծիչներում 3-ացետիլ- և 3-բենզոիլ կումարինները նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնելու միջոցով ստացվել են համապատասխան 2-(2-օքսիբենզիլ)ացետիլքացախաթթվական և -բենզոիլքացախաթթվական եթերները:

НОВЫЙ УДОБНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 2-(2-ОКСИБЕНЗИЛ)-АЦЕТИЛУКСУСНЫХ И -БЕНЗОИЛУКСУСНЫХ ЭФИРОВ

С. КИРКИАШАРЯН, Дж. ХАРБАЛИ, А. ДАНАН и И. СИМОН

Восстановлением 3-ацетил- и 3-бензоилкумаринов с помощью боргидрида натрия в спиртовых растворителях получены соответствующие 2-(2-оксибензил)-ацетилуксусные и -бензоилуксусные эфиры.

REFERENCES

1. *Johnson M.R., Rickborn B.* – J. Org. Chem. (1970), 35, 1041.
2. *Iqbal K., Jackson W.R.* – J. Chem. Soc. (1968), 616.
3. *Schauble J.H., Walter G.J., Morin J.G.* – J. Org. Chem. (1974), 39, 755.
4. *Kadin S.B.* – J. Org. Chem. (1966), 31, 620.
5. *Wamhoff H., Schorn G., Korte F.* – Chem. Ber. (1967), 100, 1296.
6. *Wamhoff H., Korte F.* – Chem. Ber. (1968), 101, 772.
7. *Kirkiacharian B.S., Danan A.* – Synthesis (1986), 383.
8. *Kirkiacharian B.S., Brion J.D., Billet D.* – C.R. Acad. Sci. Ser.II (1982), 294, 181.
9. *Knœvenagel E.* – Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1898), 31, 732.
10. *Knœvenagel E., Arnot R.* – Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1904), 37, 4496.
11. *Dean F.M., Robertson A., Whalley W.B.* – J. Chem. Soc. (1950), 900.
12. *Woods L.L.* – Trans. Kansas Acad. Sci. (1965), 68, 302.
13. *Brown H.C., Ichikawa K.* – J. Amer. Chem. Soc. (1965), 83, 2748.
14. *Brown H.C., Mead E.J., Subba Rao B.C.* – J. Amer. Chem. Soc. (1955), 77, 6209.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.415÷661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXII. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ(2-МЕТИЛ)-, -(2-МЕТИЛ-3-ХЛОР)ПРОПЕН-2-ИЛ- И АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ-(1-ВИНИЛБУТЕН-3-ИЛ) АММОНИЯ

Л. Г. ШАХБАЗЯН, А. В. БАБАХАНЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Э. КАЗАРЯН, Ж. Р. БАБАЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Армянский государственный
педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 II 1997

Синтезирован ряд четвертичных аммониевых соединений (ЧАС), содержащих наряду с обеспечивающим поверхностную активность алкоксикарбонилметильным радикалом 2-метил-, (2-метил-3-хлор)-пропен-2-ильную или 1-винилбутен-3-ильную группы. Изучено влияние пентильной группы в молекулах ЧАС на ход перегруппировки Стивенса. Установлена антимикробная активность ЧАС в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов в зависимости от химического строения.

Табл. 2, библ. ссылок 11.

Изучение закономерностей антимикробного действия поверхностно-активных ЧАС свидетельствует о взаимосвязи активности с химическим строением. Некоторое снижение активности длительно применяемых детергентов в значитель-

ной мере зависит от уровня резистентности большинства микроорганизмов [1]. Широкий спектр антимикробного действия ненасыщенных ЧАС в сочетании с низкой токсичностью убедительно свидетельствуют о целесообразности поиска новых эффективных антисептиков и дезинфектантов среди солей четырехзамещенного аммония различного строения [2,3].

С целью изучения бактерицидной активности синтезированы хлористые соли алкоксикарбонилметилдиметил(2-метилпропен-2-ил) аммония (I-VII) и алкоксикарбонилметилдиметил(2-метил-3-хлор)-пропен-2-ил) аммония (VII-XIV) взаимодействием 1-диметиламино-2-метил-, (2-метил-3-хлор)пропенов-2 [4] с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимолярных количествах при комнатной температуре. Данные приведены в табл.1.

$$XCH=C/CH_3/CH_2N/CH_3/_2 + ClCH_2COOR \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \left[XCH=C/CH_3/CH_2N/CH_3/_2\ CH_2COOR\right]^+ Cl^-$$

I-XIV

X=H, I. $R=C_5H_{11}$, II. $R=C_6H_{13}$, III. $R=C_7H_{15}$, IV. $R=C_8H_{17}$, V. $R=C_9H_{19}$, VI. $R=C_{10}H_{21}$, VII. $R=C_{12}H_{25}$.

X=CL, VIII. $R=C_5H_{11}$, IX. $R=C_6H_{13}$, X. $R=C_7H_{15}$, XI. $R=C_8H_{17}$, XII. $R=C_9H_{19}$, XIII. $R=C_{10}H_{21}$, XIV. $R=C_{12}H_{25}$.

Строение полученных солей подтверждено данными элементного анализа и ИК спектрами, а чистота установлена методом ТСХ.

Существенное влияние на антимикробную активность оказывает наличие ненасыщенной связи в молекуле ЧАС. Для синтеза солей, содержащих две кратные связи в ненасыщенной группе, в качестве исходного третичного амина использован диметил(1-винилбутен-3-ил)амин — продукт перегруппировки Стивенса хлористой соли диметилдиаллиламмония [5].

ЧАС XV-XXI, содержащие 1-винилбутен-3-ильную группу, получены при комнатной температуре взаимодействием диметил (1-винилбутен-3-ил)амина с эквимольным количеством алкиловых эфиров монохлоруксусной кислоты (табл. 2).

Таблица 1

Константы и антимикробная активность ЧАС $\left[XCH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}CH_2N/CH_3/_2\,CH_2COOR\right]^{+}Cl^{-}$

Соединение	Выход, %	X	R	Найдено, %		Вычислено, %		Концентрация, %	Время гибели, мин	
				N	Cl^-	N	Cl^-		золотистый стафилококк	кишечная палочка
I	75	H	C_5H_{11}	5,23	13.17	5,30	13.43	3,0	30	>30
II	80	H	C_6H_{13}	5,10	12.46	5.04	12.77	2,0	15	25
III	72	H	C_7H_{15}	5,11	11.96	4,80	12,16	1,0	20	30
IV	82	H	C_8H_{17}	4,82	11.30	4.58	11.59	0,5	15	20
V	68	H	C_9H_{19}	4,70	11,21	4,38	11.08	0,3	10	20
VI	66	H	$C_{10}H_{21}$	4,32	10,38	4,19	10,62	0,2	25	30
VII	65	H	$C_{12}H_{25}$	4,01	9,60	3.87	10,19	0,1	15	25
VIII	72	Cl	C_5H_{11}	4,83	11,92	4,70	11.89	3,0	15	30
IX	77	Cl	C_6H_{13}	4,25	11.48	4.49	11.35	2,0	10	20
X	64	Cl	C_7H_{15}	4,47	10.95	4,29	10.87	1,0	10	20
XI	57	Cl	C_8H_{17}	4,33	10,21	4,12	10.42	0,5	5	20
XII	66	Cl	C_9H_{19}	4,21	9,80	3,95	10,01	0,3	5	10
XIII	51	Cl	$C_{10}H_{21}$	4,00	9,45	3,80	9,62	0,2	15	30
XIV	53	Cl	$C_{12}H_{25}$	3,68	8,81	3,53	8,94	0,1	10	20

Таблица 2

Константы и антимикробная активность ЧАС $\left[\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2 \\ | \\ CH_2=CH-CH-N/CH_3/_2\ CH_2COOR \end{matrix}\right]^+ Cl^-$

Соединение	Выход, %	R	Найдено, %		Вычислено, %		Концентрация, %	Время гибели, мин	
			N	Cl^-	N	Cl^-		золотистый стафилококк	кишечная палочка
XV	88	C_5H_{11}	5,01	12,12	4,83	12,23	2,0	20	30
XVI	79	C_6H_{13}	4,42	11,73	4,61	11,67	1,0	15	20
XVII	77	C_7H_{15}	4,27	11,30	4,41	11,15	0,5	15	30
XVIII	86	C_8H_{17}	4,20	10,42	4,22	10,68	0,2	15	30
XIX	85	C_9H_{19}	4,31	10,32	4,05	10,25	0,2	10	20
XX	80	$C_{10}H_{21}$	4,03	9,71	3,89	9,85	0,1	10	30
XXI	82	$C_{12}H_{25}$	3,82	9,26	3,61	9,14	0,1	5	10

$$CH_2=CHCH/CH_2=CHCH_2/N/CH_3/_2+ClCH_2COOR \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2=CHCH/CH_2=CHCH_2/N/CH_3/_2\ CH_2COOR\ ^{+}Cl^{-}$$

XV-XXI

XV. $R=C_5H_{11}$, XVI. $R=C_6H_{13}$, XVII. $R=C_7H_{15}$, XVIII. $R=C_8H_{17}$,
XIX. $R=C_9H_{19}$, XX. $R=C_{10}H_{21}$, XXI. $R=C_{12}H_{25}$.

Синтезированные ЧАС устойчивы при комнатной температуре и представляют собой растворимые в воде гигроскопичные вещества.

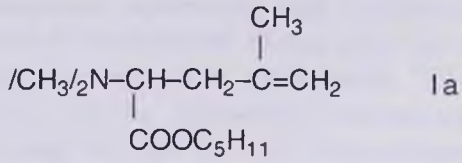
Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [6] при температуре 30±0,1°С. Измерения показали, что ЧАС значительно снижают поверхностное натяжение (σ) на границе раздела фаз водный раствор/воздух. Для 1% водных растворов ЧАС VII, XIV, XXI поверхностное натяжение ($\sigma \cdot 10^{-3}$ *н/м*) составляет соответственно 31,5; 28,8; 34,3.

Пенообразующую способность (h) оценивали определением пеноустойчивости 1% водных растворов ЧАС, измеряя отношение высоты столба пены через 5 *мин* после образования к начальной высоте. Пена получалась встряхиванием [7]. Для ЧАС VII, XIV, XXI h соответственно равны 0,8; 0,1; 0,6.

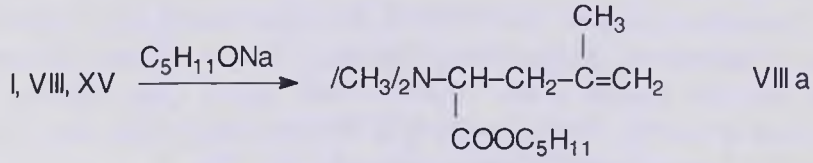
Изучение антимикробных свойств синтезированных ЧАС согласно общепринятой методике [8] показало, что они обладают бактерицидным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, которое находится в зависимости от химического строения. Наибольшей активностью обладают ЧАС, содержащие додецилоксикарбонилметильную группу (табл. 1,2). При сравнении активности ЧАС VII и XIV видно, что наличие хлоралкенильной группы несколько усиливает бактерицидное действие. Наиболее эффективным является ЧАС XXI, содержащее в молекуле 1-винилбутен-3-ильную группу, 0,1% водный раствор которого обеспечивает гибель кишечной палочки и золотистого стафилококка в течение 10 и 5 *мин*, соответственно.

Учитывая важность синтеза функционально замещенных непредельных третичных аминов для получения антимикробных поверхностно-активных мономеров, имеющих практическое

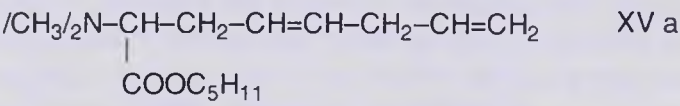
значение [9,10], интересно было подвергнуть ЧАС перегруппировке Стивенса. Синтез указанных аминов осуществлен на примере солей I, VIII и XV по известной методике [11]. Одновременно интересно было выяснить влияние гидрофобных радикалов, в частности, пентильной группы, на ход перегруппировки Стивенса. Исследования показали, что в отличие от известных аналогов (где $R=CH_3$ или C_2H_5) перегруппировка солей I, VIII, XV протекает относительно медленно и со сравнительно низкими выходами, что, по всей вероятности, обусловлено как пространственным, так и электронным влиянием пентильной группы в гидрофобном радикале.



Ia



VIII a



XV a

В случае соли VIII получается сложная смесь продуктов, которая при перегонке в основном подвергается осмолению. После повторной перегонки удалось выделить ожидаемый продукт перегруппировки – диеновый аминоэфир VIIIa* с 16% выходом. Строение продуктов перегруппировки Ia, VIIIa и XVa доказано данными ИК и ПМР спектров, а чистота проверена по ГЖХ.

---

* содержит 7-8% примеси (данные ПМР).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20", спектры ПМР – на спектрометре "Perkin Elmer R-12" с рабочей частотой 60 *МГц*. Растворитель CCl_4, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Химические сдвиги проведены относительно ТМС. Чистота ЧАС контролировалась методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе 1-бутанол-этанол-уксусная кислота-вода, 10:7:6:4, проявитель – пары йода. Чистоту и идентичность соединений контролировали ГЖХ на приборе "ЛХМ-8МД" с детектором по теплопроводимости (колонка Gromaton N-AW-НДМС+5% Е-301, l=2 *м*, d=3 *мм*). Газ-носитель – гелий (V=60-80 *мл/мин*), температура 150-200°.

Общее описание синтеза ЧАС I-XXV. Смесь 0,02 *моля* соответствующего третичного амина и 0,02 *моля* алкилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживали при комнатной температуре. Образовавшуюся соль промывали абсолютным эфиром и высушивали. Выходы и константы ЧАС приведены в табл. 1,2. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1210-1220, 1740-1750 (–C(=O)–O), 1640-1650, 3090-3100 (CH=CH_2).

Пентиловый эфир 2-диметиламино-4-метилпентен-4-овой кислоты (Ia). К 0,0075 *моля* исходной соли (I) в 10-15 *мл* абсолютного эфира добавляли 0,015 *моля* $C_5H_{11}ONa$. После окончания экзотермической реакции к смеси добавляли воду, продукт экстрагировали эфиром и сушили над $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,5 *г* (39%) пентилового эфира 2-диметиламино-4-метилпентен-4-овой кислоты (Ia) с т.кип. 88-89°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4449. Найдено, %: C 69,13; H 11,12; N 6,43. $C_{13}H_{25}O_2N$. Вычислено, %: C 68,66; H 11,08; N 6,16. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 980, 1640, 3090 (CH=CH_2), 1015, 1725 (–C(=O)–O).

ПМР спектр, δ, *м.д.*: 0,7-1,8 *м* (9H, C_4H_9); 1,68 *с* (3H, CH_3C=); 2,0-2,6 *м* (2H, –CH_2–); 2,23 *с* (6H, NCH_3); 3,35 *т* (1H, NCH, J=7,4 *Гц*); 4,20 *т* (2H, OCH_2–, J=7,2 *Гц*); 4,70 *с* (2H, CH_2=).

Аналогично вышеописанному получены соединения VIIIa и XVa.

Пентиловый эфир 2-диметиламино-4-метилпентадиен-2,4-овой кислоты (VIIIa). Выход 16% с т.кип. 104-105°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4710. Найдено, %: C 69,50; H 10,20; N 6,33. $C_{13}H_{23}O_2N$. Вычислено, %: C 69,29; H 10,29; N 6,22. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1220, 1740 (–C(=O)–), 890, 1645, 1650, 3090 (C=C сопр.). ПМР спектр, δ, *м.д.*: 0,7-1,8 *с* (9H, C_4H_9); 1,67 *с* (3H, $CH_3C=$); 2,22 *с* (6H, NCH_3); 4,15 *м* (2H, OCH_2); 4,5-5,1 *м* (3H, $-CH=CH_2$).

Пентиловый эфир 2-диметиламинооксидиен-4,7-овой кислоты (XVa). Выход 41%, т.кип. 124-125°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4572. Найдено, %: C 71,40; H 11,03; N 5,85. $C_{15}H_{27}O_2N$. Вычислено, %: C 71,10; H 10,74; N 5,53. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1215, 1730 (–C(=O)–); 915, 1640, 1645, 3030, 3090 ($CH=CH_2$). ПМР спектр, δ, *м.д.*: 0,7-1,8 *м* (9H, C_4H_9): 2,23 *с* (6H, NCH_3), 2,0-2,6 *м* (4H, $-CH_2-$); 3,25 *т* (1H, NCH, J=7,4 *Гц*); 4,15 *т* (2H, OCH_2-); 4,7-5,20 *м* (2H, $CH_2=$); 5,3-6,1 *м* (3H, CH=).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ-ԱԿՏԻՎ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXII. ԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼԳՈՒՄԵԹԻԼ (2-ՄԵԹԻԼ)-, -(2-ՄԵԹԻԼ-3-ՔԼՈՐ)-2-ՊՐՈՊԵՆԻԼ ԵՎ ԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼԳՈՒՄԵԹԻԼ (1-ՎԻՆԻԼ-3-ՔՈՒՏԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱԿԱՆ ԱՂԵՐ

Լ. Հ. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱՅԱՆՅԱՆ, Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ե. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ժ. Ռ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Սինթեզվել է չորրորդային ամոնիումային միացությունների (ՉԱՄ) շարք, որոնք պարունակում են մակերևույթային ակտիվությունը ապահովող ալկօքսիկարբոնիլմեթիլ ռադիկալի հետ մեկ տեղ 2-մեթիլ-, -(2-մեթիլ-3-քլոր)-2-պրոպենիլ, 1-վինիլ-3-քլուտենիլ խմբեր:

Ուսումնասիրված է ՉԱՄ-երի մոլեկուլում պենտիլ խմբի ազդեցությունը Սաֆվենոի վերախմբավորման ընթացքի վրա:

Հաստատվել է ՉԱՄ-երի հակամիկրոբային ազդեցությունը գրամդրական և գրամբացասական միկրոօրգանիզմների նկատմամբ՝ կախված քիմիական կառուցվածքից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED SURFACE ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

XXII. CHLORIC ACIDS ALKOXYCARBONYLMETHYLDIMETHYL (2-METHYL)-, -(2-METHYL-3-CHLORO)PROPEN-2-YL- AND ALKOXYCARBONYLMETHYLDIMETHYL (1-VINYL-BUTENE-3-YL) AMMONIUM SALTS

L. H. SHAHBAZIAN, A. V. BABAKHANIAN, J. V. GRIGORIAN, A. E. KAZARIAN, J. R. BABAYAN and S. T. KOCHARIAN

A number of quaternary ammonium compounds (QAC), containing 2-methyl-, (2-methyl-3-chloro)propen-2-yl and 1-vinylbutene-3-yl groups together with the alkoxycarbonylmethyl radical causing surface activity has been synthesized. The influence of pentyl group in QAC molecules on Stevens rearrangement has been studied. Antimicrobic activity of the QAC in respect of grampositive and gramnegative microorganisms, depending on chemical structure, has been brought to light.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Морозова Н.С.* – Актуальные проблемы дезинфекции. М., 1992, с.31.
2. *Бабаян Ж.Р., Бабаханян А.В., Цетлин В.М., Соколова Н.Ф., Акопян Г.С.* – Эксперим. и клинич. медицина, 1990, т.30, №1, с.96.
3. *Brady P.T., Boardway L., Whalen I.W.* – Patent of USA №733607, 1978.
4. *Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Рашмаджян К.А.* – ЖОрХ, 1967, т.3, в.3, с.432.
5. *Кочарян С.Т., Григорян В.В., Бабаян А.Т.* – Арм. хим. ж., 1983, т.36, №8, с.523.
6. Практикум по коллоидной химии (под ред. Р.Э.Неймана). М., Высшая школа, 1972, с.126.
7. Поверхностно-активные вещества. Справочник (под ред. А.А.Абрамзона, Г.М.Гаевого. Л., Химия, 1976, с.347.
8. Инструкция по определению бактерицидных свойств новых дезинфицирующих средств. МЗ СССР, 1968, №739-68.
9. *Егоров В.В., Зубов В.П.* – Усп. хим., 1987, т.56, в.12, с.2076.
10. *Бабаханян А.В., Арутюнян Р.С., Саргсян А.Б., Григорян Дж.Д., Григорян Л.Г.* – Арм. хим. ж,, 1991, т.44, №1, с.54.
11. *Кочарян С.Т., Григорян В.В., Бабаян А.Т.* – Арм. хим. ж., 1983, т.36, №9, с.576.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.18+547.36

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

С. К. БАРСЕГЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

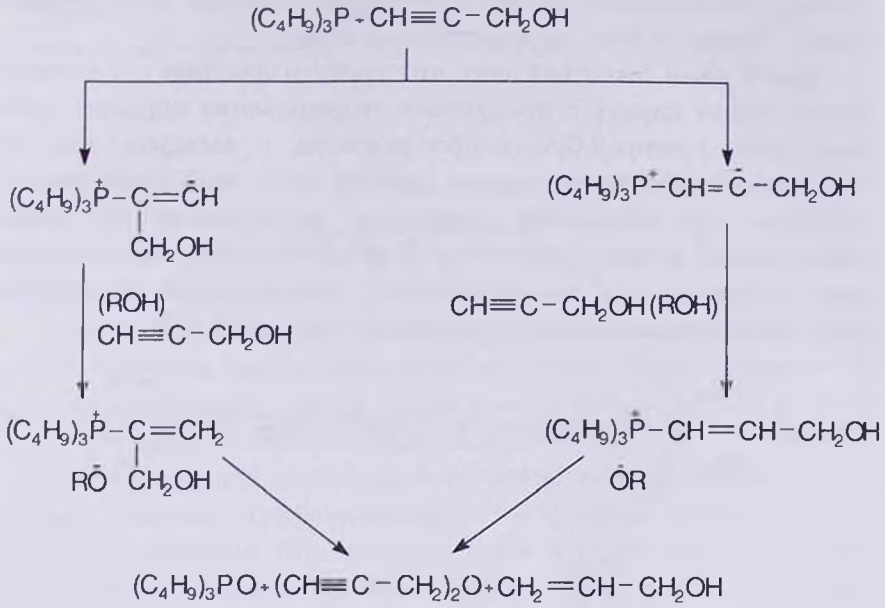
Поступило 11 IX 1996

Установлено, что проведение реакции между третичными фосфинами и β-ацетиленовыми спиртами в присутствии воды приводит к заметному повышению выходов продуктов восстановления — аллиловых спиртов. Эти данные хорошо согласуются с предложенным ранее химизмом реакции, включающим в себя промежуточное образование фосфобетаина. Найдено, что при взаимодействии 2-метил-3-бутин-2-ола с трибутилфосфином в присутствии воды наряду с продуктами восстановления образуется небольшое количество продукта анионотропной миграции — дибутил-1-бутил-3-метил-2-бутенилфосфиноксида. Обсуждается путь его образования. Те же продукты реакции, что из 2-метил-3-бутин-2-ола, получаются при взаимодействии трибутилфосфина с тетраметилбутиндиолом-1,4. На основании полученных данных сделан вывод о том, что взаимодействие трибутилфосфина с тетраметилбутиндиолом-1,4 протекает через промежуточное образование 2-метил-3-бутин-2-ола либо непосредственно из диола, либо в результате фрагментации продукта его взаимодействия с трибутилфосфином.

Библ. ссылок 3.

В предыдущих исследованиях нами было найдено, что пропаргиловые спирты могут быть селективно гидрированы до аллиловых с помощью третичных фосфинов. Реакция была детально изучена на примере пропаргилового спирта [1]. Было установлено, что в результате его нагревания с трибутилфосфи-

ном при 120°С образуются трибутилфосфиноксид, дипропаргиловый эфир и аллиловый спирт с выходами 65,13 и 65%, соответственно. Для образования этих продуктов была предложена схема, включающая образование двух изомерных β-фосфобетаинов, получающихся в результате атаки фосфина по терминальному или центральному ацетиленовому углеродному атому пропаргилового спирта согласно схеме:



Аналогичные результаты были получены при переходе к трифенилфосфину.

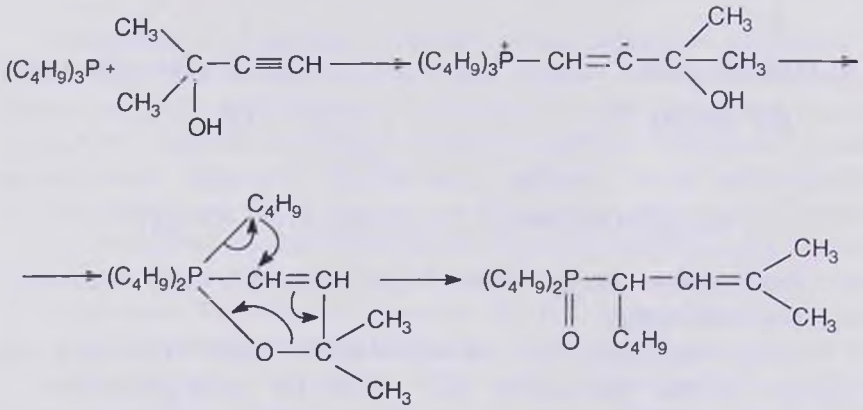
Из схемы видно, что для образования одной молекулы аллилового спирта требуются три молекулы пропаргилового, т.е. выход продукта гидрирования на взятое количество пропаргилового спирта составляет 22%.

Нам казалось возможным повысить выход аллилового спирта использованием в стадиях протонирования образующегося на первой стадии карбанионного центра и расщепления стороннего протонодонора, например, воды. И действительно, исследования показали, что при проведении реакции трибутилфосфина с пропаргиловым спиртом в присутствии воды выход аллилового спирта повышается примерно вдвое.

Примерно аналогичная картина наблюдалась в случае трифенилфосфина, с той разницей, что в качестве бесфосфорных продуктов восстановления в этом случае была выделена смесь аллилового спирта, диаллилового и аллилпропаргилового эфиров с общим выходом 44%. Примерно половина исходного фосфина без изменений вернулась обратно.

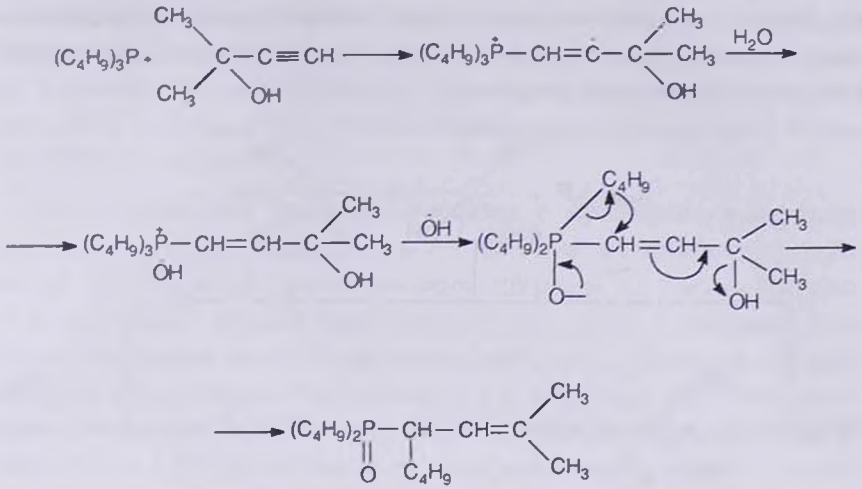
Значительное повышение выхода восстановленного спирта (~втрое) наблюдалось и при проведении реакции трибутилфосфина с бутин-2-олом-1 в присутствии воды.

Ранее нами было найдено, что трибутилфосфин с 2-метил-3-бутин-2-олом наряду с продуктами гидрирования образует дибутил(1-бутил-3-метил-2-бутенил)фосфиноксид с выходом 32%. На основании экспериментальных данных было высказано предположение, что последний образуется, по-видимому, по схеме, включающей в себя образование β-фосфобетаина, переанионизацию, циклизацию в оксафосфолен с последующей перегруппировкой, сопровождающейся бутильной миграцией [2,3].



В продолжение этих исследований нами показано, что при проведении этой реакции в присутствии воды образуются трибутилфосфиноксид (54%), смесь изомерных 2-метилбутен-3-ола-2 и 3-метилбутен-2-ола-1 (29,1%), ацетон (16,6,%) и небольшое количество дибутил(1-бутил-3-метил-2-бутенил)фосфиноксида (3%). Поскольку реакцию трибутилфосфина и 2-метил-3-бутин-2-ола в воде трудно представить через оксафосфолен, можно предположить, что в этом случае, возможно, анионотропной бутильной миграции с одновременной анионизацией гидроксильной группы

подвергается промежуточно образующийся фосфониевый гидроксид.



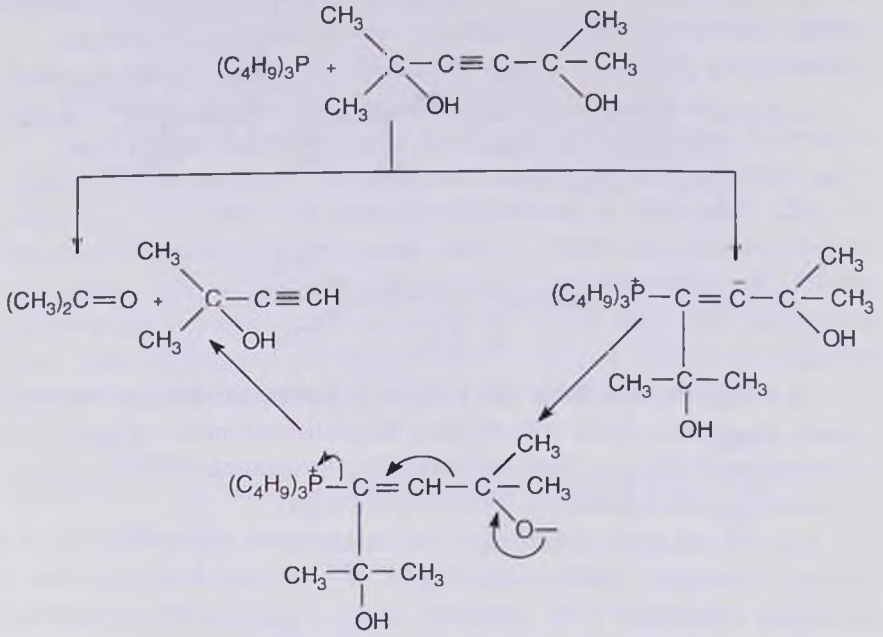
При нагревании того же спирта с трифенилфосфином была также получена смесь изомерных восстановленных спиртов как в отсутствие, так и в присутствии воды с выходами 18,1 и 19,2%, соответственно (считая на аллиловый спирт).

Тот же продукт анионотропной алкильной миграции, что и в случае реакции трибутилфосфина и 2-метил-3-бутин-2-ола с выходом примерно 25%, получен нами в результате нагревания трибутилфосфина и тетраметилбутиндиола-1,4 в запаянной ампуле при 160°С. Одновременно выделены продукты восстановления – трибутилфосфиноксид (~42%), смесь 2-метилбутен-3-ола-2,3-метилбутен-2-ола-1 (25%) и ацетона (37%). На основании полученных данных можно предположить, что реакция протекает, по всей вероятности, через диметилэтинилкарбинол, получающийся либо непосредственно из диола, либо в результате фрагментации продукта его взаимодействия с трибутилфосфином по схеме, приведенной ниже.

Проведение той же реакции в присутствии воды привело к образованию продуктов гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола – трибутилфосфиноксида (52%), восстановленных изомерных спиртов (38,5%), ацетона (36,5%). Продукт перегруппировки не был обнаружен.

Таким образом, проведенные исследования показали, что выходы найденных нами ранее [1] продуктов восстановления

третичными фосфинами β-ацетиленовых спиртов, заметно увеличиваются проведением реакции в присутствии стороннего протонодонора, в частности, воды. Полученные данные находятся в полном соответствии со схемой, предложенной ранее для получения восстановленных спиртов.



Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на хроматографе "Хром-4", длина колонки 1 *м*, наполнитель – карбовакс 20 *М* на инертоне AW, газ-носитель – гелий. ПМР спектры снимали на "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 *МГц*. Масс-спектр снимали на приборе "МХ-1320" (с прямым вводом вещества, потенциал ионизации 70 *эВ*). ИК спектры снимали на спектрометре "UR-20".

Взаимодействие трибутилфосфина с пропаргиловым спиртом в присутствии воды. Смесь 8,7 *г* (0,043 *моля*) трибутилфосфина, 2,4 *г* (0,043 *моля*) пропаргилового спирта и 4 *г* воды кипятили при интенсивном перемешивании в токе аргона с обратным холодильником в течение 9 *ч*. Затем реакционную смесь экстраги-

ровали диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в н.у. получали 2,1 *г* широкой фракции, перегнавшейся при 50-100°С, представляющей собой, по данным ГЖХ, смесь 1,1 *г* (44,2%) аллилового и 0,3 *г* (11,6%) пропаргилового спиртов. После перегонки спиртов остаток перегоняли в вакууме и получали 7,6 *г* (81,4%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 128-132°С/1 *мм рт. ст.*

Взаимодействие трифенилфосфина с пропаргиловым спиртом в присутствии воды. Смесь 7 *г* (0,027 *моля*) трифенилфосфина, 1,5 *г* (0,027 *моля*) пропаргилового спирта и 2,5 *г* воды нагревали в запаянной ампуле при температуре 120°С в течение 24 *ч*. После вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в н.у. получали 0,84 *г* широкой фракции, перегнавшейся при 80-95°С, содержащей, по данным ГЖХ, ИК и ПМР спектров, 1 *г* смеси аллилового спирта, диаллилового и аллилпропаргилового эфиров. Остаток экстрагировали эфиром, сушили в вакууме остаток и получали 2,4 *г* (33,3%) трифенилфосфиноксида с т.пл. 154°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Обработкой эфирных экстрактов выделяли 3,5 *г* (48,1%) трифенилфосфина с т.пл. 79°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-бутинолом в присутствии воды. Смесь 4,9 *г* (0,024 *моля*) трибутилфосфина, 1,7 *г* (0,024 *моля*) 2-бутинола и 2,1 *г* воды нагревали в запаянной ампуле при температуре 120°С в течение 16 *ч*. После вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в вакууме получали 1,1 *г* широкой фракции, перегнавшейся при 70-80°С/60 *мм рт. ст.*, представляющей собой, по данным ГЖХ и ИК спектра, смесь 0,65 *г* (38,7%) 2-бутинола и 0,44 *г* (25%) 2-бутен-1-ола. После перегонки спиртов получали 1,6 *г* (29,1%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 128-135°С/1 *мм рт. ст.* и 2 *г* (41,7%) трибутилфосфина с т.кип. 80-84°С/1 *мм рт. ст.*

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом в присутствии воды. Смесь 4,9 *г* (0,024 *моля*) трибутилфосфина, 2 *г* (0,024 *моля*) 2-метил-3-бутин-2-ола и 2,1 *г* воды нагревали в запаянной ампуле при температуре 120°С в течение 13 *ч*. После

вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в н.у. выделяли 0,23 *г* (16,6%) ацетона, идентифицированного по ГЖХ. Дальнейшей перегонкой в вакууме получали 2 *г* широкой фракции, перегнавшейся при 70-140°С/10 *мм рт. ст.* Из нее после обработки йодистым метилом выделяли 2 *г* (25%) йодметилата трибутилфосфина с т.пл. 134-136°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Повторной перегонкой остатка получали 0,58 *г* (29,1%) смеси 3-метилбутен-2-ола-1 (I) и 2-метилбутен-3-ола-2 (II) в соотношении 1,5:1. ПМР спектр I ($СД_3ОД$), δ, м.д.: 1,65 ш (6Н, $=ССН_3$), 4,03 д (2Н, $СН_2О$, J=6,2 *Гц*), 4,8 ш (1Н, ОН), 5,3 уш.т. (1Н, =СН). ПМР спектр II, ($СД_3ОД$), δ, м.д.: 1,37 с (6Н, $СН_3$), 4,8-5,3 м (2Н, $=СН_2$), 4,8 ш (1Н, ОН), 5,71 д.д. (1Н, =СН, $J_ц$=10,5, $J_{тр}$=18,0 *Гц*). Получали также 2,8 *г* (54,2%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 127-133°С/1 *мм рт. ст.* и 0,25 *г* (3,8%) дибутил (1-бутил-3-метил-2-бутенил)фосфиноксида с т.кип. 180-185°С/1 *мм рт. ст.*, идентифицированного спектром ПМР сравнением с известным образцом [2].

Взаимодействие трифенилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом в присутствии воды. Смесь 7 *г* (0,026 *моля*) трифенилфосфина, 2,2 *г* (0,026 *моля*) 2-метил-3-бутин-2-ола и 2,5 *г* воды нагревали в запаянной ампуле при температуре 120°С в течение 24 *ч*. После вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили и перегоняли. Перегонкой в н.у. получали 1 *г* широкой фракции, перегнавшейся при 85-95°С, представляющей собой, по данным ПМР спектра, 0,4 *г* (19,2%) смеси 3-метилбутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 и 0,6 *г* (26,9%) исходного 2-метил-3-бутин-2-ола [2]. Остаток экстрагировали эфиром, сушили в вакууме и получали 1,4 *г* (19,2%) трифенилфосфиноксида с т.пл. 154°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Обработкой эфирных экстрактов выделяли 3,5 *г* (50%) трифенилфосфина с т.пл. 79°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трифенилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. Смесь 10 *г* (0,038 *моля*) трифенилфосфина и 3,2 *г* (0,038 *моля*) 2-метил-3-бутин-2-ола нагревали в запаянной ампуле при температуре 140°С в течение 24 *ч*. Перегонкой в вакууме выделяли 0,2 *г* (18,1%) смеси двух изомерных 3-метилбутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 и 1,1 *г* (34,2%) исходного 2-метил-3-бутин-2-ола согласно данным ПМР спектров [2]. Остаток экстраги-

ровали эфиром, сушили в вакууме и получали 2,6 *г* (23,7%) трифенилфосфиноксида с т.пл. 154°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Обработкой эфирных экстрактов выделяли 6,9 *г* (68,4%) трифенилфосфина с т.пл. 79°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,5-диметил-3-гексиндиолом-2,5. Смесь 4,8 *г* (0,024 *моля*) трибутилфосфина и 3,4 *г* (0,024 *моля*) 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5 нагревали в запаянной ампуле при температуре 160°С в течение 8 *ч*. Перегонкой в вакууме получали 0,2 *г* (24,9%) смеси 3-метил-бутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 в соотношении 1,5:1 по данным ПМР спектра [2] и 2,2 *г* (41,7%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 127-133°С/1 *мм рт. ст.* Получали также 0,5 *г* (37,5%) ацетона (по ГЖХ) и 1,7 *г* (25%) дибутил-(1-бутил-3-метилбутен-2-ил)фосфиноксида с т.кип. 170-180°С/1 *мм рт. ст.* Масс-спектр (М+Н) 286. Обратно выделяли 0,6 *г* (12,5%) трибутилфосфина в виде йодметилата с т.пл. 134-136°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,5-диметил-3-гексиндиолом-2,5 в присутствии воды. Смесь 10,5 *г* (0,052 *моля*) трибутилфосфина, 7,5 *г* (0,052 *моля*) 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5 и 4,7 *г* воды нагревали в запаянной ампуле при температуре 140°С в течение 16 *ч*. Перегонкой в вакууме получали 1,7 *г* (38,5%) смеси 3-метилбутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 по данным ПМР спектра [2] и 5,9 *г* (51,9%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 127-133°С/1 *мм рт. ст.* Получали также 1,1 *г* (36,5%) ацетона (по ГЖХ). Обратно выделяли 1,5 *г* (34,6%) 2-метил-3-бутин-2-ола по ПМР и 2,8 *г* (26,9%) трибутилфосфина в виде йодметилата с т.пл. 134-136°С, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

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

ԵՐԲՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ՋՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՋԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ երրորդային ֆոսֆինների և β–ացետիլենային սպիրտների ռեակցիայի իրականացումը ջրի ներկայությամբ հանգեցնում է վերականգնման արգասիքների՝ ալիլային սպիրտների ելքերի զգալի բարձրացմանը: Նշված արդյունքները խոսում են ի օգուտ նախկինում մեր կողմից առաջարկված ռեակցիայի սխեմայի, համաձայն որի տեղի է ունենում ֆոսֆորհետաինի միջանկյալ առաջացում: Ցույց է տրված, որ ջրի ներկայությամբ 2–մեթիլ–3–բուտին–2–ոլի և տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդեցության արդյունքում վերականգնման արգասիքների հետ մեկտեղ ցածր ելքով առաջանում է նաև բուտիլային խմբի անիոնոտրոպ միգրացիայի արգասիք հանդիսացող դիբուտիլ–(1–բուտիլ–3–մեթիլ–2–բուտենիլ) ֆոսֆինօքսիդ: Քննարկվում է նրա առացման հնարավոր սխեման: Տրիբուտիլֆոսֆինի և տետրամեթիլբուտինդիոլ–1,4–ի ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են նույն արգասիքները, ինչ որ առացվում են տրիբուտիլֆոսֆինի և 2–մեթիլ–3–բուտին–2–ոլի փոխազդման ժամանակ: Ստացված արդյունքները հանգեցնում են այն եզրակացության, որ տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդումը տետրամեթիլբուտինդիոլ–1.4–ի հետ ընթանում է միջանկյալ 2–մեթիլ–3–բուտին–2–ոլի առաջացմամբ կամ անմիջականորեն դիոլից, կամ վերջինիս և տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդման արգասիքի տրոհման շնորհիվ:

THE REACTION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH ACETYLENIC ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF WATER

S. K. BARSEGIAN, G. Ts. GASPARIAN, M. J. HOVAKIMIAN and M. H. INJIKIAN

It has been established that the reaction of tertiary phospines with β-acetylenic alcohols in the presence of water leads to the hydrogenation products – allylic alcohols with considerably higher yields than in the case of its absence. These data are in the accordance with the scheme of the reaction prior proposed by us. It has been found that in the case of 2-methyl-3-butyne-2-ol together with the hydrogenation products the small amounts of the product of anionotropic migration of butyl group are formed. The mechanism of this reaction is discussed. The reaction of tributylphosphine with tetramethylbutynediol-1,4 has been studied as well. It is supposed that this reaction proceeds through intermediate 2-methyl-3-butyne-2-ol which is formed either immediately from the diol or as a result of decomposition of the product of its reaction with tributylphosphine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гаспарян Г.Ц., Киноян Ф.С., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* – Арм. хим. ж., 1984, т.37, №12, с.763.
2. *Гаспарян Г.Ц., Минасян Г.Г., Овакимян М.Ж., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.* – Арм. хим. ж., 1986, т.39, №7, с.445.
3. *Гаспарян Г.Ц., Петровский П.В., Паносян Г.А., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* – ЖОХ, 1987, т.57, вып.8, с.1914.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.832

ТИЕНОХИНОЛИНЫ

В. В. ДАБАЕВА, А. С. НОРАВЯН, Б. Д. ЕНОКЯН и В. Н. МАДАКЯН

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

Поступило 7 X 1992

В обзоре рассмотрены методы синтеза и химические свойства тиенохинолинов.

Библ. ссылок 68.

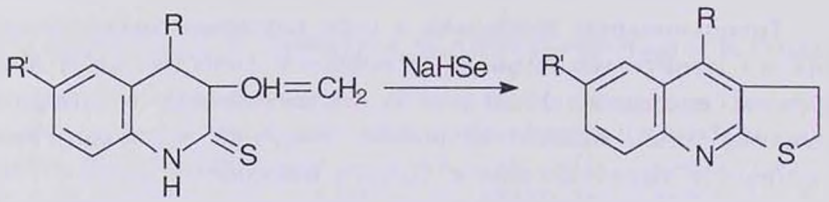
Тиенохинолины привлекли к себе внимание химиков-синтетиков сравнительно недавно. Основное количество работ появилось за последние 15-20 лет и соответственно в литературе имеются лишь немногочисленные сведения о биологической активности тиенохинолинов. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о выраженной анальгетической [1], противовоспалительной [2-4], ингибирующей фосфодиэстеразу [5], антибактериальной [6], антиаллергической [7] активности ряда производных тиенохинолинов. Исходя из того, что имеющаяся на сегодняшний день информация о тиенохинолинах не исчерпывает всех потенциальных синтетических и фармакологических возможностей этих соединений, мы предприняли попытку обобщения имеющихся данных по методам синтеза и превращениям этого перспективного класса конденсирования соединений.

А. Методы синтеза тиено(2,3-в)хинолинов

Анализ имеющихся литературных данных выявил два основных направления, по которым осуществлялся синтез тиено(2,3-в)хинолинов. Первое направление включает методы, в результате которых получаются соединения, не содержащие активных функциональных групп, что затрудняет их дальнейшие превращения. Методы, включенные во второе направление, позволяют получить соединения с активными функциональными группами.

Основными исходными веществами, которые использовались для осуществления синтеза тиено(2,3-в)хинолинов вышеуказанными методами, являлись производные 2-тиохинолинов. Характер заместителей в 3-ем положении пиридинового кольца определяет основные различия между методами. Сначала обсудим методы первой группы.

Если в 3-ем положении исходного хинолина имеется винильная группа, то получаются тиено(2,3-в)хинолины с незамещенными тиофеновыми кольцами. Индийскими химиками для подобных синтезов были использованы 3-винил-2-тиопроизводные хинолинов [8-11].



R, R'= H, CH_3 , C_6H_5

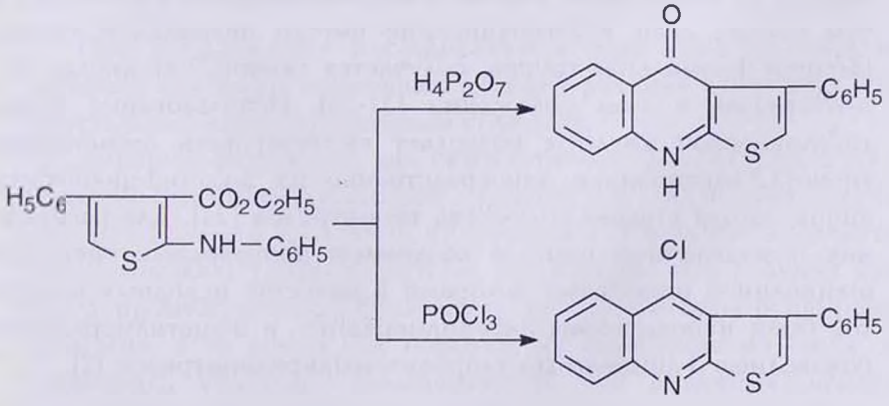
При применении в качестве исходного 2-оксопроизводного предварительно были проведены его хлорирование с помощью хлорокиси фосфора и обработка тиомочевиной с получением необходимых 3-винил-2-тиопроизводных. В последних было осуществлено присоединение брома по двойной связи и дегидробромирование, сопровождающееся циклизацией [12,13].

Оригинальным способом получения 2,3-дигидротиено(2,3-в)хинолинов является метод, предложенный Тимоти и др. [14,15]. Как сходное вещество авторы используют 2-оксопроизводные хино-

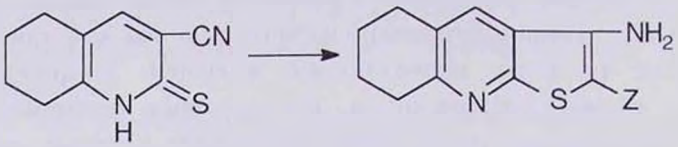
линов. Применение сильного сульфурирующего агента – пентасульфида фосфора, позволяет избежать образования промежуточных 2-хлор- или 2-тиопроизводных. При этом было установлено, что, если кипячение вести в диоксане, то выделяется тетрагидропроизводное. Кипячение же последнего с пентасульфидом фосфора в пиридине приводит к ключевому продукту. В ряде случаев для получения 1,1-диоксидо-2-фенил-3-гидрокситиено(2,3-в)хинолинов исходили из 2-тио-3-формилхинолинов, которые в результате ряда превращения были переведены в соответствующие бензил-2-(3-метоксикарбонил)сульфоны [16,17]. Дальнейшее кипячение их в метаноле в присутствии метилата натрия приводит к натриевым солям соответствующих тиено(2,3-в)хинолинов.

Несомненно, заслуживает внимания метод синтеза, основанный на циклизации фуранкарбоксанилидов под действием пентасульфида фосфора, позволяющий получить 2,3-дигидропроизводные тиено(2,3-в)хинолинов, последующее бромирование N-бромсукцинимидом и дегидробромирование которых приводят к целевым продуктам [17].

Представляются интересными и синтезы, основанные на использовании неконденсированных производных тиофена. Так, например, при кипячении 2-амино-3-этоксикарбонилтиофена с циклогексаноном в среде гексаметапола получается производное тиено(2,3-в)хинолина [18-19]. Аналогично этому 2-ариламино-4-фенил-3-этоксикарбонилтиофен с легкостью подвергается внутримолекулярной циклизации и, в зависимости от условной реакции, образуется тиено(2,3-в)хинолин-4-он или соответствующее 4-хлорпроизводное (20).

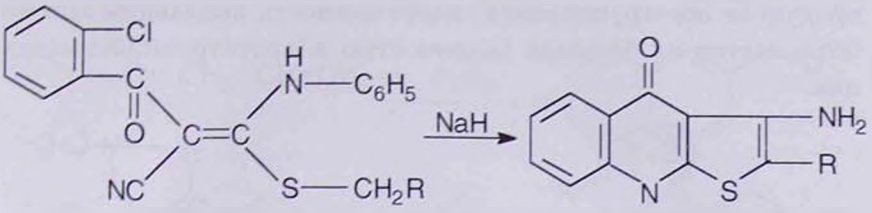


Наиболее важное значение имеют методы синтеза, позволяющие синтезировать тиено(2,3-в)хинолины с активными функциональными группами, которые могут стать основой для новых превращений. В этом смысле легкодоступные 2-тио-3-цианопроизводные хинолинов являются ключевыми веществами для получения большого числа интересных структур, благодаря тому, что они легко алкилируются по атому серы галогеналкилами, эфирами и амидами галогенкарбоновых кислот и хлорацетонитрилом [21-28,6]. Тиено(2,3-в)хинолины можно получить как через выделение промежуточных алкилированных продуктов с дальнейшей обработкой их алкоголятом натрия, так и без выделения их. Для этого достаточно применение избытка щелочи.



$$Z = CN\ ,\ CO_2CH_3\ ,\ CO_2C_2H_5\ ,\ C_6H_5CO\ ,\ CONH_2$$

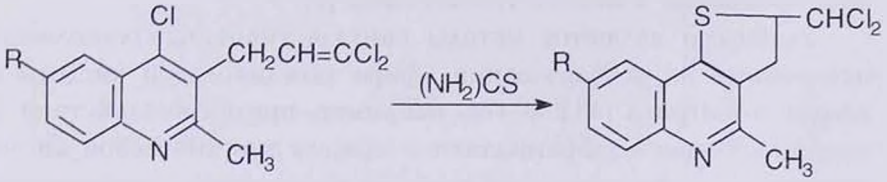
Менее изученным классом соединений являются аминокислоты тиофенового ряда, химические превращения которых остаются до настоящего времени практически мало исследованными. В принципе, они могут быть синтезированы гидролизом соответствующих эфиров аминокарбоновых кислот, как в случае 3-амино-2-тиено(2,3-в)пиридинов [29]. Однако Шараниным, Шестопаловым и др. был применен методы Торпа-Циглера, основанный на циклизации 3-циано-2-хинолилуксусных кислот [30]. В том случае, если в 2-тиохинолине вместо нитрильной группы имеется формильная группа, получается тиено(2,3-в)хинолин без заместителя в 3-ем положении [31-33]. Использование эфира тиогликолевой кислоты позволяет синтезировать аминоэфиры тиено(2,3-в)хинолинов непосредственно из 2-хлор-3-цианохинолинов, минуя стадию получения тионитрилов [34]. Для расширения возможностей синтеза различных производных тиено(2,3-в)хинолинов немецкими авторами в качестве исходных продуктов были использованы 3-фенилмеркапто- и 3-ацетилмеркаптопроизводные 3-анилино-2(о-хлорбензоил)акрилонитрилов [2].



R=CH_3CO , C_6H_5CO

Б. Методы синтеза тиено(3,2-с)хинолинов

При рассмотрении имеющихся публикаций по синтезу тиено(3,2-с)хинолинов оказывается, что в основном получены2,3-дигидропроизводные этих соединений [35-40]. Гюльбудагяном и др. синтезированы 2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины исходя из 3-(2-дихролаллил)-2-метил-4-хлорхинолинов [41]. При этом ожидалось образование также шестичленного – тиопиранового кольца. Авторами предполагается, что решающим фактором для образования пятичленного цикла является J-эффект атомов хлора.

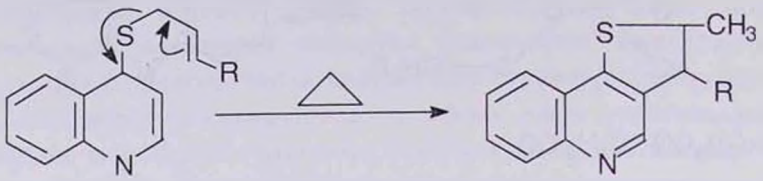


R=H , CH_3 , $CO_2C_6H_5$

При продолжении исследований в этой области теми же авторами благодаря изменению условий реакции были выделены кристаллические тиоуроние вые соли [42].

Хорошие результаты дал синтез тиено(3,2-с)хинолинов из 4-аллилтио-3-метилтиохинолинов [3,4,43]. В последнем случае вместе с целевым продуктом получается и небольшое количество бис-(4-хинолил)сульфида. Авторы утверждают, что реакция идет через промежуточное образование продуктов перегруппировки Клайзена, в то время как попытки их выделения из смеси не увенчались успехом. Предполагается, что конечный продукт образуется прототропной циклизацией ранее образованных

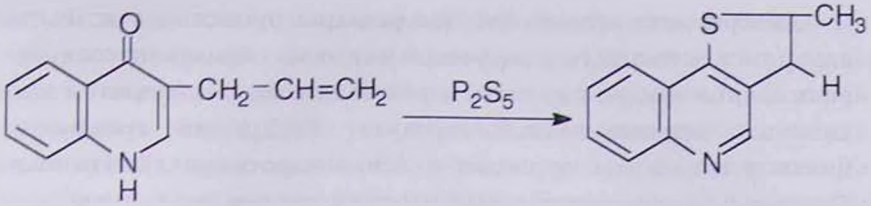
продуктов перегруппировки, невозможность выделения которых объясняется их большой склонностью к прототропной циклизации.



R= H , CH_3

Это воззрение согласуется с данными другой работы тех же авторов, предложивших оригинальный метод синтеза 2-метилтиено(3,2-с)хинолина из двух различных исходных веществ: из соответствующего пропаргилсульфида путем двухчасовой термической обработки и дегидробромированием 2-бромэтил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолина, полученного в свою очередь бромированием 3-аллил-4-тиохинолина [4].

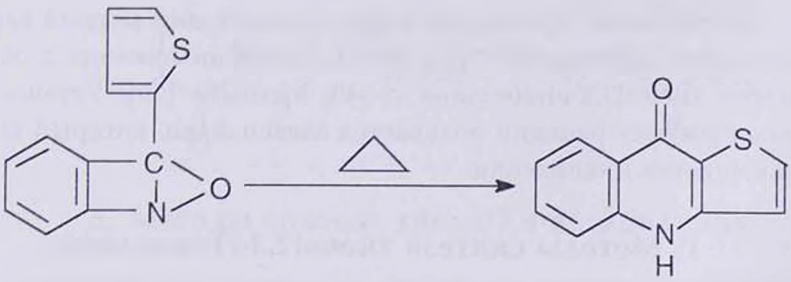
Удобными являются методы синтеза тиено(3,2-с)хинолинов, основанные на использовании эфира тиогликолевой кислоты и хлорацетонитрила [45,46]. Так, например, при взаимодействии 3-этоксикарбонил-4-хлорхинолина с эфиром тиогликолевой кислоты получается бис-эфир, который без выделения из реакционной среды подвергается циклизации Дикмана. Или же атом хлора заменяют на меркапто-группу взаимодействием с тиомочевиной и затем полученный меркапто-эфир обрабатывают хлорацетонитрилом. Использование пентасульфида фосфора позволяет получить тиено(3,2-с)хинолины из 4-оксохинолинов в одну стадию, минуя стадию выделения 4-хлорхинолинов. Так, кипячение 3-аллил-4-оксохинолина с пентасульфидом фосфора в диоксане приводит к соответствующему 2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолину [47-49].



В литературе описываются и другие способы синтеза, но они малоэффективны. Так, например, применение фотолиза не обеспечило высокие выходы продукта (38%) [50]. Попытка же синтеза из 2-(2-азидофенил)-3,5-диметилтиофена путем термолиза приводит к смеси двух продуктов, в которой содержание тиено(3,2-с)хинолина всего лишь 35% [51,52].

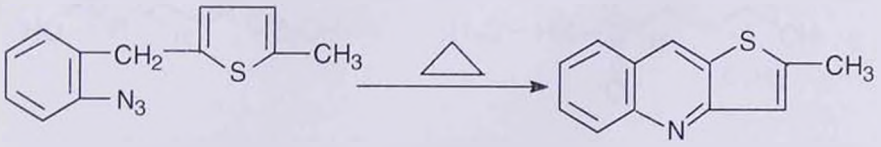
В. Методы синтеза тиено(3,2-в)хинолинов

Первая публикация о тиенохинолинах была посвящена синтезу тиено(3,2-в)хинолина. Он был получен в 1936 г. термолизом С-2 тиенилантранила [53].



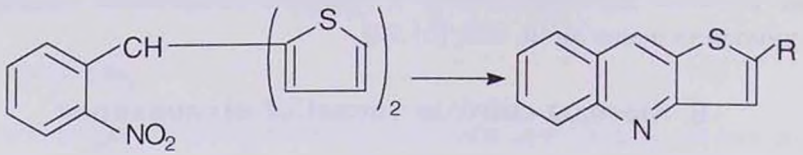
С хорошими выходами (55-70%) 2,3-дигидротиено(3,2-в)хинолины получают при конденсации о-аминобензофенона или о-аминоацетофенона с производными тетрагидротиофен-3-она [54,55]. Дегидрогенизация полученных 2,3-дигидротиено(3,2-в) хинолинов при нагревании с дихлордицианобензохиноном приводит к тиено(3,2-в)хинолинам.

Одним из продуктов термического разложения 2-(2-азидобензил)тиофенов при 180-190°С является тиено(3,2-в)хинолин [55].



Авторы доказывают, что эта реакция происходит вследствие внутримолекулярного внедрения нитрена, образующегося после разложения азидной группы, в результате чего получается азиридиновый промежуточный продукт. Раскрытие трехчленного цикла в последнем приводит к 4,9-дигидротиено(3,2-в)хинолину. Так как в реакционной среде имеется нитрен, то быстро происходит дегидрогенизация и получается тиено(3,2-в)хинолин.

Такой же механизм внедрения нитрена наблюдается и при деоксигенировании о-нитрофенил-ди-(5-тиено-2-ил)метанов кипячением в кумоле с триэтилфосфитом [56,57].

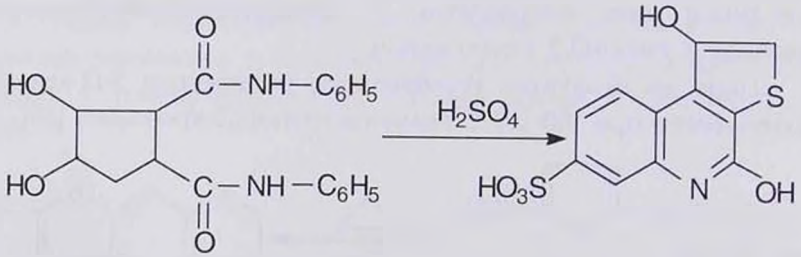


R=H, CH_3, C_2H_5, $C(CH_3)_3$

Английскими исследователями осуществлен быстрый вакуумпиролиз о-замещенного трет.-бутоксикарбониланилина с образованием тиено(3,2-в)хинолина с 54% выходом [58]. Установлено, что в процессе реакции получается азаксилилен, который быстро подвергается циклизации.

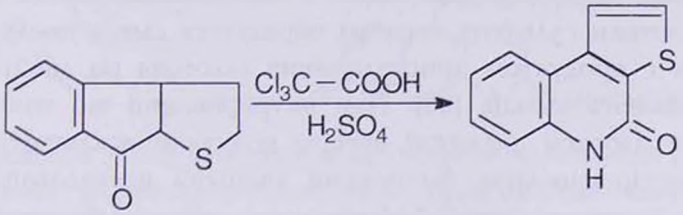
Г. Методы синтеза тиено(2,3-с)хинолинов

Первый метод синтеза тиено(2,3-с)хинолинов нагреванием 3,4-дигидрокси-2,5-дифенилкарбамидотиофена в концентрированной серной кислоте был осуществлен индийскими химиками в 1937 году [59].



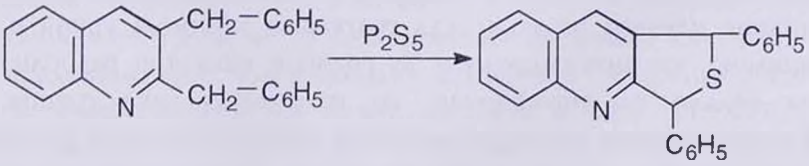
В продолжение исследований в области химии конденсированных тиофенов японскими химиками была изучена возможность перегруппировки Клайзена на примере аллил-3-хинолилсульфидов [60,61]. Было установлено, что в зависимости от условий проведения реакции получаются различные продукты. Так, например, если аллилсульфид нагревают два часа в диметиланилине в атмосфере аргона, то образуются два продукта циклизации – с 66% выходом 2-метил-1,2-дигидротиено(2,3-с)хинолин и с 15% выходом 2,3-дигидро-1Н-тиопирано(2,3-с)хинолин. Без растворителя получается еще около 7% 2-метилтиено(2,3-с)хинолина.

Определенный интерес представляет синтез производных тиено(2,3-с)хинолинов из оксоинденотиофенов. Было замечено, что нагревание последних в трихлоруксусной кислоте в присутствии азида натрия и серной кислоты приводит к расширению цикла и образованию производных тиено(2,3-с)хинолинов или тиено(2,3-с)изохинолинов (окончательно не установлено) [62].



Д. Методы синтеза тиено(3,4-в)хинолинов

Имеются всего лишь три ссылки на получение производных тиено(3,4-в)хинолинов. Так, например, при термической обработке 3-анилино-4-этоксикарбонилдигидротиофена происходит закрытие в цикле и образуется 4Н-1,3,4,9-тетрагидротиено(3,4-в)хинолин-9-он [63]. Производное того же ряда с двумя фенильными группами в тиофеновом цикле было получено при кипячении 2,3-дибензоилхинолина в пиридине с пентасульфидом фосфора [64].



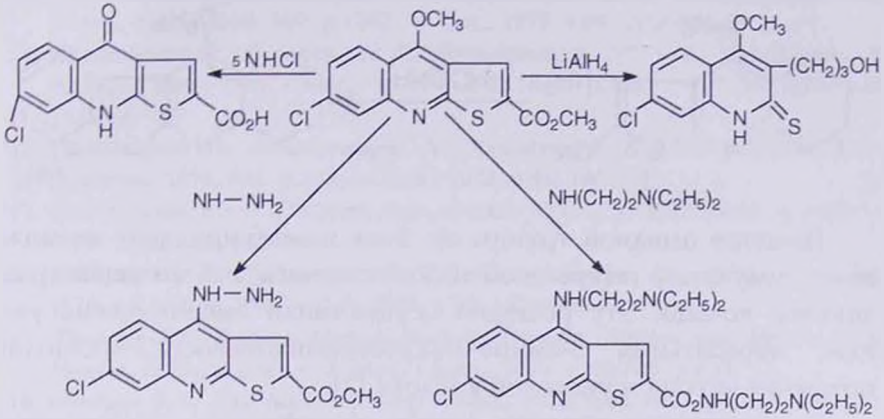
Третий метод заключается в окислении 3-карбокси-2-метил-6-хлоро-4(2-фторофенил)хинолина хлористым тионилом [65].

Некоторые превращения тиено(2,3-в)хинолинов

С учетом ограниченного числа методов получения тиено(2,3-в)хинолинов естественно было предположить, что реакционноспособность их будет мало изучена. И действительно, известные в литературе превращения затрагивают в основном реакционноспособные заместители — аминогруппу в 3-ем положении, карбоксильную, этоксикарбонильную, амидную, цианогруппы во 2-ом положении. Лишь в некоторых работах авторами исследована реакционноспособность тиофеновых и пиридиновых колец. В них, в частности, изучены реакция окисления гетероатомов, реакции замещения, а также присоединения по двойной связи тиофенового кольца. Так, например, оказалось, что при взаимодействии тиено(2,3-в)хинолинов с галогенами в серной кислоте в присутствии сульфата серебра образуется смесь продукта замещения с продуктом присоединения галогена по двойной связи тиофенового кольца [66]. При нитрировании же концентрированной азотной кислотой авторы получили исключительно 2,3-динитропроизводное. Японскими учеными исследовано окисление 2,3-дигидротиено(2,3-в)хинолинов моноперфталевой кислотой и установлено, что в зависимости от количества моноперфталевой кислоты могут образоваться либо монооксиды, либо диоксиды [36]. Так, при взаимодействии 2,3-дигидротиено(2,3-в)хинолина с эквивалентным количеством моноперфталевой кислоты получаются S-оксиды этих соединений, когда же реакция проводится в тех же условиях, но с двукратным количеством кислоты, то образуются S,S-диоксиды.

Наличие активных функциональных групп в тиено(2,3-в)хинолинах расширяет возможности их дальнейших превращений. На примере 4-метокси-7-хлоро-2-этоксикарбонилтиено(2,3-в)хинолина изучена возможность гидролиза эфирных групп и установлено, что при гидролизе 5N соляной кислотой гидролизуется не только сложноэфирная, но и метоксильная группа [32]. Восстановление же алюмогидридом лития приводит к раскрытию тиофенового кольца. В то же время оказалось, что 4-метоксигруппа является очень подвижной и легко подвергается реакции

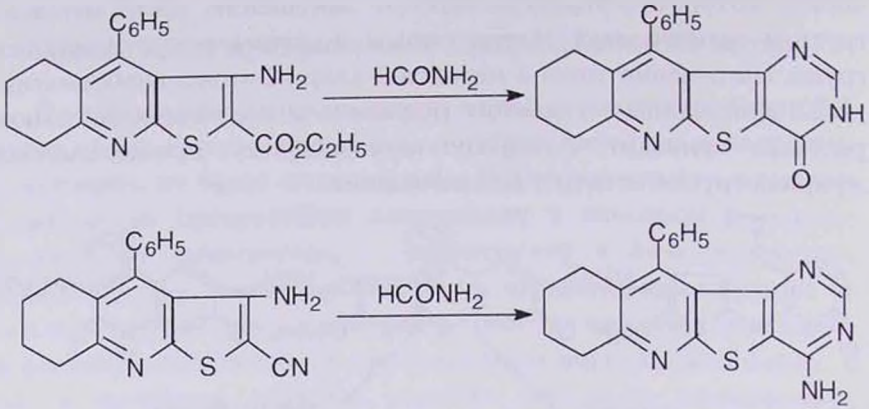
нуклеофильного замещения при взаимодействии, в частности, с диэтиламиноэтиламином с образованием амино-амида, ПМР спектр которого свидетельствует о замещении обеих метоксигрупп и наличии двух эквивалентных 2-диэтиламиноэтиламинных групп. Нагревание тоже 4-метокси-7-хлоро-2-этоксикарбонилтиено(2,3-в)хинолина с гидратом гидразина в бензольноэтанольном растворе приводит к гидразинопроизводному, причем сложноэфирная группа остается без изменения.



Шараниным, Шестопаловым и др. проделана большая работа по изучению реакционноспособности производных тиено(2,3-в)хинолинов. Изучение поведения аминокислот в концентрированной фосфорной кислоте при комнатной температуре показало, что они с легкостью подвергаются декарбоксилированию и с высокими выходами образуют 3-аминотиено(2,3-в)хинолины [30]. Были осуществлены реакции, протекающие одновременно по обеим функциональным группам, доказывающие их вицинальное положение. А именно, взаимодействием аминокарбоновой кислоты с уксусным ангидридом получены соответствующие оксазины и, кроме того, осуществлена реакция диазотирования аминогруппы с последующим сочетанием с 2-нафтолом (23).

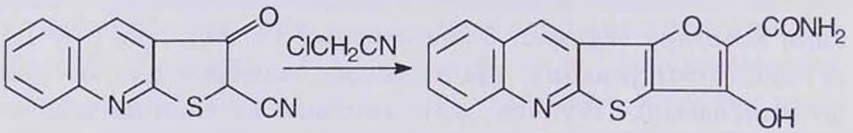
Наличие аминогруппы в 3-ем положении и циано- или этоксикарбонильной групп во 2-ом положении позволяет синтезировать представителей новой конденсированной гетероциклической системы, содержащей пиримидиновое кольцо [21,23,27,34, 67,68], причем, в зависимости от характера функциональной группы во 2-ом положении получаются разные производные. Так, кипячение аминоэфира в формамиде приводит к соответст-

вующему конденсированному пиримидинону, а аминонитрила — к 4-аминопиримидину.



Наличие амидной группы во 2-ом положении дает возможность получения гетероциклической системы, содержащей триазиновое кольцо. Эту реакцию осуществили американские ученые, обрабатывая 3-амино-2-карбоксамидотиено(2,3-в)хинолин нитритом натрия в уксусной кислоте [7].

В заключение отметим другое оригинальное превращение производных тиено(2,3-в)хинолинов, позволяющее синтезировать фуро(2,3-d)тиено(2,3-в)хинолины взаимодействием соответствующих кетонитрилов с хлорацетонитрилом в присутствии полифосфорной кислоты [28].



ЛИТЕРАТУРА

1. *Dieter Binder, Cristian R. Noe, Walter Bilek, Manfred Kubjauk* — Archiv der Pharmazie, 1981, v.314, №3, s.228.
2. *Rudorf W.D.* — Tetrah., 1978, v.34, №6, s.725.
3. Пат. 6903, 825 (1969), Япония/ *Makisumi Yasuo* — C.A., 1969, v.70, 106488a.
4. Пат. 7342, 638 (1973), Япония/ *Makisumi Norio* — C.A., 1974, v.81, 3908k.

5. *Harrison E.A., Rice K.C., Rogers M.E.* — J. Heterocycl. Chem., 1977, v.14, №5, p.909.
6. *Awad, Ibrahim M.A., Abdel-Rahman, Addu E., Bakhite, Etifi A.* — Collect Czech. Chem. Commun., 1991, v.56, №8, 1749 — C.A., 1991, v.115, 232110g.
7. Пат. 126. 487 (1984), Европа/ *McCarthy J.R., Winder P.J.* — C.A., 1985, v.102, 132076r.
8. *Shanmugam P., Kanakarajan K., Soundararajan N.* — Synthesis, 1976, №9, p.595. — C.A., 1977, v.86, 29686g.
9. *Raja T.K.* — Curr. Sci., 1981, v.50, №8, p.364. — C.A., 1981, v.95, 42960e.
10. *Shanmugam P., Kanakarajan K.* — Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., 1976, v.31B, №9, p.1297. — C.A., 1977, v.86, 29684n.
11. *Shanmugam P., Kanakarajan K., Soundararajan N.* — Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., 1976, v.31B, №12, p.1685. — C.A., 1977, v.86, 155538f.
12. *Shanmugam P., Soundararajan N., Kanakarajan K., Gnanackaron A.* — Synthesis, 1976, №4, p.253. — C.A., 1976, v.84, 180107f.
13. *Shanmugam K.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, №18, p.2024. — C.A., 1978, v.88, 74315v.
14. *Shanmugam P., Thiruvengadam T.K., Soundararajan N.* — Org. Prep. Int., 1976, v.8, №6, p.279. — C.A. 1977, v.86, 155542c.
15. *Timothy Jen, Barbara Dienel, Frederic Dowalo, Helene van Howen, Pawl Bender, Berhard Low.* — J. Med. Chem., 1973, v.16, №6, p.633.
16. *Harrison E.A., Rice K.C.* — J. Org. Chem., 1979, v.44, №17, p.2977.
17. *Gnanaskaran A., Sounararajan N., Shanmugam P.* — Synthesis, 1977, №9, p.612. — C.A., 1978, v.88, 22695z.
18. *Corral Carlos, Madronero Ramon, Ulecia Nelida.* — Afinidad, 1978, v.35, №354, p.129. — C.A., 1978, v.89, 129477c.
19. *Osbirk Arne, Pedersen Erik.* — Acta Chem. Scand., Ser. B., 1979, v.B.33, №5, p.313.
20. *Schafer H., Jablokoff H., Hentschel V., Gewald K.* — J. of pract. Chem., 1984, v.326, №6, s.917.
21. *Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М.* — ЖОрХ, 1982, т.18, вып.9, с.2003ю
22. *Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М.* — ЖОрХ, 1984, т.20, вып.9, с.2002.
23. *Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков А.М.* — ЖОрХ, 1984, т.20, вып.7, с.1539.
24. *Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Шестопалов А.М.* — ЖОрХ, 1985, т.21, вып.11, с.2470.
25. *Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М.* — ЖОрХ, 1982, т.18, вып.8, с.1783.
26. *Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Литвинов В.Н.* — ЖОрХ, 1986, т.22, вып.9, с.1962.
27. *Tilok Raj T., Sarvottam G. Ambecar.* — J. Chem. Research, 1988, №2, p.50.
28. *Srivastava P.R., Bhaduri P.A.* — J. Het. Chem., 1987, v.24, p.219.

29. *Шведов В.И., Сычев Т.П., Сакович Т.В.* — ХГС, 1979, №10, с.1331.
30. *Шестопалов А.М., Шаранин Ю.А.* — ЖОрХ, 1984, т.20, вып.9, с.1991.
31. *Balkrischen Bhat, Bhaduri Amiya Prasad.* — Synthesis, 1984, №8, p.673. — C.A., 1985, v.102, 78747t.
32. *Roy Hull, Mrs. Patricia J. van den Brock, Michael L. Swain.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, №22, p.2271.
33. *Roy Hull.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, №23, p.2911.
34. *Neelima Bhat Balkrishen, Bhaduri Amiya Prasad.* — J. Heterocycl. Chem., 1986, v.23, p.925.
35. *Yoshikata Kuwayama, Seigokataoka.* — Yakugaku Zasshi, 1965, v.85, №3, p.271.
36. *Goro Kobayashi, Yoshikata Kuwayama, Shimako Okamura.* — Yakugaku Zaasshi, 1963, v.83, p.234.
37. *Satoshi Nagaoka.* — Yakugaku Zasshi, 1961, v.81, p.479. — C.A., 1961, v.55, 19924a.
38. Пат. 6904, 988 (1969), Япония/ *Makisumi Yasuo.* — C.A., 1969, v.71, 3375c.
39. Пат. 1,965,309 (1970), ФРГ/ *Makisumi Yasuo.* — C.A., 1970, v.73, 77215p.
40. Пат. 883,900 (1953), ФРГ/ *Farbenfabriken Bayer.* — C.A., 1958, v.52, 20208a.
41. *Гюльбудагян Л.В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В.Г., Кочко Т.В.* — Арм. хим. ж., 1976, т.29, №4, с.365.
42. *Гюльбудагян Л.В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В.Г.* — Арм. хим. ж., 1978, т.31, №4, с.254.
43. *Makisumi Yasuo.* — Tetrah. Lett., 1966, №51, p.6399.
44. *Makisumi Yasuo, Murabayashi Akira.* — Tetrah. Lett., 1969, №24, p.1971.
45. *Gary M. Coppolo, Goetz E. Hardtmann.* — J. Heterocycl. Chem., 1981, v.18, p.917.
46. *Gerald Horbin, Borries Kubel, Adolf Studence, Cerhard Salbeck.* — Liebigs Ann. der Chemie, 1979, №3, s.387.
47. Пат. 2, 650,226 (1953), США/ *Hans Andersag, Helmut Timmler.* — C.A., 1954, v.48, 12182i.
48. Пат. 7342, 639 (1968), Япония/ *Vfkisumi Norio.* — C.A., 1969, v.71, 3909m.
49. Пат. 6904,987 (1969), Япония/ *Makisumi Vasuo.* — C.A., 1969, v.71, 3374b.
50. Пат. 5714, 6774 (1982), Япония/ Jpn. Kokai Tokkyo Koho. — C.A., 1983, v.98, 143394r.
51. *Lindley J.M., McRobbie Ian M., Meth.-Cohn Otto, Suschitzky Hans.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1977, №19, p.2194.
52. *McRobbie Ian M., Meth.-Cohn Otto, Suschitzky Hans.* — Tetrah. Lett., 1976, №12, p.929.
53. *Steinkorf W., Gunter Eva* — Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1936, v.522, s.28.
54. *Kempter G., Zanker P., Zurner H.* — Archiv der Pharmazie, 1967, v.300, №10, s.829.
55. *Geoffrey R. Cliff, Gurnos Jones, John M. Woolard.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1974, №17, p.2072.
56. *Gurnos Peter.* — Tetrah. Lett., 1979, №16, p.1445.

57. *Haues Peter C., Jones Gurnos, Keates Claire, Kladko Irene, Roadley Peter.* – J. Chem. Res. Synap., 1980, №9, p.288. – C.A., 1981, v.94, 15470t.
58. *Fishwick Colin W.G., Storr Richard C., Manley Paul W.* – J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, №19, p.1304.
59. *Tejendra N. Ghosh.* – J. Indian Chem. Soc., 1937, v.14, p.713. – C.A., 1938, v.32,41.
60. *Matisumi Yasuo, Murabayashi Akira.* – Tetrah. Lett., 1969, №29, p.2449.
61. *Matisumi Yasuo, Murabayashi Akira.* – Tetrah. Lett., 1969, №29, p.2453.
62. *Arcus C.L., Barret G.C.* – J. Chem. Soc., 1960, p.2098.
63. *MacDowell D.W.H., Jeffries Alfred T., Meyers Martin B.* – J. Org. Chem., 1971, v.36, №10, p.1416.
64. *Haddadin Makhluf J., Chelhot Nabil C., Pierdou Maria.* – J. Org. Chem., 1974, v.39, №22, p.3278. – C.A., 1974, v.81, 169510z.
65. *Walser Armin, Flynn Thomas.* – J. Het. Chem., 1978, v.15, №4, p.687.
66. *Soundararajan N., Palanippan R., Nagarijan S., Thingular R.R.* – J. Chem. Res. Synap., 1980, 1Ve., p.201. – C.A., 1980, v.93, 239279e.
67. *Abdel-Rahman, Abdu E.; Awad, Ibrahim M.A.; Bakhite, Etify* – Posphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., 1991, v.60, №3-4, p.189. – C.A., 1991, v.115, 92228z.
68. *Ray, T. Tilak, Ambekar, Sarvottiam Y.* – J. Indian Chem. Soc., 1990 , v.67, №3, 260.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.735+547.833.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

Р. Э. МАРКАРЯН, Г. К. АЙРАПЕТЯН, Э. А. МАРКАРЯН и А. С. НОРАВЯН

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

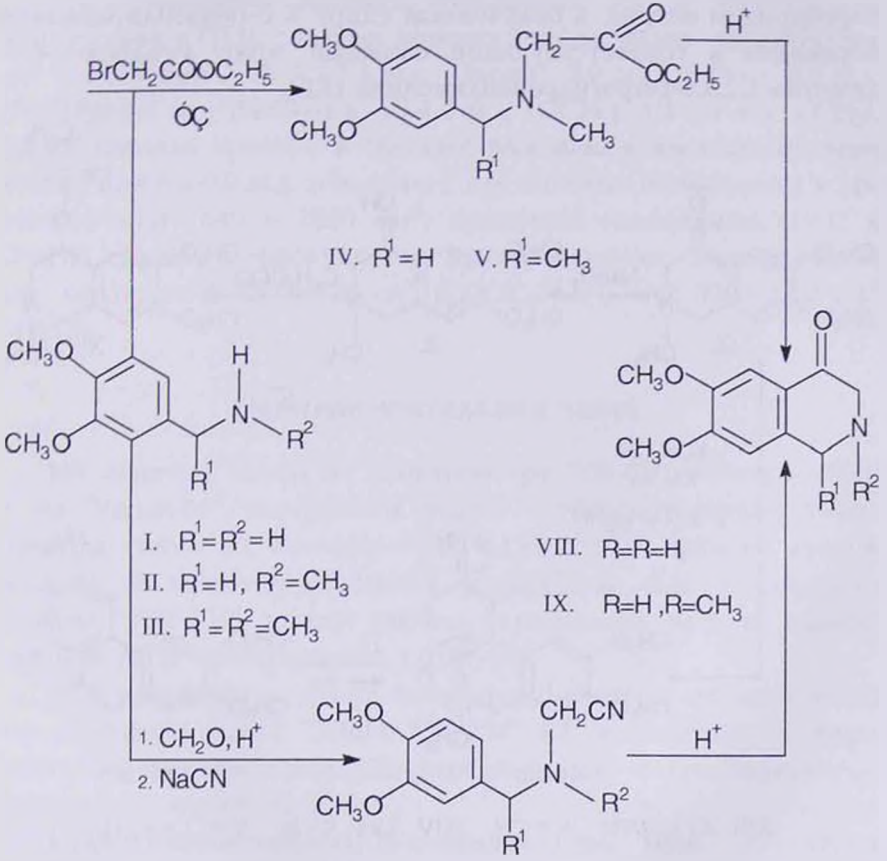
Поступило 10 IX 1993

Для получения замещенных 4-оксоизохинолинов применена циклизация соответствующих N-замещенных сложных эфиров и нитрилов глицина с помощью 98% серной кислоты. Гидрированием C=0 группы боргидридом натрия (БН) получено соответствующее гидроксильное производное, которое затем превращено в О-бензойный эфир. Изучена конденсация 4-оксоизохинолина с циануксусным эфиром, а также динитрилом малоновой кислоты и дальнейшая циклизация продукта реакции Кневенагеля и серы с получением соответствующего тиеноизохинолина. Показано, что расположение атома азота в α-положении к карбонильной группе способствует образованию смеси двух веществ — целевого тиеноизохинолина и его неароматизированного по тиофеновому кольцу аналога.

Библ. ссылок 5.

В проведенных ранее работах по синтезу и изучению фармакологических свойств производных изохинолина основное внимание было уделено соединениям, содержащим спироциклические или два алкильных заместителя в четвертом положении. При этом тетрагидроизохинолины со спиротетрагидропирановым циклом представляли интерес как малотоксичные вещества с спазмолитическими и антиаритмическими свойствами [1].

С целью получения новых 4-замещенных производных изохинолина нами предпринят синтез 4-оксотетрагидроизохинолинов (VIII, IX), что открывало возможности как для выявления новых свойств 4-замещенных изохинолинов, так и для применения различных превращений карбонильной группы. В синтезе 4-оксоизохинолинов исходили из соответствующих сложных N-бензилзамещенных α-аминокислот (IV и V) [2] или же аминонитрилов VI и VII, которые были получены из 3,4-диметоксибензиламинов I-III [3].



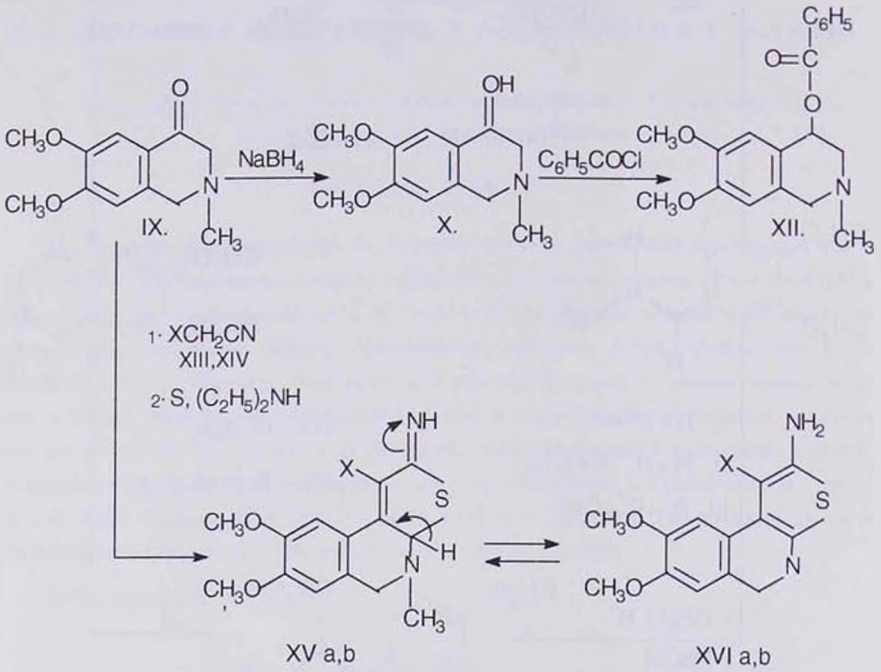
VI. R=R²=H VII. R¹=H, R²=CH₃

В отличие от известных в литературе способов получения сложных эфиров N-арилалкилзамещенных α-аминокислот [2], нами впервые для реакции N-алкилирования замещенных бензиламинов II, III этиловым эфиром бромуксусной кислоты был

применен ультразвук (УЗ), под действием которого в течении 4 *ч* получаются целевые соединения IV и V с 52-57% выходом.

Что касается циклизации сложных эфиров IV,V, а также нитрилов VI,VII, то получение 4-оксоизохинолина значительно зависит от концентрации 98%, тогда как в случае 75-80% серной кислоты [2] выход значительно понижается за счет получения продуктов частичного омыления сложных эфиров IV,V и нитрилов VI,VII.

В дальнейшем 4-оксоизохинолин IX был восстановлен боргидридом натрия, а полученный спирт X о-бензоилированием переведен в соответствующий сложный эфир 4-гидрокси-6,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (XII).



XIII, XVa, XVIa X = CN, XIV, XVb, XVIb, X = $COOC_2H_5$

Другим возможным направлением использования кетонной группы 4-оксоизохинолина IX является взаимодействие последнего с динитрилом малоновой кислоты (XIII) или цианоуксусным эфиром (XIV) — реакция Кневенагеля и дальнейшая циклизация продукта конденсации в присутствии серы и диэтиламина с образованием замещенных тиенопиперидинов аналогично [4].

При попытке проведения вышеуказанной гетероциклизации 6,7-диметокси-2-метил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (IX) установлено, что вместо целевого тиеноизохинолина со структурой XVI получается смесь изомеров, в которой присутствует также соединение с гидротиофеновым кольцом XV. Это, очевидно, имеет место потому, что ароматизация тиофенового цикла, которая должна произойти вследствие прототропной перегруппировки в третьем положении изохинолинового кольца, значительно затруднена.

Доказательством наличия соединений XV и XVI служит присутствие в ПМР спектре, помимо всех сигналов, характерных для соединений XVI: 7,3-7,4 м.д. (Наром); 3,9 м.д. (OCH_3); 3,6 м.д. ($N\text{-}CH_2$); 2,4 м.д. ($N\text{-}CH_3$) и 4,0-4,3 м.д. (OCH_2); 1,1-1,3 м.д. ($\text{-}CH_3$), также сигнала протона в третьем положении изохинолинового кольца при 6,8-6,9 м.д. и вместе с тем наличие поглощений в ИК спектре при 1640 и 1660 $см^{-1}$, присущих колебаниям C=C и C=NH связей, в совокупности с поглощениями, характерными для соединений XVI (1720 $см^{-1}$ ($COOC_2H_5$); (C≡N); 3200-3350 $см^{-1}$ ($\text{-}NH_2$)).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", спектры ПМР — на "Varian-60", внутренний эталон — тетраметилсилан. Масс-спектры сняты на спектрометре "МХ-1320" с прямым вводом образца. В качестве источника ультразвука был использован аппарат "УЗТ-101", режим работы нормальный, частота колебаний 0,88 *МГц*, интенсивность 1,0 $Вт/см^2$.

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности (А) или силуфоле марки "Silufol UV-254" (с), проявитель — пары йода. Температура плавления определена на микронагревательном столике марки "Боэциус".

1-(3,4-Диметоксифенил)-N-метилэтиламин (III). К 18,1 *г* (0,1 *моля*) 3,4-диметоксиацетофенона добавляют 150 *мл* 29% водного метиламина и нагревают при перемешивании на водяной бане до получения гомогенной смеси. Плотно закрывают и опускают в кипящую водяную баню на 48 *ч*. Затем к смеси добавляют 350 *мл* метанола и при охлаждении ледяной водой (0-2°С) в течение 6 *ч* прибавляют 9,0 *г* (0,25 *моля*) боргид-

рида натрия. Смесь оставляют на ночь, после чего растворитель отгоняют досуха, к остатку добавляют 50 *мл* воды и экстрагируют эфиром (3×200 *мл*). Высушивают над безводным сернокислым натрием, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 16,2 *г* (80,3%). Т.пл. 127-130°/1-2 *мм*, n_D^{20} 1,5370. $C_{11}H_{17}NO_2$. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 3200-3500 (=NH ассоц.). ПМР спектр, CCl_4, δ, м.д. 6,7-6,6 д (3H, H аром.); 3,7-3,6д (6H, 3,4-$(CH_3O)_2$); 3,5-3,2 кв (1H, CH-CH_3); 2,1 с (3H, N-CH_3); 1,2-1,1 д (4H, CH-CH_3, -NH). Гидрохлорид, т.пл. 192-193° (этанол). Найдено, %: N 5,70; Cl 14,85. $C_{11}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: N 6,05; Cl 15,3. ПМР спектр ($Д_2O$), δ, м.д.: 6,9-6,8 д (3H, H аром); 4,2-3,9 кв (1H, CH-CH_3); 3,7-3,6 д (6H, 3,4-$(CH_3O)_2$); 2,3 с (3H, $N-CH_3$); 1,5-1,3 д (3H, $CHCH_3$). Пикрат, т.пл. 159-160° (этанол).

Аналогично получают II. Выход 85%. Т. кип. 134°/2 *мм*. n_D^{20} 1,5465 [2].

N-Метил-3,4-диметоксибензиламиноацетонитрил (VII). К 18,1 *г* (0,1 *моля*) N-метил-3,4-диметоксибензиламина, растворенного в 200 *мл* воды, прикапывают 10-15 *мл* концентрированной соляной кислоты до pH 2-3, после чего прибавляют 10 *мл* (0,15 *моля*) цианистого натрия, растворенного в 50 *мл* воды. Начинает отделяться маслообразный конечный нитрил, pH реакционной среды 10-12. Реакционную смесь экстрагируют бензолом (3×150 *мл*), промывают водой, высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгона получают 13 *г* (59,0%) стеклообразного конечного нитрила. R_f 0,55 (а. бензол-гексан, 2:1). $C_{12}H_{16}N_2O_2$. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 2300 (C≡N). ПМР спектр, CCl_4, δ, м.д.: 6,8-6,7 д (3H, H аром); 3,7 с (6H, 3,4-$(CH_3O)_2$); 3,4-3,3 д (4H, $2NCH_2$); 2,3 с (3H, N-CH_3).

Аналогично получают VI. Выход 68%. Т.пл. 100° (3).

Этиловый эфир N-/I-(3,4-диметоксифенил)-1-этил/-N-метил глицина (V). Смесь 3,9 *г* (0,02 *моля*) I-(3,4-диметоксифенил)-II-метилэтиламина (III) и 3,4 *г* (0,02 *моля*) этилового эфира бромуксусной кислоты в 5 *мл* бензола подвергают действию УЗ в течение 4 *ч* при температуре реакционной смеси, не превышающей 45°C. По окончании отфильтровывают выпавшие белые кристаллы гидробромида исходного амина (1,5 *г*). Из фильтрата удаляют растворитель, подщелачивают 20% раствором NaOH и экстрагируют бензолом (3×100 *мл*). Бензольную вытяжку промывают

водой и бензол отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. I фракция. Т.кип. 182-185°/1 *мм*. 3,2 *г* (57,1%)-эфир V. n_D^{20} 1.5185. R_f 0,73 (а. бензол-ацетон, 4:1). ИК спектр, *ν*, $см^{-1}$: 1600 (C=C аром); 1730 (C=O). ПМР спектр, CCl_4, δ, м.д. 7,0-6,8 д (3H, H аром); 4,3-3,6 м (9H, 3,4-$(CH_2O)_2$, $CHCH_3$; CH_2O); 3,3-3,2 д (2H, N-CH_2); 2,4 с (3H, N-CH_3); 1,5-1,2 м (6H, CH_3-CH_2-, CH_3-CH).

Аналогично получен IV. Выход 52%. Т.кип. 178-180°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5220 [2].

6,7-Диметокси-2-метилтетрагидроизохолин-4-он (IX) [2].

а. К 60 *мл* 98% серной кислоты при перемешивании небольшими порциями добавляют 12,1 *г* (0,04 *моля*) гидрохлорида аминоэфира IV, нагревая до 50° в течение 2 *ч*. Охлаждают и полученную смесь при перемешивании порциями прибавляют к толченому льду (температура 0, -5°). Подщелачивают 30% раствором NaOH, отфильтровывают от образовавшегося сульфата натрия и экстрагируют хлороформом (4×150 *мл*) и действием эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлорид. Получают 2,8 *г* (27%) гидрохлорида IX. Т.пл. 252-253° (метанол) [2].

б. К 40 *мл* 98% серной кислоты при перемешивании небольшими порциями добавляют 6,6 *г* (0,03 *моля*) нитрила VII. Обработка и выделение аналогично методу А. Получают 1,8 *г* (24%) гидрохлорида IX. Т.пл. 252-253° (метанол) [3].

Аналогично получают VIII. Выход 60-70%. Гидрохлорид. Т.пл. 237-238° (метанол) [3].

4-Гидрокси-6,7-диметокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (X). К 4,4 *г* (0,02 *моля*) 6,7-диметокси-2-метил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (IX) в 50 *мл* абс. метанола при комнатной температуре небольшими порциями прибавляют 1,5 *г* (0,04 *моля*) боргидрида натрия и перемешивают при той же температуре еще 6 *ч*. Метанол отгоняют досуха. Остаток кристаллизуют из абс. эфира. Получают 2,3 *г* (51,1%) соединения X.Т. пл. 128-129° (абс.эфир) [5]. R_f 0,66 (а. бензол-метанол, 4:1). $C_{12}H_{17}NO_3$. ИК спектр, *ν*, $см^{-1}$: 1600 (C=C аром.); 3200-3600 (-OH ассоц.). ПМР спектр, $C_ДCl_3$, δ, м.д.: 6,9 с (1H, H аром); 6,3 с (1H, H аром.); 4,8 с (1H, -CH); 4,4 с (1H, CH-OH); 3,8 с (6H, 6,7-$(CH_3O)_2$) 1,3 с (2H, NCH_2-Ar); 2,8-2,4 кв (2H, NCH_2-CH) 2,3 с (3H, N-CH_3).

Гидрохлорид 4-бензоилокси-6,7-диметокси-4-гидрокси-N-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (XII). К 3,0 *г* (0,013 *моля*) аминоспирта X в 50 *мл* хлороформа и 50 *мл* бензола при перемешивании в комнатной температуре прикапывают 2,8 *г* (0,02 *моля*) бензоилхлорида (XI), растворенного в 20 *мл* бензола, и кипятят 12 *ч*. По окончании подщелачивают 10% раствором NaOH, экстрагируют бензолом (3x100 *мл*), промывают водой и растворитель отгоняют. Остаток растворяют в бензоле и переводят в гидрохлорид. Выход 1,9 *г* (40,4%). Т. пл. 136-139° (ацетон) R_f 0,26 (а. бензол-ацетон, 10:1). Найдено, %: N 3,85; Cl^- 9,74. $C_{19}H_{22}ClNO_4$. Вычислено,%: N 4,21; Cl^- 9,43. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1750 (C=O). Масс-спектр, m/z: 222 (M-105); 207 (M-120); 105 (M-222).

Конденсация 6,7-диметокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-она (IX) с динитрилом малоновой кислоты и серой (XVa, XVIa). К смеси 3,0 *г* (0,013 *моля*) 6,7-диметокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-она (IX), 0,4 *г* (0,013 *моля*) серы и 0,9 *г* (0,013 *моля*) динитрила малоновой кислоты (XIII), растворенных в 60 *мл* этанола, при температуре 45-50° прикапывают 0,3 *мл* (0,003 *моля*) диэтиламина, растворенного в 5 мл этанола. Температура реакционной смеси поднимаются до 60-62°С, при этой температуре перемешивают 1,5 *ч*. По окончании реакционную смесь вливают в 200 *мл* холодной воды и прикапывают 10% раствор хлористого водорода до нейтральной реакции среды. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и переосаждают из смеси гексан-этилацетат (30:10 *мл*). Получают 2,6 *г* (65%) смеси изомерных XVa и XVIa. Т.пл. 130-132°. R_f 0,73 и R_f 0,75 (С, гексан-этилацетат, 1:4). Найдено, %: C 59,40; H 5,25; N 14,37; S 10,57. $C_{15}H_{15}N_3O_2S$. Вычислено, %%: C 59,80; H 5,02; N 13,95; S 10,62. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1650 (C=C аром.); 1640 (C=C); 1660 (C=NH); 2215 (C≡N); 3200-3390 (-NH_2 и -NH). ПМР спектр, $CД_3OД$, δ, м.д.: 7,4-7,3 д (2H, H аром.); 6,8 с (1H, S-CH-N<); 3,9-3,8 (6H, 6,7-$(CH_3O)_2$); 3,6 с (2H,N-CH_2); 2,4 с (3H, N-CH_3). Гидрохлорид. Т.пл. 204-206 (гексан-этилацетат). Найдено, %: Cl^- 10,50. $C_{15}H_{16}ClN_3O_2$. Вычислено, %: Cl^- 10,50.

Конденсация 6,7-диметокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-она (IX) с циануксусным эфиром и серой (XVб, XVIб). Аналогично предыдущему из 4,0 *г* (0,02 *моля*) IX, 2,2г (0,02 *моля*) циануксусного эфира (XIV), 0,6 *г* (0,02 *моля*) серы и 0,6 *мл*

(0,006 *моля*) диэтиламина получают 4,1 *г* (60%) соединений XVб и XVIб. Т.пл. 125-129° (переосаждение из смеси гексан-этилацетат, 30:10 *мл*) R_f 0,79 и R_f 0,80 (С, гексанэтилацетат, 1:4). Найдено, %: С 59,10; Н 7,00; N 8,21; S9,63. $C_{17}H_{20}N_2SO_4$. Вычислено, %: С 58,68; Н 6,90; N 8,05; S 9,19. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1610 (С=С аром.); 1640 (С=С); 1660 (С=NH); 1705 (С=О); 3220-3420 (-NH_2 и -NH). ПМР спектр. $СД_3ОД$, δ, м.д.: 6,9с (1Н, S-CH-N); 6,8 с (2Н, Н аром.); 4,3-3,9 кв. (2Н, CH_3CH_2O); 3,8-3,7 д (6Н, 6,7 $(CH_3O)_2$); 3,6 с (2Н, N-CH_2); 2,3 с (3Н, N-CH_3); 1,3-1,1 т (3Н, -CH_3). Гидрохлорид, т.пл. 196-197° (гексан-этилацетат). Найдено, %: Cl⁻ 8,85 $C_{17}H_{21}ClN_2O_4S$. Вычислено, %: Cl⁻ 9,22.

4-ՕՔՍՈ-1,2,3,4-ՔԱՂԱՀԻԴՐՈԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Ե. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Տեղակալված 4-օքսոիզոքինոլինների ստացման համար իրականացվել է գլիցինի համապատասխան N-տեղակալված բարդ եթերների և նիտրիլների ցիկլացումը 98% ծծմբական թթվով: Այնուհետև կարբոնիլ խումբը վերականգնվել է նատրիումի բորհիդրիդով և ստացված համապատասխան 4-հիդրօքսի ածանցյալից ստացվել է O-բենզոյական եթերը: Ուսումնասիրված է 4-օքսոիզոքինոլինի կոնդենսացումը α-ցիանքացախաթթվի և մալոնաթթվի երկնիտրիլի հետ, ինչպես նաև ծծմբի միջոցով Կնևենագելի կոնդենսացման արգասիքի ցիկլացումը մինչև համապատասխան թիենոիզոքինոլիններ: Ցույց է տրված, որ կետոնային խմբի նկատմամբ α-դիրքում ամինային ազոտի առկայությունը նպաստում է նպատակային թիոենոիզոքինոլինից և թիոֆենի օղակի մասնակի արոմատիզացված միացությունից կազմված խառնուրդի առաջացմանը:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 4-OXO-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES

R. E. MARKARIAN, G. K. HAYRAPETIAN,
E. A. MARKARIAN and A. S. NORAVIAN

The cyclization of the corresponding N-substituted esters and nitriles of glicine by means of 98% sulfuric acid has been used for synthesis of the substituted 4-oxoisoquinolines. The carbonil group was subsequently reduced with sodium borohydride, and the O-benzoic ester has been obtained from the corresponding 4-hydroxy derivative. The condensation of the ethyl ester α-cyanoacetic acid and the dinitrile of malonic acid with 4-oxoisoquinoline has been studied. The cyclization of the Knoevenagel condensation product with sulfur to result the formation of the corresponding thienoisoquinoline has been carried out.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Айрапетян Г.К., Арустамян Ж.С., Маркарян Р.Э., Арзанунц Э.М., Саркисян Л.М., Погосян А.В., Маркарян Э.А.* – Хим.-фарм.ж., 1990, №5, с.33.
2. *Grethe C., Lee H.L., Uskokovich M., Brossi A.* – J.Org.Chem., 1968, v.33, №2, p.491.
3. *Hareourt D.N., Waigh R.D.* – J.Chem.Soc.(C), 1971, p.967.
4. *Норавян А.С., Мкртчян А.П., Джагацпанян И.А., Назарян И.М., Акопян Н.Е., Вартанян С.А.* – Хим.-фарм.ж., 1977, №11, с.20.
5. *Leseche B., Gilbert J., Viel C.* – J.Het.Chem., 1981, v.18, №1, p.143.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.124/128+541.182.416

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЛАКТОНОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА. II. ИНИЦИАТОР – ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

А. С. ХАЧАТРЯН, Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 V 1996

Изучено влияние ненасыщенных лактонов (2-аллил-2-карбэтокси-4-бутенолид и 3-циано-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид) на кинетику эмульсионной полимеризации стирола с применением в качестве инициатора персульфата калия. Показано, что с ростом концентрации лактонов скорость полимеризации и средние молекулярные массы полистирола уменьшаются. Установлено, что лактоны участвуют в стадиях роста и передачи цепи и не участвуют в стадии инициирования. Кинетические закономерности объясняются, учитывая возможности реакции, протекающие в водной среде.

Рис. 2, библ. ссылок 14.

Ранее нами были изучены кинетические закономерности эмульсионной полимеризации (ЭП) стирола в присутствии ненасыщенных лактонов (2-аллил-2-карбэтокси-4-бутенолид-АЛ и 3-циано-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид-ЦЛ) с применением маслорастворимого инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) [1].

Данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей ЭП стирола в присутствии указанных лактонов, инициированного водорастворимым инициатором – персульфатом калия (ПК).

Кинетика ЭП стирола изучена методом дилатометрии [2], соотношение фаз вода:стирол = 2:1. Средние молекулярные массы (СММ) полистирола определены вискозиметрически, расчеты проводились по известной формуле [3]:

$$[\eta] = 1{,}23 \cdot 10^{-4} M^{0.74}$$

Спектральные исследования образцов полистирола проводились на спектрометре "UR-20".

В качестве эмульгатора применялся алкисульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (ПДСН), очищенный согласно [4]. Синтезированные и очищенные лактоны были предоставлены кафедрой органической химии ЕГУ. Стирол и ПК очищались согласно [2].

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что механизм действия лактонов на кинетику ЭП стирола во многом обусловлен природой инициатора. Как было установлено нами [1], в случае с ДАК с ростом концентрации лактонов скорость ЭП (W_n) и СММ полистирола проходят через максимум. Однако в случае ПК с увеличением концентрации изученных лактонов W_n и СММ уменьшаются (рис.1) и, начиная с концентрации лактона 2-3%, W_n и СММ изменяются незначительно. Математическая обработка кривых зависимости $W_n = f[L]$ приводит к следующей эмпирической зависимости:

$$W_n = W_{n_0} - \frac{a[L]}{[L] + b}, \qquad (1)$$

где для АЛ значения a и b соответственно равны 0,3 и 1,3, а для ЦЛ – 0,4 и 0,5.

Изучение зависимости W_n от концентрации ПК показало, что с увеличением концентрации ПК W_n увеличивается (рис.2). В случае ЦЛ, начиная с концентрации ПК 0,012 *моль/л*, W_n практически не изменятся. Подобная закономерность установлена в работе [2] (при ЭП стирола в присутствии аминов) и в [5] (при ЭП хлоропрена), что объясняется либо обрывом в водной фазе через первичные радикалы [2], либо насыщенностью адсорбционных слоев ПМЧ первичными радикалами [5]. Как следует из данных рис.2, в присутствии обоих типов лактонов порядок по ПК составляет ~0,5, что находится в полном соответствии с тео-

ретическими представлениями. Кинетическое уравнение $W_п$ имеет следующий вид:

$$W_п = K[ПФСН]^{0.5\pm0.05}[ПК]^{0.5\pm0.05}[C]-\frac{a[L]}{[L]+b}, \qquad (2)$$

где [С] – концентрация стирола.

Из температурной зависимости скорости ЭП определены Еэф и предэкспоненциальный множитель (А). В присутствии ЦЛ они соответственно равны 70 *кДж/моль* и $2{,}6\cdot10^{10}$ *моль/л·с*, а в присутствии АЛ – 71 *кДж/моль* и $4{,}9\cdot10^{10}$ *моль/ л·с* (в отсутствие лактонов $E_{эф}=71$ *кДж/моль*) и практически не зависит от природы лактонов.

Для объяснения полученных кинетических закономерностей были изучены некоторые стадии полимеризации.

В первую очередь нами изучена стадия инициирования, т.к. в литературе отсутствуют какие-либо данные о взаимодействии изученных нами лактонов с ПК. Влияние лактонов на стадию инициирования было изучено методом ингибиторов [6]. Кроме того, непосредственная реакция ЦЛ+ПК изучалась йодометрически. Было выяснено, что практически отсутствует биомолекулярная реакция ПК+лактон, т.е. изученные лактоны не влияют на стадию инициирования.

В молекулах лактонов имеются ненасыщенные связи и, естественно, они могут сополимеризоваться [7].

Из кинетических и спектроскопических исследований выяснено следующее: при полимеризации стирола в массе в присутствии лактонов последние практически не влияют на скорость процесса и на ММ полистирола, т.е. лактон практически не участвует в процессе полимеризации стирола в массе. Однако при ЭП картина иная. Исследования показали, что независимо от природы лактона в макромолекулах полистирола присутствует лактоновое кольцо. В случае АЛ двойная связь $CH=CH_2$ раскрыта (она имеет максимум поглощения при 1640 $см^{-1}$ и практически отсутствует в полистироле), а лактоновое кольцо сохраняется независимо от природы лактона.

Лактоны, как и любой компонент эмульсионной полимеризационной системы, распределяются в трех зонах: в водной фазе, поверхностном слое и объеме ПМЧ. Необходимо подчеркнуть, что растворимость лактонов в водной фазе, по сравнению с

растворимостью в мономерной фазе, мала. С увеличением растворимости лактона между этими тремя зонами практически одновременно устанавливается равновесие. Полученные нами экспериментальные данные позволяют заключить, что акт

$$M_n^{\bullet} + L_{сл} \rightarrow M_n L^{\bullet} \qquad (3)$$

($L_{сл}$ – молекулы лактона в поверхностном слое ПМЧ) протекает в поверхностном слое, который по своим свойствам отличается от мономерной фазы [8,9]. Как известно [9,10], с увеличением доли этого слоя в ПМЧ скорость полимеризации или окисления в эмульсиях увеличивается.

Из полученных экспериментальных данных вытекает также, что лактоны могут быть передатчиками полимерной цепи, т.к. они действуют на среднюю степень полимеризации ($\overline{P}$). Из зависимости $I/\overline{P}$ от соотношения [L]/[M] определены константы передачи цепи через молекулу лактона. Для ЦЛ она равна $5{,}0 \cdot 10^{-4}$, а для АЛ – $2{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Однако, как будет показано в дальнейшем, участие лактона в акте передачи цепи не является единственной причиной уменьшения СММ. Во всяком случае, W_n и СММ симбатно изменяются с ростом концентрации лактонов. Процесс передачи также протекает в поверхностном слое ПМЧ и, естественно, после насыщения этого слоя лактоном дальнейшее уменьшение СММ от роста концентрации лактона практически не должно наблюдаться, что подтверждается экспериментом (рис.1).

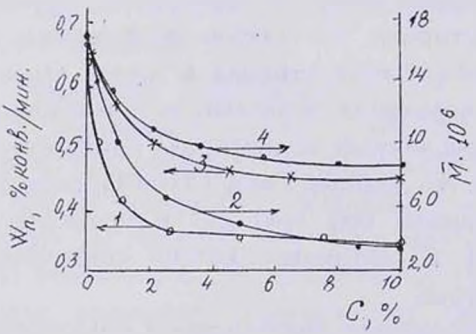


Рис.1. Зависимость скорости ЭП стирола (1,3) и СММ полистирола (2,4) от концентрации ЦЛ (1,2) и АЛ (3,4). [ПК] = 0,006 *моль/л*. T = 313°K.

Нами установленное различие в кинетике ЭП стирола, инициированной водо- и маслорастворимыми инициаторами, по-видимому, связано с различной природой инициатора. ДАК разлагается, в основном, в мономерной фазе, а ПК – в водной. В случае последнего следует учитывать реакции, которые могут протекать в водной фазе:

$$\text{ПК} \longrightarrow 2R^{\bullet}_{\text{о}} \qquad (4)$$

$$R^{\bullet}_{\text{о}} + C_{\text{в}} \xrightarrow{K_2} R^{\bullet} \qquad (5)$$

Поскольку лактоны обладают определенной растворимостью в воде, возможно протекание следующих реакций:

$$R^{\bullet}_{\text{о}} + L_{\text{в}} \xrightarrow{K_3} R_{\text{о}}L^{\bullet} \qquad (6)$$

$$R^{\bullet} + L_{\text{в}} \xrightarrow{K_4} RL^{\bullet} \qquad (7)$$

$C_{\text{в}}$ и $L_{\text{в}}$ – молекулы стирола и лактона, растворенные в воде.

В первом приближении предполагалось, что лактоновый радикал ($L^{\bullet}$) пассивен (из литературы известно [12,13], что радикалы в водной среде очень пассивны) и, входя в ПМЧ, участвуют только в актах обрыва полимерной цепи.

Гибель макрорадикалов в ПМЧ происходит в основном по квадратичному механизму (рис.2). Следовательно, учитывая и (7), имеем:

$$K_1[R^{\bullet}_{\text{о}}][C_{\text{в}}] - K_3[R^{\bullet}][L_{\text{в}}] - K_{\text{об}}[R^{\bullet}]^2 = 0, \qquad (8)$$

где $K_{\text{об}}$ – константа скорости обрыва в ПМЧ. $[R^{\bullet}_{\text{о}}]$ можно определить из следующего соотношения:

$$W_{\text{ин}} - K_1[R^{\bullet}][C_{\text{в}}] - K_2[R^{\bullet}_{\text{о}}][L_{\text{в}}] = 0. \qquad (9)$$

Из (8) и (9) получим:

$$[R^{\bullet}]_{\text{ст}} = \frac{-K_3[L_{\text{в}}] \pm \left\{(K_3[L_{\text{в}}])^2 + 4K_{\text{об}}\dfrac{K_1[C_{\text{в}}]W_{\text{ин}}}{K_1[C_{\text{в}}] + K_2[L_{\text{в}}]}\right\}^{1/2}}{2K_{\text{об}}} \qquad (10)$$

Из двух возможных значений $[R^{\bullet}]_{\text{ст}}$ рассмотрим случай, когда второе слагаемое положительно. Тогда очевидно, что при $[L] = 0$ $[R^{\bullet}]_{\text{ст}} = \left(\dfrac{W_{\text{ин}}}{K_{\text{об}}}\right)^{1/2}$. Так как концентрация стирола примерно на 2 порядка больше концентрации лактона, то лактон рассматривается в качестве добавки. Скорость ЭП пропорциональна $[R^{\bullet}]_{\text{ст}}$ и концентрации мономера (в данном случае стирола – С) [14], следовательно:

$$W_n = K_p[C]\left[\frac{\left\{(K_3[L_в])^2 + 4K_{об}\dfrac{K_1[C_в]W_{ин}}{K_1[C_в]+K_2[L_п]}\right\}^{1/2} - K_3[L_в]}{2K_{об}}\right] \quad (11)$$

Рассмотрены следующие частные случаи:

1. В отсутствие лактона ($[L_в]=0$), получим:

$$W_n = K_p[C](W_{ин} / K_{об})^{1/2} \quad (12)$$

2. В присутствии лактона. В этом случае с увеличением его концентрации W_n, согласно (11), уменьшится. Однако концентрация лактона в воде имеет предельное значение и, следовательно, начиная с этой концентрации "насыщения", дальнейшее изменение W_n должно быть незначительно, что и наблюдается экспериментально (рис.2). Ввиду того, что растворимость ЦЛ в воде больше, чем АЛ, то количество ЦЛ и его радикалов, участвующих в актах (6,7), больше по сравнению с АЛ, а значит и уменьшение W_n должно быть более значительно, что также соответствует нашим наблюдениям.

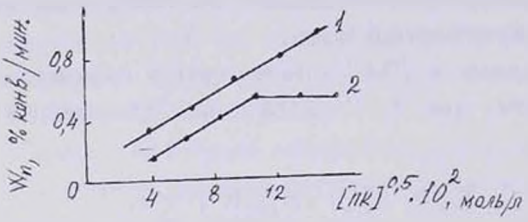


Рис.2. Зависимость скорости ЭП стирола от концентрации ПК в степени 0,5 в присутствии АЛ (1) и ЦЛ (2). [L] = 5%, T = 313°K.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ: II. ՀԱՐՈՒՑԻՉ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ

Ա. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ջ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է չհագեցած լակտոնների (2–ալիլ–2–կարբէթօքսի–4–բուտենոլիդ և 3–ցիան–4,5,5–տրիմեթիլ–Δ^3–բուտենոլիդ) ազդեցությունը սուիրոլի էմուլսիոն պոլիմերման կինետիկայի վրա՝ որպես հարուցիչ օգտագործելով կալիումի պերսուլֆատը: Յույց է տրված, որ լակտոնների կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց փոքրանում են պոլիմերման արագությունը և պոլիստիրոլի միջին մոլեկուլային կանգվածը: Լակտոնները մասնակցում են շղթայի աճի և փոխանցման փուլերին

և չեն մասնակցում հարուցմանը: Կինետիկական օրինաչափությունները բացատրվում են, հաշվի առնելով այն հնարավոր ռեակցիաները, որոնք ընթանում են ջրային միջավայրում:

MECHANISM OF LACTIONS ON EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE. II. POTASSIUM PERSULFATE AS INITIATOR

A. S. KHACHATRIAN, G. D. GRIGORIAN, R. S. HAROUTIOUNIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence jf unsaturated lactiones (2-allyl-2-carbotoxy-4-butenolide and 3-cyano-4,5,6-trimethil-Δ^1-butenolide) on styrene emulsion polymerization kinetics has been studied. Potassium persulfate has been used as initiator. It has been shown that with the increase of lactiones initial concentration both the polymerization rate and the mean molecular weight decrease. The lactones participate in the acts of chain growth and chain transfer, but do not participate in the inititation act. Kinetic regularities can be explained considering the reactions which take place in water phase.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хачатрян А.С., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* – Механизм действия лактонов при эмульсионной полимеризации стирола. II. Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты. Рук. деп. в АрмНИИНТИ 25.12.1995.
2. *Бейлерян Н.М., Григорян Дж.Д.* – ВМС, 1974, №7, с.540.
3. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* – Справочник по химии полимеров. К., Наукова думка, 1971, с.117.
4. *Неволин Ф.В.* – ЖВХО, 1966, т.11, №4, с.445.
5. *Мелконян Л.Г.* – Арм. хим.ж., 1966, т.19, №5, с.338.
6. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* – Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965 с.274.
7. *Меликян Г.С.* – Исследования в области ненасыщенных γ-лактонов. Автореферат дисс.на соиск.уч.ст.канд.хим.наук, Ереван, 1972.
8. *Русанов А.И.* – Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967, с.206, 367.
9. *Адамсон А.* – Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, с.401.
10. *Арутюнян Р.С., Налбандян Дж.М., Бейлерян Н.М.* – Кин. и кат., 1985, т.26, №6, с.1475.
11. *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* – Уч.зап. ЕГУ (естеств. науки), 1982, №2, с.79.
12. *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* – Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973 с.167.
13. *Егоян Р.В.* – Свободно-радикальная полимеризация винилацетата в водно-органических бинарных растворителях. Автореферат дисс. на соиск. уч.ст.канд.хим.наук, Ереван, 1975.
14. *Smith W.V., Ewart R.H.* – J. Chem.Phys., 1948, v.16,№3, p.592 .

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+547.821+542.952+661.185

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АКТА ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛАХ

А. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Научно-производственное предприятие "Транзистор"
Ереванский государственный университет

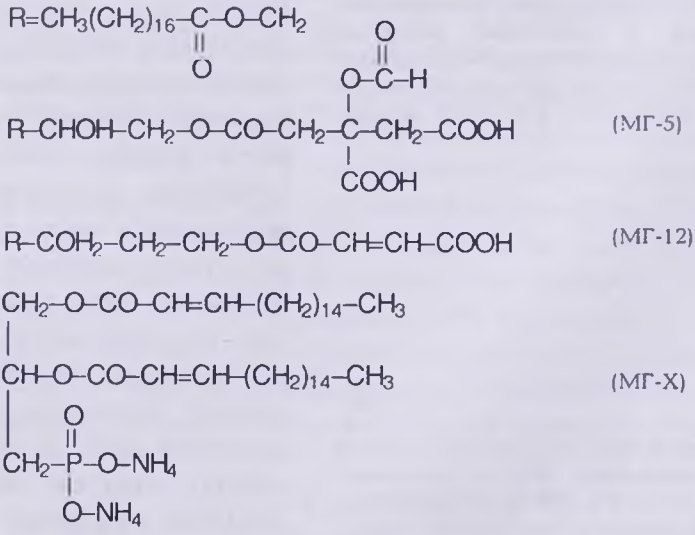
Поступило 20 VI 1995

Природа среды, в которой протекает процесс, в значительной степени влияет на механизм и скорость химических превращений. В этом отношении особый интерес представляет эмульсионная полимеризация водорастворимых мономеров в обращенных мицеллах. Следует отметить, что в литературе имеются ограниченные сведения по кинетике полимеризации водорастворимых мономеров в обращенных мицеллах [1,2]. В основном имеющиеся работы относятся к выяснению механизма некоторых органических реакций, в частности, реакций автоокисления, гидролиза, сольволиза и солюбилизации, с целью выяснения роли среды на реакционную способность органических молекул [3-10]. Две работы [11,12] посвящены сополимеризации акриламида с ненасыщенными четвертичными аммониевыми солями в обращенных мицеллах. Впервые в работе [2] была исследована кинетика полимеризации акриламида в обращенных мицеллах и были выявлены некоторые кинетические закономерности, отличающиеся от известных, свойственных процессам полимериза-

ции в прямых эмульсиях. Например, согласно теории Смита-Эварта, $W_{эм}$~[эмульгатор]^{0,6}·[инициатор]^{0,4}. По нашим предварительным данным, для скорости полимеризации акриламида в обращенных мицеллах (ОМ) $W_{ом}$ [эмульгатор]^{0}·[инициатор]. Авторы работы заключают, что по всей вероятности, это отличие обусловлено изменением природы зоны протекания процесса. Для более глубокого и полного понимания причин отклонений кинетических закономерностей полимеризации акриламида в обращенных мицеллах в настоящей работе нами исследован акт инициирования полимеризации акриламида в системе бензол-вода, стабилизированной моноглицеридами стеариновой кислоты.

Методика эксперимента

Использованы следующие реагенты: дисперсная среда-бензол и хлорбензол марки "ч.д.а.", предварительно очищенных фракционной перегонкой, мономер-акриламид (АА) марки "ч.д.а." фирмы "Реанал", предварительно очищенный перекристаллизацией из метанольного раствора, инициаторы – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), очищенный перекристаллизацией из метанольного раствора, и персульфат калия (ПК), очищенный перекристаллизацией из бидистиллированной воды, стабилизаторы эмульсии – моноглицериды стеариновой кислоты марки МГ-5, МГ-12 и МГ-Х, соответственно формул, в которых



(МГ-5)

(МГ-12)

(МГ-Х)

ингибитор класса нитроксильных радикалов $RNO^{\bullet}$ формулы 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пипиридин-1-оксил, добавки — этанол абсолютный и KCl марки "ч.д.а.". Скорость инициирования определялась методом ингибирования дилатометрически, скорость распада инициаторов — по скорости выделения основных продуктов разложения в случае ДАК-азота, и в случае ПК-кислорода газометрически.

Результаты и их обсуждение

Из кинетических кривых были определены периоды индукции — τ, при разных концентрациях $RNO^{\bullet}$, что позволило рассчитать скорость инициирования ($W_{ин}$) (рис.1) по формуле:

$$W_{ин} = \frac{[RNO^{\bullet}]_o}{\tau}. \qquad (1)$$

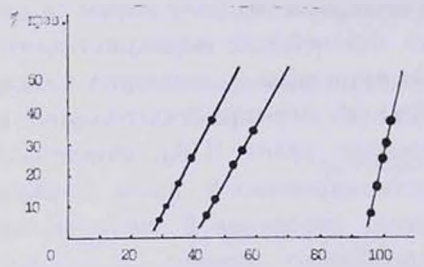


Рис.1. Кинетические кривые полимеризации акриламида в присутствии различных концентраций ингибитора: $[RNO^{\bullet}]_o$: $[AA]_o$= =15%, $[МГ\text{-}5]_o$=2,3%, $[ДАК]_o$=$5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, T=318 *K*, $[RNO^{\bullet}]_o$=$3\cdot10^{-5}$; $6\cdot10^{-5}$; $24\cdot10^{-5}$ *моль/л*.

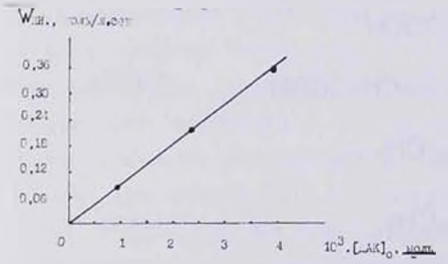


Рис.2. Зависимость скорости инициирования $w_{ин}$ от концентрации ДАК при постоянной: $[RNO^{\bullet}]_o$: $[AA]_o$=15%, $[МГ\text{-}5]_o$=2,3%, T=318 *K*, $[ДАК]_o$=$1,5\cdot10^{-3}$;$2,5\cdot10^{-3}$;$3,5\cdot10^{-3}$;$4,5\cdot10^{-3}$ *моль/л*.

Из рис.2 следует, что $W_{ин}$~[ДАК]. Из температурной зависимости $W_{ин}$ в интервале температур 308-323 *K* определялась энергия активации акта инициирования, которая составила 108,6±3 *кДж/моль* (табл.). Необходимо отметить, что полученное значение энергии активации существенно ниже значений энергий активации актов инициирования полимеризации водорастворимых мономеров в массе и растворе, а также значения энергии активации акта инициирования полимеризации водонерастворимых мономеров в прямых эмульсиях, инициированных ДАК. В указанных случаях энергия активации меняется в пределах от 138,2

до 146,3 *кДж/моль*. Полученные данные по зависимости $W_{ин}$ от концентраций мономера и эмульгатора показали, что порядок реакции по обоим реагентам равен 0. Отсюда следует, что

$$W_{ин} = k_{ин}\,[ДАК]. \qquad (2)$$

Таблица

$[AA]_o = 15\%$, $[МГ\text{-}5]_o = 2{,}3\%$, $[ДАК]_o = 5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $[C_6H_6]:[H_2O] = 4:1$

T, *K*	$10^5 \cdot k_{ин}$, c^{-1}
323	1.816
318	1.023
313	0.554
308	0,295

Вычисленные из уравнения (2) значения $k_{ин}$ приведены в таблице. Сравнение полученных значений $k_{ин}$ со значениями $k_{ин}$ для реакции полимеризации стирола в прямых эмульсиях, где основное кинетическое уравнение также имеет вид уравнения (2), показывает, что отношение

$$\frac{k_{ин}\ обр.миц.}{k_{ин}\ пр.эмульс} = 8,$$

что в свою очередь показывает на своеобразное влияние реакционной среды на процесс разложения инициатора. Это отличие не связано с природой инициатора, мономера и эмульгатора. Оно связано с природой зоны, где протекает распад инициатора. Результаты определения скорости распада ДАК в зависимости от концентрации ДАК приведены на рис.3. Полученные результаты показывают, что скорость распада ДАК так же, как и скорость инициирования полимеризации АА в данной системе, не зависит от концентраций мономера и эмульгатора:

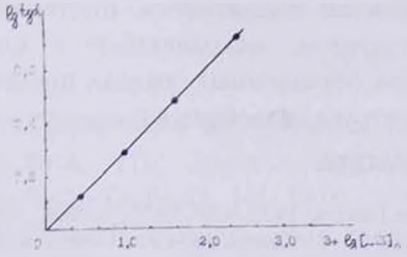


Рис.3. Зависимость скорости распада ДАК от его концентрации, представленная в билогарифмических координатах $[МГ\text{-}5]_o$=2,3%, T=318 *K*, $[ДАК]_o$=2,5·10^{-2}; 5·10^{-2}; 7,5·10^{-2}; 7·10^{-3} *моль/л*.

$$W_{расп} = k_{расп}\,[ДАК]. \qquad (3)$$

Энергия активации реакции распада ДАК, определенная при условиях: $[ДАК]_o = 5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $[C_6H_5Cl]:[H_2O] = 4:1$, $[МГ\text{-}5]_o = 2{,}3\%$ в температурном интервале 308÷323 *K* составляет 112,4±3 *кДж/моль*. Полностью воспроизводимые результаты получены и при использовании эмульгаторов МГ-12 и МГ-Х, а также водорастворимого инициатора ПК. Для проверки общности полученных результатов параллельно применялся и другой способ разложения инициатора, в частности, фотораспад ДАК под воздействием лазерного облучения. Из литературы известно, что ДАК имеет максимум поглощения в области 350,0 *нм*, и при облучении происходит его гомолиз [13]. Полученные данные по зависимости скорости распада ДАК от его начальной концентрации показывают, что и в этом случае, аналогично термическому распаду, порядок реакции по инициатору равен 1, а скорость распада не зависит от концентраций мономера и эмульгатора.

Таким образом, судя по полученным кинетическим данным, мы полагаем, что инициатор, распадаясь, инициирует рост цепей, т.е. процесс полимеризации, по всей вероятности, протекает в структурированной воде, в основном, находящейся в слоях мицелл. С этой точки зрения ядра обращенных мицелл представляют собой дискретные микрореакторы своеобразной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Leong J., Candau F.* — J. Phys.Chem.Letters, 1982, v.86, №13, p.2269.
2. *Акопян Г.Д., Акопян Р.М., Бейлерян Н.М., Пирумян А.П.* — Уч.зап. ЕГУ, 1986, №1, с.78.
3. *Мартинек К.С., Левашев А.В., Пантин В.И., Березин И.В.* — ДАН СССР, 1978, т.238, №3, с.626.
4. *Andriamanapisoa R., Boyer B., Lamaty G., Roque J-P.* — Tetrah., 1987, v.43, №1, p.77.
5. *Boyer B., Lamaty G., Makhlouf T., Roque J-P.* — J. Chem.Phys., 1989, v.86, №11/12, p.2201.
6. *Boyer B., Kalfat R., Lamaty G., Roque J-P.* — J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1988, p.1325.
7. *Bruno A., Boyer B., Lamaty G., Roque J-P.* — Tetrah.Lett., 1991, v.32, №16, p.1881.
8. *Vool G., Kelwisto O.* — J. Coll. and Interface Sci., 1991, v.17, № 3, p.331.
9. *Boyer B., Lamaty G., Mary F., Mouanaga J., Roque J-P.* — New J. Chem., 1992, v.16, p.375, 381.
10. *Boyer B., Betzer J-F., Roque J-P.* — New J. Chem., 1995, v.19, p.304.
11. *Baade W., Hunkeler D., Hamielec A.E.* — J. Appl.Poly.Sci., 1989, v.38, p.185.
12. *Huang P.C., Singh P., Reichert K.H.* — Polymer Reaction Engineering, 1986, NY, p.125.
13. *Чалтыкян Р.О., Пирумян А.П., Бейлерян Н.М.* — Химия и хим. технология, ЕГУ, 1988, №2, с.77.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.82:548.734.32:548.736.453.2

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

V. СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$

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

Ереванский государственный университет

Поступило 23 VI 1993

Ранее были исследованы псевдобинарные системы Zn_2TiO_4–Zn_2SnO_4 [1], Zn_2SnO_4–Zn_2ZrO_4 [2], Zn_2TiO_4–$Zn_2Fe_2O_4$ [3] и Zn_2SnO_4–$Zn_2Fe_2O_4$ [4]. Было установлено, что все они представляют собой непрерывные ряды твердых растворов. Замена атомов цинка и титана на атомы железа (III), замена атомов титана на атомы олова в ортотитанате цинка, а также замена атомов цинка и олова атомами железа (III) в ортостаннате цинка не приводят к искажению кубической симметрии кристаллической решетки. Замена атомов цинка и титана (олова) атомами железа (III) приводит к постепенному переходу решетки обращенной шпинели к структуре нормальной шпинели. При частичной или полной замене атомов олова атомами циркония наблюдается тетрагональное искажение кубической решетки, усиливающееся с повышением содержания циркония.

Все вышеназванные соединения были синтезированы двумя способами: плавлением смесей исходных оксидов в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени и по керамической технологии, что является наиболее распространенным способом синтеза тугоплавких сложных оксидов. Сравнение

рентгенографических параметров показало, что соединения одинаковых составов, полученные названными двумя способами и подверженные обжигу, идентичны.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию соединений составов, получаемых заменой атомов титана в ортотитанате цинка атомами циркония. Повышенный интерес к титанатам и твердым растворам, получаемых на их основе, обусловлен их теоретическим и практическим значением (сегнетоэлектрики, объемные сопротивления, СВЧ-керамика и др.) [5,6]. Эти вещества отличаются механической прочностью и химической устойчивостью, что, несомненно, повышает их практическую ценность.

Замена атомов титана атомами циркония кажется возможным не только из-за близости их ионных радиусов (0,061 и 0,072 *нм*, соответственно [7]), ни и их склонности к тетраэдрической координации.

Синтез исследуемых соединений проводился в низкотемпературной плазме и параллельно по керамической технологии [4]. ИК спектры синтезированных соединений снимали на спектроскопе "UR-10" в области частот 700-400 $см^{-1}$. Образцы готовили прессованием с порошком KBr.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в кристалле соединения состава $Zn_2Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_4$, синтезированного в низкотемпературной плазме и по керамической технологии

hkl	J	Межпл.расст., Å		hkl	J	Межпл.расст., Å	
		плазма	керамич.			плазма	керамич.
111	30	4,9800	4,9975	642	10	1,1503	1,1506
113	100	2,6381	2,6378	733	20	1,05331	1,0533
400	80	2,1485	2,1490	662	10	0,9870	0,9872
333	10	1,6663	1,6660	844	50	0,8804	0,8805

Сравнение рентгенограмм соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$ с $x=0\div1,0$, синтезированных через интервал $x=0,1$, показало, что соединения одинаковых составов, синтезированных разными способами, являются идентичными. В качестве иллюстрации в табл.1 приведены значения межплоскостных расстояний соеди-

нений состава $Zn_2Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_4$, синтезированного в низкотемпературной плазме и по керамической технологии. Рентгенограмма соединения состава Zn_2TiO_4 была индицирована в кубической системе с параметром $a = 8.474$ Å ($z = 8$, $d_{рент} = 5,299$ *г/см*^{3}, $d_{пикн} = 5,2$ *г/см*^{3}), который находится в удовлетворительном согласии с литературными данными [8,9]. Применение закона погасаний подтвердило, что оно принадлежит к пространственной группе Fd3m [10] и имеет структуру шпинели. Построенные штрихдиаграммы рентгеновских отражений показали, что исследуемая система представляет собой непрерывный ряд твердых растворов. Введение минимального количества циркония (в нашем случае 0,1 *моля*) приводит к ощутимому тетрагональному искажению кристаллической решетки. Дальнейший рост содержания циркония приводит к еще большему искажению кубической симметрии шпинели.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек и плотности соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме

Соединение	Параметры элемент. ячейки			Плотность, *г/см*^{3}	
	a, Å	c, Å	c/a	рентген.	пикном.
Zn_2TiO_4	8,474	8,474	1,0000	5,299	5,2
$Zn_2Ti_{0,8}Zr_{0,2}O_4$	8,511	8,573	1,0075	5,353	5,2
$Zn_2Ti_{0,6}Zr_{0,4}O_4$	8,568	8,714	1,0120	5,401	5,3
$Zn_2Ti_{0,4}Zr_{0,6}O_4$	8,624	8,848	1,0260	5,425	5,3
$Zn_2Ti_{0,2}Zr_{0,8}O_4$	8,680	8,985	1,0351	5,444	5,3
Zn_2ZrO_4	8,740	9,120	1,0435	5,455	5,3

В табл.2 и 3 приведены определенные для всех синтезированных соединений параметры элементарных ячеек. Тетраэдрическое искажение кубической симметрии кристалла может быть вызвано эффектом Яна-Теллера, усиливается при введении циркония вследствие большей несимметричности орбиталей последнего по сравнению с титаном. При этом предполагается значительная доля ковалентности химических связей с октаэдрически расположенными атомами кислорода.

Аналогичное искажение структуры было установлено методом ЯГР спектроскопии в ортостаннате цинка при замене атомов олова атомами циркония [2]. Как и можно было ожидать, этот эффект проявляется сильнее при введении марганца (III) в ортостаннат цинка [11].

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек и плотности соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных по керамической технологии

Соединение	Параметры элемент. ячейки			Плотность, *г/см*^{3}	
	a, Å	c, Å	c/a	рентген.	покном.
Zn_2TiO_4	8,478	8,478	1,0000	5,292	5,2
$Zn_2Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_4$	8,513	8,570	1,0067	5,378	5,2
$Zn_2Ti_{0.6}Zr_{0.4}O_4$	8,571	8,713	1,0166	5,413	5,2
$Zn_2Ti_{0.4}Zr_{0.6}O_4$	8,623	8,815	1,0259	5,428	5,3
$Zn_2Ti_{0.2}Zr_{0.8}O_4$	8,681	8,954	1,0314	5,448	5,3
Zn_2ZrO_4	8,743	9,112	1,0422	5,456	5,3

На ИК спектрах установлено наличие четырех хорошо выраженных максимума при частотах 415, 510, 460-470 и 635 *см*$^{-1}$. Первый из них нами приписывается валентным колебаниям атомов кислорода в тетраэдре ZnO_4 (в литературе поглощение в области 420 *см*$^{-1}$ приписывается октаэдру ZnO_6 [12]. В области частот накладываются колебания октаэдров TiO_6 и ZnO_6. Валентное колебание группы ZrO_6 наблюдается при частотах 510 и 635 *см*$^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Р.А., Григорян Л.А., Бабаян Г.Г.* – Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.231.
2. *Григорян Р.А., Оганесян Н.С., Григорян Л.А., Бабаян Г.Г.* – 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.219.
4. *Григорян Р.А., Григорян Л.А., Григорян С.К., Бабаян Г.Г.* – Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.121.
5. *Кривобок В.И., Горботова Т.А., Шагинян Л.Р.* – Изв. АН СССР, неорг. мат., 1984, т.20, №12, с.2057.
6. Патент 53-17756, 1978, Япония / *О.Такаси, О.Сигео, О.Юдза.* – Изобретения в СССР и за рубежом, вып.112, №24, 1978.

7. *Уэллс А.* – Структурная неорганическая химия. М., Мир, 1987, т.1, с.373.
8. *Vinsent H., Jobert J.C., Durif A.* – Bull. Soc. chim. France, 1966, №1, p.246.
9. *Delamoye P., Billet Y. Morganstern-Batlarau I., Michel A.* – Bull. Soc. France mineral et cristallogr., 1967, v.90, №4, p.585.
10. *Миркин Л.И.* – Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Изд. физ-мат. лит., 1961, с.436.
11. *Nogeus M., Poix P.* – Ann. chim. (France), 1972, v.7, №5, p.301.
12. *Портников Н.В., Савенко В.Г., Сидорова О.В.* – ЖНХ, 1983, т.2, №7, с.1653 .

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 553.61:553.3

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОЙ ПОРОДЫ УРЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, Е. Т. КРИСТОСТУРЯН,
М. А. АШИКЯН и Р. Г. АЛИХАНЯН

Государственный инженерный институт Армении, Ереван

Поступило 15 III 1993

В 1945 г. в Урцском хребте обнаружены высокоглиноземистые и высокожелезистые породы, приуроченные к контакту нижнекарбоновых и пермских известняков. Эти породы прослеживаются здесь на расстоянии более 30 *км* при мощности от 10 до 80 *м*. В этих породах встречаются пластообразные тела оолитовых железных руд мощностью от 3 до 30 *м*. Минеральный состав их представлен, главным образом, гематитом и гидрогематитом. Среднее содержание железа составляет 20-30%. Прогнозные запасы оцениваются порядка 300-500 *млн.т*.

Для изучения вещественного состава, а также технологического исследования нами были изучены образцы трех представительных проб (№№21,22,23) Урцского месторождения*.

Микроскопическое изучение руд показало, что в их состав входят: гематит — 6-39%, магнетит — до 1,0%, сидерит — до 5%, каолинит — 19-57%, корунд — 0,3% только в одном образце, биотит — 4-8%, диаспор — 2-5%, кварц — 10-69%, сфен — 0,6-3,58%,

* Нумерация дана методической партией Центр, лаборатории УГ СМ АрмССР, геологом Ж.Григоряном.

рутил – до 1,15%, анатаз – до 0,55%, апатит – до 0,5%, хромиты – 0,45% в одном образце.

Пробы №№21, 22 и 23 подвергнуты спектральному и химическому анализам. Результаты химического анализа приведены в табл.1.

Таблица 1

Химический анализ образцов

№№	Наименование элементов и окислов	Содержание, масс.%		
		пр. №21	пр. №22	пр. №23
1	Fe_2O_3	16,30	14,86	19,4
2	FeO	0,54	0,36	0,54
3	StO_2	46,8	37,61	35,91
4	Al_2O_3	21,03	19,35	27,23
5	CaO	1,03	6,79	0,42
6	MgO	0,49	1,21	0,40
7	TiO_2	2,16	1,86	3,20
8	MnO	0,17	0,07	нет
9	P_2O_5	нет	нет	0,12
10	$S(SO_3)$	0,98	1,63	нет
11	nnn	9,05	14,80	11,28
12	Влага	0,94	1,20	1,00
		99,49	99,74	99,24

Руду подвергли измельчению сначала в щековых дробилках, а затем в шаровых мельницах с корундовыми шарами. Руда легко подвергается измельчению. Ситовый анализ показал, что при тонком измельчении руды основной фракцией по количеству является фракция размером частиц от 0,315 до 0,075 *мм*. Дальнейшее измельчение не приводит к увеличению фракции $\Phi = 0{,}075$ *мм* и ниже.

Плотности представленных образцов определялись по методу [1]. Они имеют следующие значения: проба N21 $\rho = 2769{,}3$ *кг/м*^{3}, проба N22 $\rho = 2776{,}7$ *кг/м*^{3} и проба N23 $\rho = 2783{,}2$ *кг/м*^{3}. Как видно из результатов определения, плотности образцов не сильно отличаются друг от друга, что свидетельствует о близости характера образцов руд.

Пробы руд подвергли магнитному анализу на сепараторе-анализаторе "25 б-сэ". Результаты анализа как в слабом, так и в сильном магнитном поле не дали положительного результата, т.е. магнитная фракция незначительна.

Учитывая высокую растворимость железосодержащих минералов и слабую растворимость глиноземсодержащих минералов в минеральных кислотах, в данной работе изучено кислотное разложение руды с соляной и серной кислотами.

Навеску измельченной руды весом 50,0 *г*, размерами частиц от 0,315 до 0,075 *мм*, растворяли в соляной кислоте. Растворение проводилось в установке периодического действия, снабженной мешалкой, нагревательным устройством и контактным термометром для поддержания нужной температуры [2]. По окончании процесса химического растворения полученную массу фильтровали при вакууме. Полученный осадок на фильтре промывали дистиллированной водой, высушивали при 105-110°С до постоянного веса и подвергали химическому анализу. Химическому анализу подвергли также фильтрат с промывными водами. На 100 *г* исходной руды теоретически необходимое количество соляной кислоты составляет 69,18 *г* (в пересчете на 100%), принимая полную растворимость окислов железа и алюминия (условно).

С целью установления оптимальных параметров процесса изучено влияние концентрации кислоты, температуры и продолжительности опыта на степень извлечения алюминия и железа. Результаты опытов представлены в табл.2.

Исходя из полученных результатов, оптимальной предлагается концентрация соляной кислоты — 30-35 *масс.%*, температура — 45°, продолжительность опыта — 60 *мин*.

Оптимальные условия при работе с серной кислотой следующие: концентрация кислоты 40-45 *масс.%*, температура 90-95°С, продолжительность опыта 160-180 *мин*, количество кислоты в 1,5 раза больше расчетного, при этом обеспечивается степень извлечения железа 76-99, алюминия 14-16 *масс.%*.

В табл.3 приведен химический состав нерастворимого остатка. Микроскопическое изучение последнего показало, что остаток состоит из каолинита и кварцевого песка.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения алюминия и железа от концентрации кислоты, температуры и продолжительности опыта

Концентр. HCl, *масс.%*	Температура, *K*	Продолжительность опыта, *мин*	Состав фильтрата, *г/л*		Степень извлечения, *масс.%*	
			Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe	Al
Влияние концентрации соляной кислоты						
5,0	333	60	0,650	0,237	8,00	2,17
10,0			3,556	0,272	21,82	2,5
15,0			9,979	0,437	61,17	4,03
20,0			10,970	0,437	67,30	4,03
25,0			15,314	0,520	93,95	4,75
30,0			15,640	0,520	95,88	4,75
35,0			15,972	0,520	97,98	4,75
Влияние температуры						
35,0	298	60	13,96	1,4	85,85	4,75
	318		15,97	1,04	97,98	4,75
	333		15,97	1,04	97,98	4,75
	353		15,96	1,25	97,98	5,71
	369		15,97	1,87	97,98	8,57
Влияние продолжительности опыта						
35,0	318	30	14,98	0,83	91,92	3,81
		60	15,97	1,04	97,98	4,75
		90	14,91	1,04	97,61	4,75
		120	15,93	1,04	97,73	4,75
Степень выщелачивания при работе в оптимальном режиме						
35,0	318	60	–	–	96,00	3,36
			–	–	99,0	16,64
			–	–	99,0	17,01

Таблица 3

Химический состав нерастворимого остатка

№№ проб	Содержание окислов, *масс.%*										
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5	SO_3	nnn	Σ
21	59,81	0,88	25,40	0,41	0,3	1,56	–	–	–	11,5	99,86
22	56,10	0,60	28,96	0,35	0,35	1,80	–	–	–	10,8	98,96
23	46,7	0,52	35,13	0,13	0,19	2,60	–	0,01	–	14,6	99,87

Известно, что каолинит не растворяется в минеральных кислотах. Однако при обжиге, сопровождающемся выделением конституционной воды, происходит разрушение кристаллической решетки каолинита и образования смеси аморфных Al_2O_3 и SiO_2. Образующийся Al_2O_3 хорошо растворяется в минеральных кислотах [3].

Для установления температуры разрушения кристаллической решетки была снята кривая нагревания, которая показала эндоэффект при 600-650°.

Опыты проводились следующим образом: навеска нерастворимого осадка помещалась в фарфоровый тигель и нагревалась в муфельной печи при температуре 650±10°С определенное время. После охлаждения проба подверглась кислотному разложению. Изучено время обжига, концентрация кислоты и время разложения на степень извлечения Al_2O_3. Установлены следующие оптимальные условия: температура прокаливания – 650±10°С, продолжительность опыта – 60 *мин*, концентрация серной кислоты – 20% и температура разложения – 90°. Опыты проводились по методике, описанной ранее.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Базанов Н.М., Курочкина А.В.* – Апробование и контроль процессов обогащения. М., Недра, 1983.
2. *Гюльзадян А.А., Мартиросян В.А., Киракосян Н.А., Алиханян Г.Г., Ашикян М.А.* – Арм.хим.ж., 1985, т.38, №6, с.360.
3. *Бетехтин А.Б.* – Курс минералогии, М., Госгеолтехиздат, 1956.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

ՈՒԴԿ 628.314.2

ՄՈՒՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԵՂՏԱՋՐԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄ

Թ. Շ. ՍԵՎՈՅԱՆ, Տ. Ռ. ՄԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Կ. ՍԽԻՏԱՐՅԱՆ,
Ժ. Ի. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Կ. Ճ. ԹՈՒՀՈՒԼՅԱՆ

«Նաիրիտ» գիտաարտադրական փակ բաժնետիրական ընկերություն, Երևան,
Հայաստանի պետական ճարտարագիտական համալսարան

Ստացվել է 16 IV 1996

Մեթանի պիրոլիզով ացետիլենի ստացման ժամանակ առաջանում է մեծ քանակությամբ մուր պարունակող կեղտաջուր, որը պարունակում է 60-300 *մգ/լ* մուր և ըստ ընդհանուր օրգանական ածխածնի (ԸՕԱ) 50-100 *մգ/լ* արոմատիկ ածխաջրածիններ:

Նախկինում կատարվել են փորձեր մրի անջատման համար օգտագործել տարբեր կոագուլյանտներ, այդ թվում նաև ալյումինի սուլֆատ: Չնայած նրան, որ ալյումինի սուլֆատի կիրառմամբ կեղտաջրի մրից մաքրման աստիճանը հասնում է 98%, այս եղանակը չներդրվեց արտադրություն, որովհետև բացի ալյումինի սուլֆատից պահանջվում էր կիր և ֆլոկուլյանտ պոլիակրիլամիդ (ՊԱԱ), բարդ սարքավորումներ և պահեստային տնտեսություն, ինչպես նաև լուծույթների պատրաստման հանգույցներ: Բացի վերոհիշյալից ստացված նստվածքը (կոագուլյանտը) պարունակում էր մեծ քանակությամբ կիր, որը դժվարացնում էր նրա թերմիկ վնասազերծումը:

Հետագայում մշակվել է կեղտաջրի մրից մաքրման էլեկտրաֆլոտացման եղանակը [1-3]: Սակայն այս եղանակը նույնպես չներդրվեց արտադրություն մեծ էներգետիկ ծախսերի և պահանջվող բարդ սարքավորումների պատճառով:

Մեր կողմից տարվել են հետազոտություններ մուր պարունակող կեղտաջրերի մաքրման համար էֆեկտիվ կոագուլյանտ ընտրելու նպատակով:

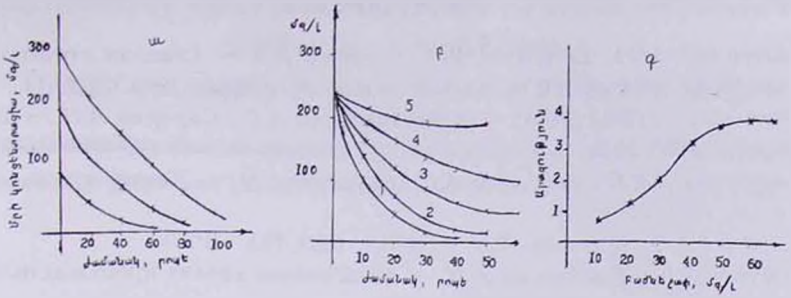
Ուսումնասիրվել են ալյումին պարունակող հետևյալ կոագուլյանտների արդյունավետությունը (մաքրման աստիճանները %-ներով). ալյումինի սուլֆատ կալցիումի հիդրօքսիդի և ՊԱԱ-ի հետ (98). ալյումինի օքսիքլորիդ (10). ալյումինի օքսիքլորիդ կալցիումի հիդրօքսիդի հետ (60). նատրիումի ալյումինատ (98). ալյումինի քլորիդ կալցիումի հիդրօքսիդի հետ (85) և ալյումինաամոնիումային շիբ (70):

Կոագուլյանտների ստացման համար որպես հումք օգտագործել ենք մեր հանրապետությունում գոյություն ունեցող ալյումին պարունակող բափոնները: Նատրիումի ալյումինատը. ալյումինի օքսիքլորիդը. հիդրօքսիդը. սուլֆատը և շիբը ստացել ենք հայտնի եղանակներով [7,8]. թափոնային ալյումինը նախապես մաքրելով ուղեկցող նյութերից:

Որպեսզի ապատվենք լրացուցիչ հիմքի ծախսերից. որն անհրաժեշտ է ալյումինի սուլֆատ օգտագործելիս. և իջեցնենք կոագուլյանտի ինքնարժեքը. նպատակահարմար ենք գտել օգտագործել նատրիումի ալյումինատը [4]: Նատրիումի ալյումինատը հիդրոլիզվելով առաջացնում է նատրիումի հիդրօքսիդ. որն ապահովում է միջավայրի հիմնայնությունը:

Հետազոտվող մուր պարունակող կեղտաջուրը լցրել ենք 500 *մլ* տարողությամբ ապակյա չափիչ գլանների մեջ: Գլաններից յուրաքանչյուրի մեջ ավելացրել ենք որոշակի քանակությամբ կոագուլյանտի լուծույր և փակել խցանով: Ինտենսիվ խառնել ենք գլանը շուռ տալով 5-10 անգամ: Այնուհետև որոշել ենք ջրի պարզեցման ժամանակը և առաջացած նստվածքի ծավալը: Կեղտաջրի մաքրման համար արդյունավետ համարել ենք տվյալ կոագուլյանտի այն քանակությունը. որի դեպքում կայուն նստվածքը առաջացել է 10-15 րոպեի ընթացքում: Ելանյութերի և վերջանյութերի. ինչպես նաև կեղտաջրերի անալիզները կատարվել են ընդունված եղանակներով [5,6]: Ուսումնասիրություններից ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում: Ինչպես ցույց տվեցին ուսումնասիրությունները. նատրիումի ալյումինատի միևնույն քանակի դեպքում մրի նստեցման տևողությունը կախված է նրա սկզբնական կոնցենտրացիայից (նկար ա): Կեղտաջրի լրիվ մաքրումը կատարվում է նատրիումի ալյումինատի 50-60 մգ/լ բաժնեչափի դեպքում (նկար բ): Մրի նստեցման առավելագույն արագությունը նկատվում է կոագուլյանտի 50 *մգ/լ* բաժնեչափի դեպքում (նկար գ): Մաքրված ջուրը պարունակում է 4 *մգ/լ*-ից ոչ ավելի մուր և 50 *մգ/լ* լուծված օրգանական նյութեր (ըստ ՔՕԱ):

Այսպիսով մրից կեղտաջրի մաքրման աստիճանը կազմում է 98%: Մրի հետ միասին կեղտաջրից հեռացվում են օրգանական խառնուրդների 50-70%-ը: Ստացված կոագուլյանտը կազմում է կեղտաջրի ծավալի 1-2%-ը և պարունակում է 95-96% ջուր:



ՆԿԱՐ՝ **ա**. Մրի նստացման տևողության կախումը սկզբնական կոնցենտրացիայից կոագուլյանտի 50 *մգ/լ* բաժնեչափի դեպքում. **բ**. Մրի կոնցենտրացիայի փոփոխությունը կախված նստեցման տևողությունից՝ Մրի ելակետային կոնցենտրացիան 240 *մգ/լ*, կոագուլյանտի բաժնեչափը. *մգ/լ* 1-60, 2-50, 3-40, 4-30, 5-10. **գ**. Մրի նստացման առավելագույն արագության կախվածությունը կոագուլյանտի բաժնեչափից 30 րոպեի ընթացքում:

Մաքրված ջրի որակը թույլ է տալիս այն վերադարձնել արտադրական տեխնիկական ջրամատակարարման համակարգ, իսկ կոագուլյանտը կարող է վնասազերծվել թերմիկ կայանում:

Աղյուսակ

Մուր պարունակող կեղտաջրերի մաքրումը կոագուլացման եղանակով (նստացման տևողությունը 30 *րոպե*, ջերմաստիճանը 20°, աղյուսակում բերված են 5 փորձերից ստացված արդյունքների միջին արժեքները)

Բաղադրամաս		pH	Կոնցենտրացիա, *մգ/լ*		Մաքրման աստիճանը, %	
անվանումը	ծավալը, *մլ*		մուր	ԸՕՍ	մուր	ԸՕՍ
I	1000	5,6	243	160		
II	0,5	11,8	–	–	73	50
III	1000,5	7,9	66	80		
I	1000	5,7	138	120		
II	1	12	–	–	80	55
III	1001	8,7	30	54		
I	1000	5,8	180	130		
II	70	12	–	–	98	70
III	1070	11,7	5	40		

I. Մուր պարունակող կեղտաջուր

II. 1 *գ/լ* նատրիումի ալյումինատ պարունակող լուծույթ

III. Մաքրված ջուր

1. *Киевский М.И., Евстратов В.И., Семенов В.Д.* — Очистка сточных вод предприятий хлорной промышленности. М., Химия, 1978, с.105.
2. Авт. свид. 242764 (1967), СССР/ *Тарханян А.С., Сафарян Л.Н.* — Бюлл. изобр., 1969, №15.
3. *Аветисян Дж.П., Тарханян А.С., Сафарян Л.Н.* — Химия и технология воды, 1984, т.6, с.345.
4. *Шутько А.П., Бутченко Л.И.* — ЖПХ, 1987, №5, с.1070.
5. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* — Химический анализ производственных сточных вод. М., Химия, 1965, с.335.
6. *Шарло Г.* — Методы аналитической химии. М., Химия, 1965.
7. *Ткачев К.В., Запольский А.К., Кисиль Ю.К.* — Технология коагулянтов. Л., Химия, 1978, с.184.
8. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* — Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с.26.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 543.4+546.881

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ (V) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д. С. ГАЙБАКЯН, К. М. МУБАЯДЖЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1993

Ванадий довольно широко распространен в природе, хотя и относится к числу редких элементов, и его потребителями являются различные ведущие отрасли народного хозяйства. В связи с этим возникает потребность в изучении свойств данного элемента и его соединений, состояния его ионов в растворах для разработки новых эффективных методов его определения и усовершенствования уже существующих методов анализа ванадия.

Ванадий образует множество ионных форм в зависимости от условий его существования в водных растворах, из которых наиболее устойчивы соединения ванадия (V) [1]. Известны роданидные комплексы ванадия (III) и ванадия (IV), и по аналогии с молибденом (VI) и вольфрамом (VI) естественно предположить, что и ванадий (V) также может образовывать роданидные комплексы, несмотря на то, что таковые в литературе не описаны.

Экспериментальная часть

Использовали растворы метаванадата аммония с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и растворы роданида натрия с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$; 1,0 и 5,0 *моль/л*. Для создания необходимой кислотности

использовали растворы соляной кислоты с концентрацией 10,0 *моль/л*.

О существовании катиона V^{5+} в водных растворах говорить, по-видимому, не следует. Большинство исследователей, обсуждая гидролиз катионных форм ванадия (V), рассматривает в качестве исходной частицы катион ванадила VO_2^+. Однако в работе [2] рассмотрены равновесия с участием катиона VO^{3+} и определены константы его гидролиза, с помощью которых рассчитано распределение всех ионных форм ванадия (V) в разбавленных растворах в зависимости от кислотности [3]. В последней работе убедительно показано, что в растворах соляной кислоты с концентрацией 2,0 *моль/л* обеспечивается практически полный переход ванадия (V) в форму VO^{3+}. Вместе с тем такая кислотность гарантирует продолжительную устойчивость роданидов в реакционной среде, что необходимо для предотвращения возможности восстановления ванадия (V) продуктами их разложения [4]. При сливании подкисленных растворов метаванадата аммония и роданида натрия происходит изменение окраски из желтой в голубую, что свидетельствует о возможном взаимодействии между ванадием (V) и роданид-ионами. Полное развитие окраски достигается через 1 *ч* после сливания растворов.

Эксперименты по методу изомолярных серий с целью определения состава роданидного комплекса ванадия (V) не дали определенных результатов. Из этих опытов можно заключить, что образуются соединения с мольным соотношением реагирующих компонентов 4:1 или около того, что крайне маловероятно и труднообъяснимо. По-видимому, наблюдение четкой картины в данном случае осложняется наложением окрасок ванадила VO^{3+} и образующегося комплекса, что вызывает появление зеленого окрашивания, искажающего данные эксперимента.

Для определения состава образующегося комплекса методом прямой линии Асмуса была приготовлена серия растворов, содержащих по 10,0 *мл* раствора метаванадата аммония с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и различные объемы раствора роданида натрия в среде соляной кислоты в общем объеме 100,0 *мл*. Полученные результаты приведены на рис.1, из которого видно, что зависимость прямолинейна только при $n = 1$, что указывает на мольное соотношение 1:1.

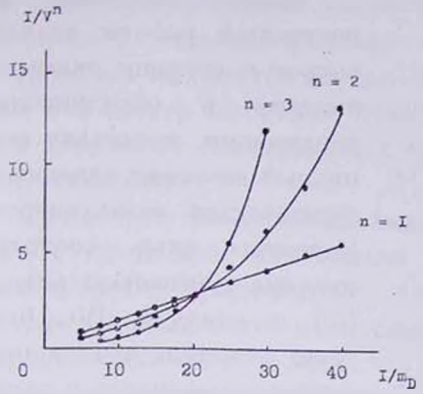


Рис.1. Определение состава комплекса, образующегося в системе ванадий (V) — роданид по методу Асмуса.

Для подтверждения данного заключения взаимодействие ванадия (V) с роданид-ионами было изучено также методом сдвига равновесия, который позволяет, помимо установления состава, рассчитать также значения константы нестойкости образующего комплекса. Была приготовлена серия растворов, содержащих по 10,0 *мл* раствора метаванадата аммония с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и непрерывно возрастающие количества роданида натрия до 500-кратного избытка в среде соляной кислоты с концентрацией 2,0 *моль/л*. Полученные результаты приведены на рис.2,3.

Обработка экспериментальных данных по известному методу [5] показывает, что значения константы нестойкости сходятся лишь при $n = 1$, что подтверждает полученное ранее методом Асмуса мольное соотношение 1:1.

Заряд комплекса был подтвержден методом электрохроматографии на бумаге. Окрашенное пятно комплексного соединения перемещалось в сторону катода, а из величины пути, пройденного пятном, было определено, что заряд комплексного иона равен +2.

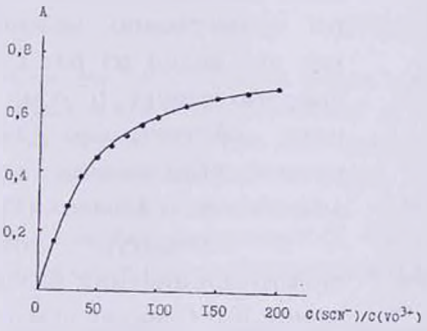


Рис.2. Кривая "насыщения"; $C(VO^{3+})=5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л.*

Среднее значение молярного коэффициента светопоглощения составляет $\bar{\varepsilon} = 28{,}0 \pm 1{,}2$. Прямолинейная зависимость между значениями оптической плотности и концентрацией комплекса наблюдается в пределах до $5{,}8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л.*

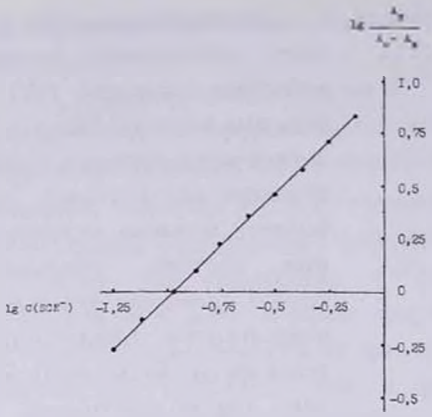


Рис.3. Определение состава комплекса, образующегося в системе ванадий (V) — роданид по методу сдвига равновесия.

Крайне важным для настоящей работы является вопрос о степени окисления ванадия в образующемся соединении, поскольку роданидный комплекс ванадия (V) описывается нами впервые. Известны лишь соответствующие комплексы ванадия (III) и ванадия (IV). Выше было указано, что эксперименты проводились в растворах соляной кислоты с концентрацией 2,0 *моль/л*, что обеспечивает переход ванадия (V) в форму VO^{3+}, одновременно гарантируя продолжительную устойчивость радонид-ионов в реакционной среде. Однако сама по себе устойчивость роданид-ионов не является фактором, безусловно подтверждающим возможность восстановления ими ванадия (V) до более низких степеней окисления. Для того, чтобы выяснить, происходит такое восстановление или нет, были сняты спектры светопоглощения роданидного комплекса ванадия (V), полученного по описанной выше методике, и ванадия (IV), полученного предварительным восстановлением хлоридом олова. Спектры существенно различны, как это видно из рис.4, что свидетельствует о том, что нами действительно фиксируется образование комплекса именно ванадия (V).

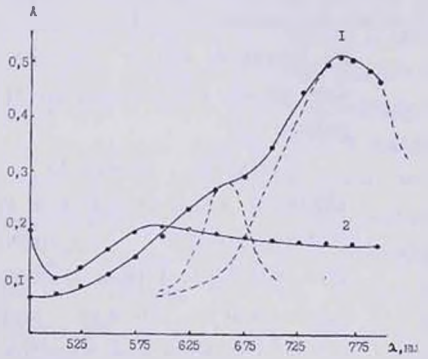


Рис.4. Спектры светопоглощения: 1 — система ванадий (V) — роданид в отсутствие хлорида олова (II); 2 — система ванадий (V) — роданид в присутствии хлорида олова (II), *моль/л:* $C(VO^{3+})=2{,}0\cdot10^{-2}$, $C(SCN^-)=2{,}0\cdot10^{-2}$, $C(SnCl_2)=1{,}0\cdot10^{-1}$.

В литературе описан спектр поглощения ванадил-ионов [6]. Следует признать, что этот спектр достаточно похож на приведенный нами спектр роданидного комплекса. Похож, но не иденти-

чен. При внимательном рассмотрении на спектре комплекса (рис.4, кр.1) отчетливо фиксируется плечо в области 650-660 *нм*, которого нет на спектре ванадил-иона. Пунктиром на рис.4 показано, что спектр комплекса является суперпозицией по крайней мере двух полос поглощения: с максимумами при 660 и 760 *нм*, соответственно.

Кроме того, была сделана попытка экстрагирования образующегося комплекса известными в литературе экстрагентами, извлекающими роданидные комплексы ванадия (IV). Для экстракции были взяты хлороформ, смесь (8:3) *н*-бутанола с этилацетатом, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод, бензол, гексан, *н*-амиловый спирт. Ни один из этих экстрагентов не экстрагировал полученный нами комплекс, что является еще одним, правда, косвенным, свидетельством того, что ванадий не находится в степени окисления +4 даже частично.

Полученный роданидный комплекс был исследован также методом ЭПР, причем сигнала ЭПР не наблюдалось, что вполне объяснимо, если ванадий находится в степени окисления +5, то он не обладает неспаренным электроном и не должен давать сигнала ЭПР.

Таким образом, вышеприведенное позволяет нам предполагать, что при взаимодействии ванадия (V) с роданид-ионами в кислых водных растворах образуется роданидный комплекс $[VO(SCN)]^{2+}$ с константой нестойкости $K = 9{,}2 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и молярным коэффициентом светопоглощения $\bar{\varepsilon} = 28{,}0 \pm 1{,}2$ *л·моль*$^{-1}$*·см*$^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Некрасов Б.В.* — Основы общей химии. М., Химия, 1967, с.479.
2. *Морачевский Ю.В., Белова Л.И.* — ЖАХ, т.11, №6, с.672.
3. *Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я.* — Аналитическая химия ванадия. М., Наука, 1981, с.11.
4. *Толмачев В.И., Серпухова Л.И.* — ЖФХ, 1956, т.30, №1, с.134.
5. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* — Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1976, с.224.
6. *Santoni R. et al.* — Anal. Chim. Acta, 1952, v.6, p.368.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 545.82+546.173+547.93+543.2.062

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА АКРИДИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

А. Г. ГАЙБАКЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 VII 1994

Число флуориметрических методов определения нитрита ограничено. Во многих методах используют флуоресценцию красителей, а также диазотированного продукта красителя в сочетании с аминами [1]. Ранее акридиновые красители были использованы нами для фотометрического определения нитрита [2,3]. Настоящее сообщение посвящено применению риванола и акридинового желтого для флуоресцентного окончания определения нитрита.

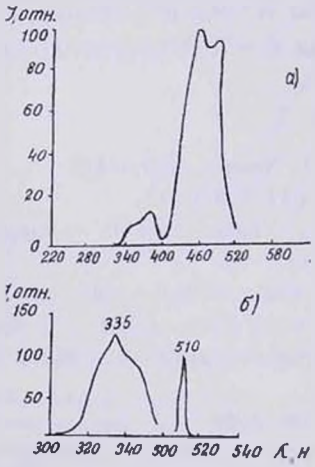


Рис.1 а) Спектр флуоресценции соединений нитрита с риванолом; б) спектр возбуждения и флуоресценции соединения нитрита с акридиновым желтым. Среда H_2SO_4.

Растворы нитрита и красителей приготовлены по методике [2,3], спектры светопоглощения снимали на спектрофотометре "СФ-16", спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре "MPF-43" (Перкин–Элмер).

Максимум поглощения для окрашенного соедине-

ния нитрита с риванолом наблюдается в области 380-420 *нм*, максимум флуоресцентного излучения — 440 *нм*. В случае акридинового желтого максимум флуоресцентного излучения наблюдается при 510 *нм* (рис.1). Дифференциальная яркость излучения окрашенного продукта с риванолом остается постоянной в области 2,5-3,5 *М* по H_2SO_4. Чувствительность определения — 0,4 *мкг/мл*. 1 *мкг* нитритного азота можно определить в присутствии 100-кратного количества нитрат ионов.

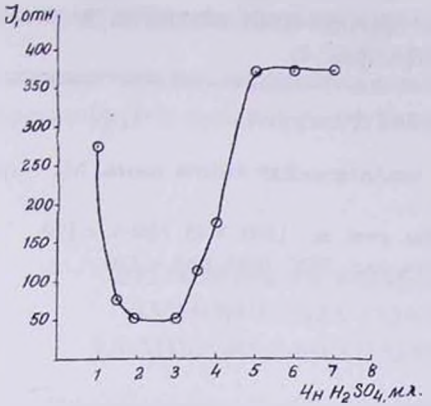


Рис.2 Зависимость дифференциальной яркости флуоресценции соединения нитрита с акридиновым желтым от кислотности среды.

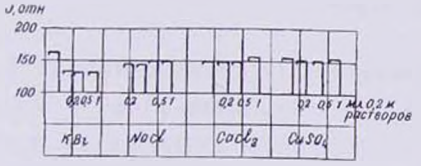


Рис.3 Мешающее влияние посторонних ионов на флуоресценцию нитрита.

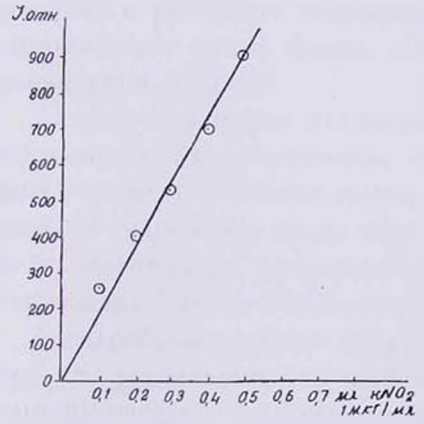


Рис.4 Калибровочная кривая определения нитрита методом добавок.

Яркость свечения окрашенного продукта нитрита с акридиновым желтым исследована в области 0,4 — 3,2N по H_2SO_4. Максимальной и постоянной интенсивностью обладают окрашенные растворы при добавлении 5-8 *мл* 4N раствора H_2SO_4 (рис.2). Оптимальным количеством реагента является 2 *мл* 0,01% водного раствора акридинового желтого в 10 *мл* анализируемой пробы. Большие количества KBr, NaCl, $CaCl_2$, $CuSO_4$ не мешают флуориметрическому определению нитрита (рис.3). Линейная зависимость интенсивности флуоресценции от количества нитрита наблюдается в области 0,05-0,5 *мкг/мл*; предел обнару-

жения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,05 *мкг/мл*. $x_i = 130{,}333$; $\Sigma_{(x_i - \bar{x})} = 41{,}5866$; $S = 2{,}8839$; $S_r = 0{,}0221$. В оптимальных условиях проверена методика определения нитрита в водной вытяжке почвы по методу добавок (рис.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волынец В.Ф., Волынец М.П.* – Аналитическая химия азота. М., Наука, 1977, с.33.
2. *Гайбакян А.Г., Халатян И.Г.* – Арм. хим. ж., 1992, т.45, №3-4, с.179.
3. *Гайбакян А.Г., Григорян М.С.* – Уч. зап. ЕГУ, 1994, №3, с.120.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 542.944.1

РЕГИОХИМИЯ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2,3-ДИБРОМ-2-МЕТИЛПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Т. А. САКЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Научно-исследовательский центр НП АО ЗТ "Наирит", Ереван

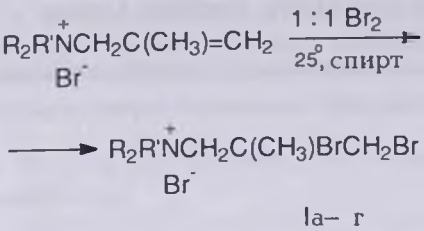
Поступило 27 I 1997

Региохимия дегидробромирования аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную (бутильную) группу, обуславливается в основном стерическими факторами [1,2]. Если при сравнительно малых объемах заместителей у аммонийного азота реакции протекает региоспецифично, за счет отрыва водорода положения 2, то увеличение стерического радиуса заместителей приводит к развитию конкурирующего направления — отрыва интернального атома брома, с образованием солей с 3-бром-2-алкенильной группой.

Данное сообщение посвящено изучению региохимии дегидробромирования аммониевых солей I а-г, содержащих 2,3-дибром-2-метилпропильную группу, под действием 25% спиртового раствора гидроксида калия при 20-25°С. Соли I а-г синтезированы бромированием спиртовых растворах соответствующих ЧАС, содержащих 2-метил-2-пропенильную группу, согласно [3].

Дегидробромирование солей Iа-г в указанных условиях показало, что региохимия реакции обусловлена не только стерическими факторами. Отсутствие в бромалкильной группе солей I а-г водородного атома в положении 2 создавало возможность двух

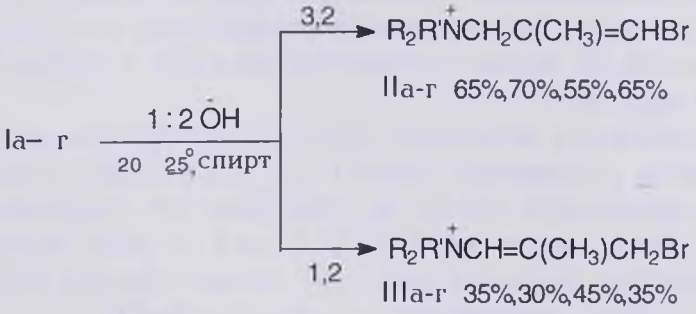
альтернативных направлений реакции — за счет водородных атомов положений 1 и 3.



Ia– г

R = R' = CH_3 (а); R = CH_3, R' = C_2H_5 (б); R = C_2H_5, R' = CH_3 (в); R = CH_3, R' = C_3H_7 (г).

При исключительно стерическом контроле надо было ожидать региоспецифичного дегидробромирования за счет пространственно наиболее доступного водорода положения 3. Однако в итоге во всех случаях была получена смесь обоих возможных продуктов дегидробромирования — аммониевых солей, содержащих 3-бром-2-метил-2-пропенильную (II а-г) и 3-бром-2-метил-1-пропенильную группу (III а-г), в соотношении 65:35, 70:30, 55:45 и 65:35, соответственно. Можно заметить, что во всех случаях преобладают продукты за счет отрыва наиболее доступного водорода положения 3, однако строгой зависимости региохимии реакции от стерических радиусов алкильных групп у аммониевого азота в данном случае не наблюдается.



В ИК спектрах смесей имеются полосы поглощений в области 560, 585, 810, 1620, 1665 и 3020 $см^{-1}$, что согласуется со структурой приведенных бромалкенильных групп. О соотношении полученных продуктов судили на основании данных ПМР спектроскопии, согласно интегральной интенсивности протонов

в виде синглетов (*м.д.*) при 1,80-1,82 (3H, $BrCH{=}CC\underline{H}_3$), 4,15-4,17 (2H, $\overset{+}{N}C\underline{H}_2C(CH_3){=}$), 6,21-6,23 (1H, C=CHBr) и 2,05-2,10 (3H, $\overset{+}{N}CH{=}CC\underline{H}_3$), 3,91-3,94 (2H, CH_2Br), 6,50-6,52 (1H, $\overset{+}{N}CH{=}$) [1]. Сигналы протонов алкильных групп у аммонийных азотов не приведены.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре "Specord 75 IR" в вазелиновом масле. Спектры ПМР измеряли на спектрометре "Perkin-Elmer R12B" с рабочей частотой 60 *МГц*, относительно ТМС, в $Д_2О$. Исходные соли I а-г получены согласно [3]. Выходы количественные. В основном, вязкие, медообразные вещества. Данные ИК, ПМР спектроскопии и элементного анализа подтверждают предложенную структуру.

Взаимодействие амониевых солей Iа-г со спиртовым раствором гидроксида калия. К раствору 0,02 *моля* солей I а-г в 20 *мл* этанола при 20-25°С добавляли по каплям 0,02 *моля* гидроксида калия в виде 25% спиртового раствора. После 24 *ч* выдерживания реакционной смеси фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия. Растворитель отгоняли в умеренном вакууме (40-50 *мм рт. ст.*). Остаток промывали абс. эфиром и сушили. Получены смеси аммониевых солей II а-г и III а-г с выходом 80-100%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О., Бабаян А.Т* – ЖОрХ, 1991, т.27, вып.5, с.947.
2. *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Евстропов А.Н., Грищенко А.И., Шалаурова О.В., Яворовская В.Е.* – Арм. хим. ж., 1991, т.44,№4, с.223.
3. *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Бабаян А.Т.* – Арм. хим. ж., 1990, т.43,№2, с.129 .

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.636+547.323

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОКСИМА 2-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-3-ФОРМИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

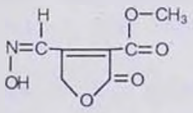
А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

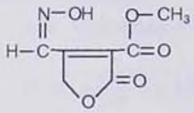
Поступило 4 XII 1995

С целью выяснения вопроса о возможности внутримолекулярной циклизации оксимов 2-алкоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олидов ранее нами был проведен расчет предпочтительных конформаций анти-изомера оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида (1) [1]. В настоящей работе проведен конформационный анализ (1) методом молекулярной механики по программе ММР2 [2].

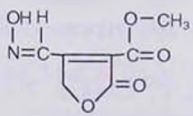
Как и в случае анти-изомера, син-изомер показывает наличие в равновесной смеси трех стабильных конформеров. Два из них, различаясь ориентацией сложноэфирной группы, имеют s-транс-форму 1В, а третий — s-цис-форму 1Г. Геометрия кольца полученных конформеров 1А-1Г почти не меняется.



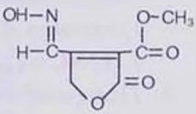
1А



1Б



1В



1Г

Двугранные углы φ_1(1-2-3-4) и φ_2(2-1-7-8) в 1В равны ±50 и 180°, а в 1Г — -60 и -10°, соответственно (табл.1).

Таблица 1

Рассчитанные двугранные углы A-B-C-D* (град.) в конформерах анти- и син-изомеров IA-IГ

Конформеры	1-2-3-4	2-1-7-8	3-2-1-7	1-7-8-9	4-3-5-6
1А	50,00	180	0,04	-0,13	1,26
1А	-49,99	180	-0,02	-0,55	-1,74
1Б	55,0	39,80	-6,04	2,39	0,20
1В	49,98	180	-0,08	-179,82	1,01
1В	-49,98	180	0,81	180	-1,73
1Г	-60,06	-9,96	2,85	179,92	-0,49

* Примечание: угол A-B-C-D- положителен, если D находится по часовой стрелке от A при взгляде по направлению B-C.

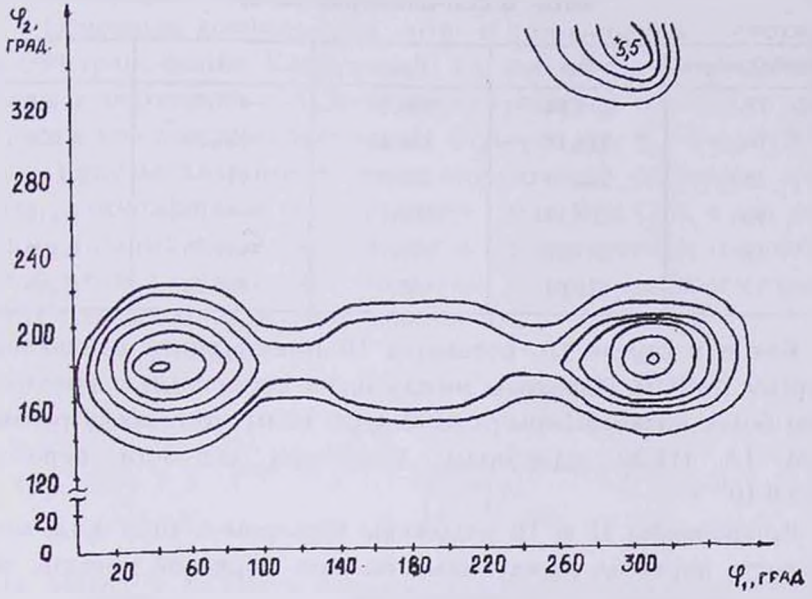
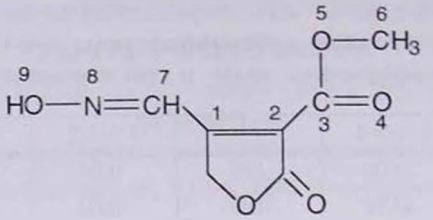


Рис. Конформационная карта син-изомера оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида.

Исходя из конформационной карты (рис.) для син-изомера можно считать, что допустимым интервалом изменений угла φ_1 в конформерах 1В является 20-340°, а угла φ_2 — 170-190° .



Ротамеры s-транс-форм 1А и 1В возникают при вращении сложноэфирной группы вокруг связи C(2)-C(3) и находятся в динамическом равновесии, положение которого зависит от температуры, давления и характера среды.

Таблица 2

Энергии (*кДж/моль*) и мольные доли N_i конформеров анти- и син-изомеров 1А-1Г

Конформеры	$E_{ст.}$	$E_{напр.}$	ΔH	N_i
1А	214,64	196,90	-437,56	0,124
1А	214,17	196,43	-438,29	0,209
1Б	221,73	203,99	-424,14	$5,4 \cdot 10^{-4}$
1В	207,17	189,43	-443,97	0,418
1В	207,71	189,97	-443,76	0,192
1Г	213,81	196,07	-435,82	0,053

Как и в случае 1А, ротамеры 1В имеют почти одинаковые энергии (табл.2). Переходы между ними происходят с преодолением более низкого барьера (8,78 *кДж/моль*), чем между ротамерами 1А (11,29 *кДж/моль*). Константа скорости перехода $K = 2,8 \cdot 10^{10}\ c^{-1}$.

Конформеры 1Г и 1В разделены барьером в 40,17 *кДж/моль*. Скорость перехода между ними на пять порядков меньше, чем между ротамерами 1В ($K = 8,5 \cdot 10^{4}\ c^{-1}$).

Равновесные углы вращения φ_1 и φ_2 устанавливаются в результате конкуренции между торсионным напряжением и взаимодействием несвязанных атомов. Согласно расчету, конформеры s-цис-форм 1Б и 1Г более напряжены по сравнению с их s-транс-формами. Разность стерических энергий ($E_{ст.}$) или энергий напряжения ($E_{напр}$) составляет 6-7 *кДж/моль* (табл.2). Взаимосвязь угловых деформаций с торсионными изменениями в I проявляется в валентных углах 1-2-3 и 2-1-7, которые раскрыты на 2-3° больше в s-цис-формах и в двугранном угле 3-

2-1-7, который имеет в этих формах менее плоскостной характер. Стремясь уменьшить свое напряжение, s-цис-формы переходят в s-транс-формы. Окружение двойной C=C связи кольца в них плоское, и поэтому создаются лучшие условия для эффектного сопряжения и, следовательно, понижается энергия. Так, например, 1А устойчивее 1Б на 14,15 *кДж*.

Син-изомер стабильнее анти-изомера. Разность теплот образования (ΔH) их равновесных конфигураций равна 5,68 *кДж/моль*. Эта разность увеличивается (7,92 *кДж/моль*) для s-цис-форм 1Б и 1Г, вследствие большего отталкивания заместителей в анти-изомере и менее плоскостном характере 1Б.

Во всех присутствующих в смеси конформерах сохраняется цис-ориентация метокси-группы по отношению к карбонилу сложноэфирной группы (табл.1).

Основным конформерам анти- и син-изомеров 1 соответствует s-транс-форма. Конформеры 1А, так же как 1В, различаются лишь ориентацией сложноэфирной группы и переходят друг в друга с преодолением небольших барьеров при $\varphi_1 = 0$ или 180°.

Поскольку в 1 имеет место относительно свободное вращение сложноэфирной группы вокруг связи C(2)-C(3), а для экспериментальных исследований важна оценка степени сопряжения этой группы с π-системой молекулы, то нами вычислен средний угол ориентации φ_1 в s-транс-форме 1А.

По определению

$$\left\langle \cos^2 \varphi_1 \right\rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi_1 e^{-\frac{\Delta E(\varphi_1)}{RT}} d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta E(\varphi_1)}{RT}} d\varphi_1},$$

где $\Delta E(\varphi_1)$ – разность энергий двух конформеров, относящихся к минимуму; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Из расчета следует, что средний угол ориентации φ_1 равен $47{,}7^\circ$. Такая ориентация сложноэфирной группы не отвечает условию эффективного сопряжения и, следовательно, в ИК спектре 1 следует ожидать появления карбонильной полосы вблизи 1740 $см^{-1}$, которая характерна для насыщенных сложных эфиров [3]. ИК спектр оксима 2-этоксикарбонил-4,4-диметил-2-

бутен-4-олида содержит плечо при 1740 $см^{-1}$ на лактоновой полосе при 1752 $см^{-1}$ [4].

Так как реакционная способность 1 обусловлена степенью участия различных конформеров в данной реакции, то оценка их относительных заселенностей позволит судить о скоростях реакции и выходах продукта.

Мольные доли (Ni) получаются из распределения Больцмана

$$N_i = \frac{g_i e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}},$$

где g_i — статистический вес конформера I, ΔG_i — свободная энергия Гиббса без учета энтропийных эффектов, обусловленных наличием идентичных конформаций.

Мольные доли полученных конформеров (табл.2) свидетельствует о преобладании син-изомера в равновесной смеси. Содержание анти-изомера составляет 33,3% и, поскольку принято считать, что дегидратироваться в нитрил может лишь анти-изомер оксима [6], то выход продукта не должен превышать указанное число. С другой стороны, мольные доли 1А-1Г показывают, что содержание s-транс-форм 1А и 1В является подавляющим. Как и ожидалось, концентрация s-цис-формы анти-изомера 1Б, обладающего в принципе способностью к внутримолекулярной циклизации, оказалась значительно ниже по сравнению с его рассчитанной концентрацией без учета участия син-изомера [1].

Таким образом, равновесной конфигурации оксимов анти- и син-изомеров I отвечают s-транс-формы 1А и 1В, а метастабильным состояниям — s-цис-формы 1Б и 1Г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мхитарян А.В., Токмаджян Г.Г., Аветисян А.А.* — Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.138.
2. *Allinger N.L.* — J. Am. Chem. Soc., 1977, v.99, №25, p.8127; QCPE 395-318.
3. *Беллами Л.* — Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с.260.
4. *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г.* — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
5. *Беккер Г.* — Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1965, с.212.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.63+542.91+541.49+546.742+547.466

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СН-КИСЛОТНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ОСНОВАНИЙ ШИФФА АЛАНИНА С ИОНОМ Ni(II) ДЛЯ СИНТЕЗА L- и D-β-3,4-ДИХЛОРФЕНИЛ-α-МЕТИЛАЛАНИНА

А. С. САГИЯН, С. З. САГЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН, Т. Ф. САВЕЛЬЕВА, Ю. Н. БЕЛОКОНЬ и С. К. ГРИГОРЯН

Научно-исследовательский институт "Биотехнология", Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 1995

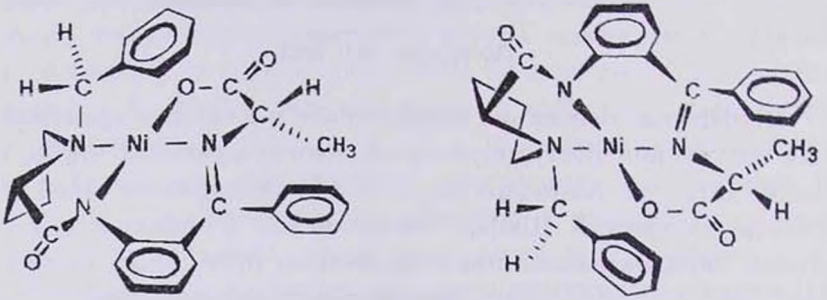
Шиффовые основания аминокислот в качестве промежуточных соединений постулируются во многих реакциях пиридоксалевого катализа. Благодаря высокой СН-кислотности через образование оснований Шиффа аминокислот в природе под действием пиридоксалзависимых ферментов происходит синтез серина, треонина, гомосерина, цистеина и других аминокислот [1-4].

В последние годы синтезированы и исследованы комплексы шиффовых оснований аминокислот с ионами переходных металлов – Cu(II), Co(III), Ni(II), в качестве простых модельных систем ферментов [5,6]. Показано, что в таких комплексах аминокислота обладает высокой СН-кислотностью и в присутствии оснований ее можно легко С-алкилировать с образованием α- и β-замещенных аминокислот; в комплексах иона Ni(II) с хиральными реагентами С-алкилирование аминокислот (аланина и глицина) протекает стереоселективно с образованием оптически активных α- и β-замещенных аминокислот. Таким образом были получены фенилаланин, α-метилфенилаланин, α-тирозин и т.д. [7].

В настоящей работе нами использована СН-кислотность аланина в его Ni(II) комплексах оснований Шиффа с хиральными

реагентами L- и D- 2-N-(N'-бензилпролил) аминобензофеноном (L-БПБФ и D-БПБФ) для асимметрического синтеза L- и D-3,4-дихлорфенил-α-метилаланина путем их С-алкилирования 3,4-дихлорбензилбромидом.

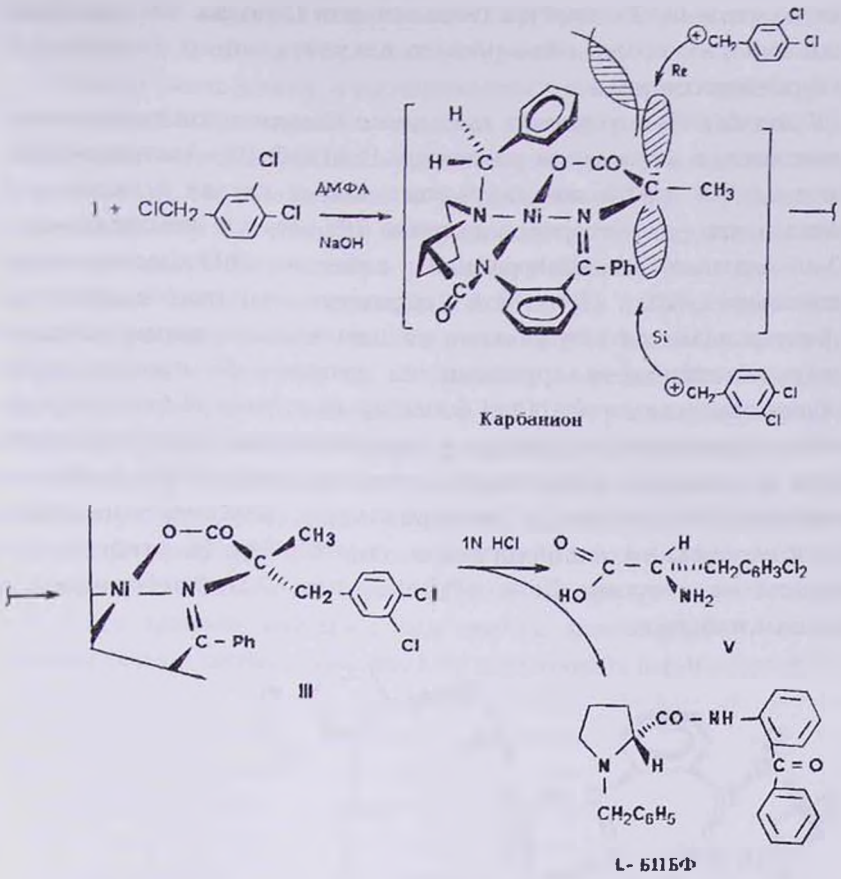
Исходные комплексы Ni(II) оснований Шиффа аланина с хиральными реагентами L-БПБФ и D-БПБФ получены согласно ранее разработанной для комплексов с L-БПБФ методике [7] (для синтеза комплексов с D-БПБФ в качестве хирального реагена используется D-БПБФ взамен L-БПБФ). Строения L,L- и D,D-диастереомеров этих комплексов (комплексов L-аланина с L-БПБФ (I) и D-аланина с D-БПБФ (II), соответственно) представлены на рис.1. Как видно из рис.1, комплексы являются зеркальными изображениями друг друга, подтверждением чего служат идентичные данные спектров ЯМР и элементного анализа, а также одинаковые в абсолютном значении кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ).



1 2

Рис.1. Структура диастереомерных комплексов Ni(II). 1. Оснований Шиффа L – аланина с хиральным реагентом L-БПБФ (L,L-диастереомер); 2. Оснований Шиффа D – аланина с хиральным реагентом D-БПБФ (D,D-диастереомер).

С-алкилирование фрагмента аланина комплексов I (L,L-диастереомер) и II (D,D-диастереомер) 3,4-дихлорбензилхлоридом осуществлялось в среде диметилформамида (ДМФА) под действием NaOH. На схеме представлена реакция С-алкилирования аланина в комплексе I, приводящая к образованию продукта алкилирования в основном в виде L,L-диастереомера (>98%). В реакционной среде методом ТСХ на SiO_2 наличие другого диастереомера (L,D) не обнаружено.



Наличие высоких энантиоселективных эффектов при алкилировании является следствием стерического несвязывающего взаимодействия между бензильной группой макроциклического лиганда и объемистым 3,4-дихлорбензильным радикалом на Re-стороне прохирального карбаниона, что приводит к сильному экранированию атаки алкилирующего агента на прохиральный карбанион с этой стороны. Это приводит к замедлению скорости реакции С-алкилирования со стороны Re прохирального карбаниона относительно скорости со стороны Si. Ранее при алкилировании глицина, аланина и фенилаланина метилйодидом в аналогичных комплексах избыток L,L-диастереомера в продукте не превышал 95% [7]. Причиной столь высокой стереоселективности алкилирования в нашем случае является более сильное экранирование атаки алкилирующего агента на прохиральный карба-

нион со стороны Re плоскости основания Шиффа, что связано с большими размерами объемистого алкилирующего реагента-3,4-дихлорбензилхлорида.

В аналогичных условиях проведено С-алкилирование аланина в комплексе с хиральным реагентом D-БПБФ (II). Алкилирование происходит с такой же скоростью, как в случае комплекса I, однако в продукте стереоселективно образуется диастереомер с D,D-абсолютной конфигурацией; избыток D,D-диастереомера превышает 98%. Причиной обратных энантиоселективных эффектов является стерическое несвязывающее взаимодействие между объемистыми группами на стороне Si прохирального карбаниона, вследствие чего бензильная группа N-бензилпролинового фрагмента экранирует приближение алкилирующего агента к прохиральному карбаниону со стороны Si плоскости основания Шиффа (рис.2). Это приводит к сильному замедлению скорости реакции алкилирования со стороны Si относительно скорости со стороны Re с образованием D,D-диастереомера в большом избытке.

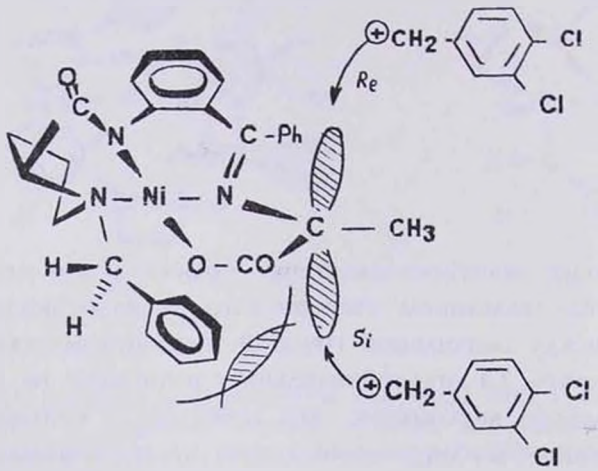


Рис.2. Стерическое экранирование со стороны Si прохирального карбаниона при алкилировании фрагмента аланина в комплексе II (D,D-диастереомер) 3,4-дихлорбензилхлоридом.

Для установления абсолютной конфигурации полученных алкилированных комплексов снимали их кривые ДОВ и сравнивали с кривой ДОВ исходного комплекса I. Сравнение показало, что комплекс III имеет L,L-абсолютную конфигурацию, а

комплекс IV является зеркальным изображением комплекса III, т.е. имеет D,D-абсолютную конфигурацию.

После разложения алкилированных комплексов III и IV под действием HCl исходные хиральные реагенты L-БПБФ и D-БПБФ выделены осаждением из водных растворов, а целевые аминокислоты L-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (V) и D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланина (VI) в виде гидрохлоридов выкристаллизованы из концентрированных растворов соляной кислоты.

Общий выход аминокислот V и VI после их перекристаллизации из растворов 3 *н* HCl составляет 67-69% от теоретически ожидаемого из расчета на исходное количество комплексов I и II. Хиральные реагенты L-БПБФ и D-БПБФ регенерируются с 93-95% выходом и полным сохранением исходной хиральности.

Строение и абсолютная конфигурация полученных аминокислот установлены спектральными методами — ^{1}H-ЯМР, элементный анализ, ГЖХ-энантиомерный анализ. На рис.3 представлен ^{1}H-ЯМР спектр D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланина (VI). Все данные анализов однозначно подтверждают высокую химическую и оптическую чистоту полученных аминокислот.

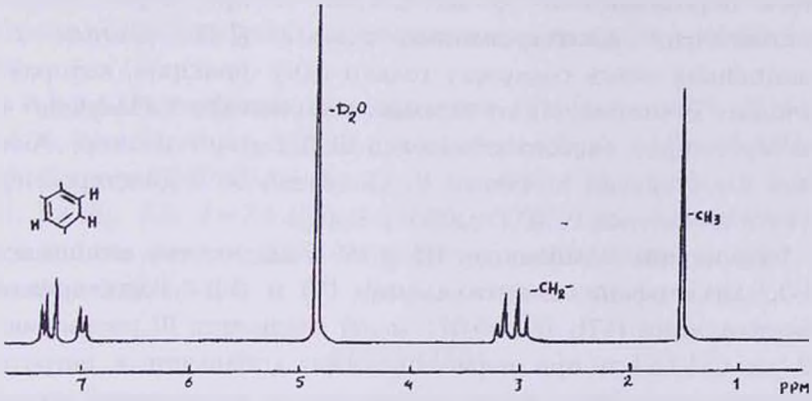


Рис.3. ^{1}H-ЯМР спектр D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланина (VI) в D_2O (200 *MHz*).

Экспериментальная часть

В работе использовались: аланин ("х.ч."), пролин ("х.ч.") — ("Reanal", Будапешт), 3,4-дихлорбензилхлорид — ("Fluka", Швейцария), бензилхлорид, 2-аминобензофенон, диметилформамид

(ДМФА), метилен хлористый, ацетон, метанол, NaOH, HCl, CH_3OH, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – ("Реахим", СССР). Спектры ^{1}H-ЯМР получили на спектрометре "Bruker WP-200" (200 *МГц*). ГЖХ-энантиомерный анализ аминокислот в виде N-ТФА-О-изопропиловых эфиров проводили на хроматографе "Карло Эрба" с применением хиральной фазы "Хирасил-валин"[8]. Кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) получили на спектрополяриметре "Jasco J-5".

Комплексы I и II синтезированы согласно методике [7].

Алкилирование аланина в комплексах I и II. 50 *г* (0,1 *моля*) комплекса I растворяют в 50 *мл* ДМФА, смесь охлаждают до -50°, добавляют 18 *г* (0,45 *моля*) мелко раздробленного NaOH и 14,5 *мл* (0,1 *моля*) 3,4-дихлорбензилхлорида. Из системы откачивают воздух под вакуумом (3 раза), пропускают в систему аргон и постепенно убирают охлаждение. Смесь перемешивают в атмосфере аргона 1-1,5 *ч*. За ходом алкилирования следят методом ТСХ на силикагеле в системе растворителей $CHCl_3$-CH_3COCH_3 (3:1). При охлаждении и перемешивании реакционную смесь нейтрализуют медленным добавлением 40 *мл* уксусной кислоты. Смесь переливают в 50 *мл* CH_3OH и при перемешивании кристаллизуют алкилированный комплекс. По данным ТСХ, реакционная смесь содержит только одну фракцию, которая по значению R_f отличается от исходного комплекса I. Получено 48 *г* диастереомерно чистого комплекса III (L,L-диастереомер). Аналогично алкилирован комплекс II. Получено 50 *г* диастереомерно чистого комплекса IV (D,D-диастереомер).

Разложение комплексов III и IV и выделение аминокислот L-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (V) и D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (VI). 48 *г* (0,071 *моля*) комплекса III растворяют в 120 *мл* CH_3OH и при перемешивании добавляют к нагретому раствору 1,5 *н* HCl. После исчезновения характерной окраски комплексов смесь в горячем состоянии фильтруют через стеклянный фильтр и упаривают досуха. К сухому остатку добавляют 100 *мл* воды, осадок исходного L-БПБФ отделяют от раствора фильтрованием, промывают водой (3 раза по 20 *мл* H_2O). Для извлечения остатков лиганда фильтрат 2 раза экстрагируют хлороформом (по 20 *мл* каждый раз). Водную фракцию упаривают досуха, к сухому остатку добавляют 20 *мл* конц. (6 *н*) HCl и аминокислоту отделяют от раствора $NiCl_2$ фильтрованием через

стеклянный фильтр. Осадок на фильтре промывают конц. HCl до полного исчезновения характерного для Ni^{2+} иона зеленого цвета. Полученный осадок при нагревании растворяют в 300 *мл* 3 *н* HCl и фильтруют в горячем состоянии через стеклянный фильтр. При охлаждении кристаллизуется аминокислота L-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (V) в виде гидрохлорида. После сушки получено 19,1 *г* гидрохлорида L-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланина (V), что соответствует химическому выходу 94%.

Аналогично разложен комплекс IV и выделена аминокислота D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (VI) в виде гидрохлорида; из 50 *г* комплекса IV получено 19,25 *г* гидрохлорида аминокислоты VI, что соответствует 92% выходу.

Строение и абсолютная конфигурация полученных аминокислот установлены с помощью ^{1}H-ЯМР спектроскопии, элементного анализа и ГЖХ-энантиомерного анализа. На рис.3 представлен ^{1}H-ЯМР спектр аминокислоты VI.

L-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (V). Найдено, %: C 42,17; H 4,05; N 4,76. $C_{10}H_{11}NO_2Cl_3$. Вычислено, %: C 42,34; H 3,91; N 4,76. Спектр ПМР (D_2O), δ, *м.д.*: 1,5 *с* (3H, CH_3); 2,46 *д* и 3,2 *д* (2H, β-CH_2, AB, J=7,5 *Гц*): 6,92-7,98 *м* (3H, Ar). Энантиомерная чистота, по данным ГЖХ-хирального энантиомерного анализа, превышает 98%.

D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланин (V). Найдено, %: C 42,01; H 4,06; N 4,72. $C_{10}H_{11}NO_2Cl_3$. Вычислено, %: C 42,34; H 3,91; N 4,76. Спектр ПМР (D_2O), δ, *м.д.*: 1,5 *с* (3H, CH_3); 2,44 *д* и 3,18 *д* (2H, β-CH_2, AB, J=7,5 *Гц*): 6,9-7,98 *м* (3H, Ar). Энантиомерная чистота, по данным ГЖХ-хирального энантиомерного анализа, превышает 98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ivanov V.A., Karpeisky M.Ya.* – Advances in enzymology /Ed. F.F. Nord. – New-York, London, Sudney, Toronto: Interscience Publisher, 1969, v.32, p.21.
2. *Braunstein A.E.-The Enzymes /Ed. P.D.Boyer.* – New-York, London: Acad. Press, 3-nd Ed., 1973, v.9, p.379.
3. *Braunstein A.E.-The Enzymes /Ed. P.D.Boyer. H.Lardy, K.Murback.* – New-York: Acad. Press, 2-nd Ed., 1960, v.2, p.113.
4. *Davis L., Metzler D.E.-The Enzymes /Ed. P.D.Boyer.* – New-York, London: Acad. Press, 3-nd Ed., 1972, v.7, p.33.

5. *Белоконь Ю.Н., Савельева Т.Ф., Каргинов В.А., Сапоровская М.Б., Бахмутов В.И., Беликов В.М.* – Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, №5, с.1081.
6. *Белоконь Ю.Н., Черноглазова Н.И., Гарбалинская Н.С., Сапоровская М.Б., Кочетков К.А., Беликов В.М.* – Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, №10, с.2340.
7. *Белоконь Ю.Н., Черноглазова Н.И., Гарбалинская Н.С., Кочетков К.А., Беликов В.М.* – Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, №4, с.905.
8. *Bruker H., Bosh I., Craser T., Furst P.* – J.Chromatography, 1987, v.395, p.569.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 542.947+547.12+547.333+547.362

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CCXXX. СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ДИАМИНОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛ-α-АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПАРГИЛАМИНОВ

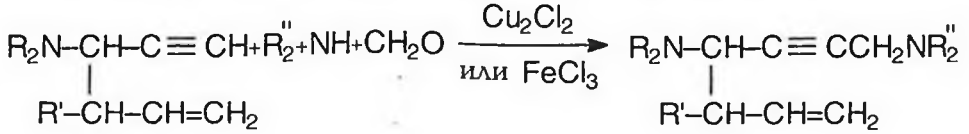
А. М. ОСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, В. В. ГРИГОРЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 VIII 1996

Ранее нами было показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа пропаргильную группу, под действием гидроксида калия в бензоле при нагревании претерпевают перегруппировку Стивенса с образованием α-аллилзамещенных аминов с концевой ацетиленовой связью [1]. Известно, что соединения с терминальной ацетиленовой связью, в том числе и N,N-замещенные аминоацетилены, вступают в реакцию Манниха [2-5]. В качестве катализатора обычно применяют треххлористовое железо [2-5], или однохлористую медь [3,4].

Целью настоящей работы являлось изучение поведения ацетиленовых аминов I-IV в реакции Манниха (табл.1).



I–IV V–XII

I: R = CH_3, R' = H; II: R = C_2H_5, R' = H; III: R_2 = $(CH_2CH_2)_2O$, R' = H; IV: R = R' = CH_3; V: R = R'' = CH_3, R' = H; VI: R = CH_3, R' = H; R'' = C_2H_5; VII: R = CH_3, R' = H, R''_2 = $(CH_2)_5$; VIII: R = C_2H_5, R' = H, R''_2 = $(CH_2)_5$;

IX: $R_2=(CH_2CH_2)_2O$, $R'=H$, $R''_2=C_2H_5$; X: $R=R'=R''=CH_3$;

XI: $R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$; XII: $R=R'=CH_3$, $R''_2=(CH_2)_5$.

Таблица 1

Результаты взаимодействия аминов I-IV с вторичными аминами и параформом в присутствии однохлористой меди

Исходные амины	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	ПМР спектр, δ, м.д.
I	V	26	83-84/4	1,4660	2,17с и 2,20с (12H, NCH_3); 2,1-2,5м (2H, $CH_2C=$); 3, 1-3,6м (3H, $NCH_2C\equiv$, NCH); 4,8-5,25м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)
I	VI	64	92-93/3	1,4680	0,98т (6H, $NCH_2\underline{CH_3}$, J=6,7); 2,15с (6H,NCH_3); ~2,1-2,6м (2H, $CH_2C=$); 2,45к(4H, $N\underline{CH_2}CH_3$); 3,1-3,5м (3H, $NCH_2C\equiv$ и NCH); 4,8-5,3м (2H, $CH_2=$); 5,5-6,05м (IH, CH=)
I	VII	40	135-137/6	1,4906	–
II	VIII	55	108-110/3	1,4846	1,04т (6H, $NCH_2\underline{CH_3}$, J=6,8); 1,3-1,7м (6H, β, γ-CH_2); 2,1-2,8м (6H, $N\underline{CH_2}CH_3$,$\underline{CH_2}-CH=$); 2,2-2,6м (4H, α-CH_2); 3,2-3,6м (3H, $NCH_2C\equiv$, NCH); 4,9-5,3м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)
III	IX	53,3	129-132/5	1,4862	–
IV	X	32	74-75/4	1,4685	–
IV	XI	80	89-90/2	1,4665	1,03т (6H, $NCH_2\underline{CH_3}$, J=6,7); 1,08 и 1,18А (3H, $\underline{CH_3}CH$, J=6,8); 2,17с (6H, NCH_3); 2,15-2,8м (7H, $N\underline{CH_2}CH_3$, $CH_2C=$, $CH_3\underline{CH}-$); 3,1-3,45м (3H, $NCH_2C\equiv$, NCH); 4,8-5,3м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)
IV	XII	83	142-146/9	1,4859	1,08 и 1,19А (3H, $\underline{CH_3}CH$, J=6,7); 1,4-1,7м (6H,β,γ-CH_2); 2,17с (6H, NCH_3); 2,2-2,6м (5H, α-CH_2, $CH_3\underline{CH}$); 3,0-3,4м ($NCH_2C\equiv$, NCH); 4,8-5,3м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)

При этом в первую очередь надо было выяснить, какой из указанных катализаторов является лучшим. Для выяснения этого реакция была изучена на примере ацетиленовых аминов I и II. В качестве вторичных аминов были использованы диметил- и диэтиламины. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Влияние природы катализатора на выход продукта реакции

Исходные амины	Катализатор	Продукт реакции	Выход, %
I, $(CH_3)_2NH$	$\frac{Cu_2Cl_2}{FeCl_3}$	V	$\frac{26}{17}$
I, $(C_2H_5)_2NH$	$\frac{Cu_2Cl_2}{FeCl_3}$	VI	$\frac{64}{6}$
I, $(CH_3)_2NH$	$\frac{Cu_2Cl_2}{FeCl_3}$	X	$\frac{32}{-}$

Как видно из данных табл.2, при использовании в качестве катализатора треххлористого железа ожидаемые ацетиленовые диамины либо не образуются, либо образуются с очень низкими выходами (6-17%). При замене треххлористого железа на однохлористую медь выходы продуктов повышаются, но не в одинаковой степени. Так, если в случае диамина V выход повышается от 17 до 26%, то в случае диамина VI — почти в одиннадцать раз (от 6 до 64%). Из ацетиленового амина IV в присутствии однохлористой меди диамин X образуется с 32% выходом, в то время как в присутствии треххлористого железа он не образуется вовсе (табл.2).

Таким образом, исходя из данных табл.2 можно утверждать, что для синтеза ацетиленовых диаминов по реакции Манниха лучшим катализатором является однохлористая медь.

Как видно из данных табл.1, на выход целевых продуктов, кроме катализатора, определенное влияние оказывает также природа вторичного амина и β-заместителя исходного диалкилпропаргиламина. Так, при использовании диметиламина выходы ацетиленовых диаминов низкие (32-35%), а при применении пиперидина и диэтиламина целевые продукты реакции получаются с сравнительно высокими выходами, и это особенно заметно, когда в качестве исходного используется амин IV. При этом выходы продуктов реакции высокие (80-83%).

Исходя из данных табл.1 можно предположить, что, по-видимому, в случае амина IV на выход продуктов реакции (XI,XII) благотворное влияние оказывает метильный заместитель в β-положении у атома азота, хотя в случае диметиламина оно не очень заметно и ацетиленовый диамин X получается всего с 32% выходом.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии (табл.1), а чистота проверена методом ГЖХ. В ИК спектре соединений V-XII найдены полосы поглощений, характерные для концевой винильной (915-920, 980-990, 1640-1645, 3080-3100 $см^{-1}$) и ацетиленовой (2130-2140, 3330-3335 $см^{-1}$) групп.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах "UR-20" и "Specord 75IR". Спектры ПМР измеряли на спектрометре "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 *МГц* относительно ТМС в CCl_4. ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-80, колонка 10% апиезон I на инертоне AW(0,20-0,25 *мм*), скорость газа-носителя (He) 60 *мл·мин*, $t^o = 150\text{-}220^o$ (16 ^{o}/*мин*), l = 2 *м*, d = 3 *мм*.

Общее описание получения α-аллилзамещенных 1,4-бисдиалкиламино-2-бутинов (V-XII). Смесь 0,03 *моля* 3-диалкиламино-5-гексен-1-инов, 0,03 *моля* диалкиламина, 0,035 *моля* параформа и 0,002 *моля* катализатора (Cu_2Cl_2 или $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) в 25 *мл* диоксана нагревали в запаянной стеклянной ампуле (в случае диметил- и диэтиламинов) или в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 7 *ч*, после чего диоксан декантировали, остаток дважды промывали абсолютным эфиром. Объединенные диоксановый и эфирный экстракты перегоняли. Данные приведены в табл.1.

Работа выполнена и финансирована государственными централизированными источниками РА в рамках научной темы с шифром 96209.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочарян С.Т., Осян А.М., Карапетян В.Е., Григорян В.В.* – Арм. хим. ж., 1991, т.44, №4, с.229.
2. *Назаров И.Н., Мистряков Е.А.* – Изв. АН СССР, ОХН, 1958, №3, с.335.
3. *Азербаев И.Н., Сарбаев Т.Г., Ержанов К.Б.* – Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1967, №2, с.79.
4. *Азербаев И.Н., Маконов У., Касимханова Р.Ф., Антонов В.Н., Омарова Т.А.* – Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1969, №5, с.82.
5. *Coffman D.D.* – J. Am. Chem. Soc., 1935, v.57, №7-12, p.1978.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.298.2 + 547.78 + 547.867

ХИМИЯ ИМИНОВ

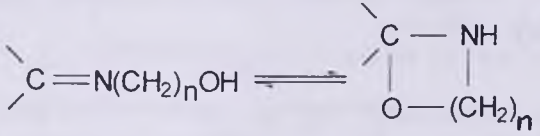
1. АЦИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, О. С. АТТАРЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН, М. С. САРГСЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 XII 1995

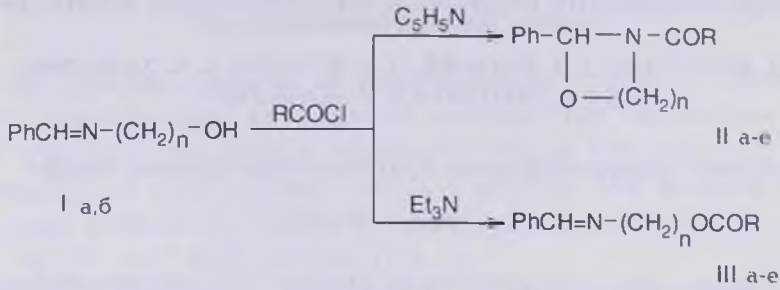
Известно, что взаимодействие иминов с галоидангидридами кислот приводит к образованию равновесной смеси иммониевых солей и продуктов присоединения по C=N двойной связи [1]. Эти реакции нашли применение в синтезе природных соединений, в частности, протоберберина [2]. В иминах, содержащих гидроксильную функцию, прибавляется еще один реакционный центр — атом кислорода. В случае иминов с гидроксильной группой в β- или γ-положении к азоту выяснение региохимии взаимодействия осложняется тем, что они могут существовать в виде равновесной смеси кольчато-цепных таутомеров [3].



n=2,3

Если к сказанному прибавить и то, что некоторые циклические производные указанных соединений — оксазациклоалканы, имеют ряд ценных биологических свойств [4], становится понятным повышенный интерес исследователей к этой области [5,6].

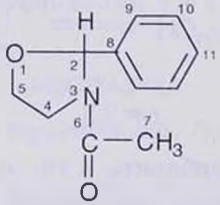
Нами было изучено ацилирование иминов I, полученных из бензальдегида и этанол- и пропаноламинов. Было установлено, что региохимия взаимодействия указанных иминов с хлорангидридами кислот в присутствии аминов, вопреки ожиданию, зависит от природы последних. Так, в присутствии сухого пиридина происходит N-ацилирование с циклизацией (циклизация идет против правила Болдуина, в случае, когда n=2 [7]) с участием гидроксильной группы, приводя к 1,3-оксазациклоалканам II с выходами 70-80%, в то время как в присутствии сухого триэтиламина происходит O-ацилирование с образованием соответствующих сложных эфиров III с выходами 60-70%.



n=2, R=CH_3 (а), C_2H_5 (б), C_6H_5 (в); n=3, R=CH_3 (г), C_2H_5 (д), C_6H_5 (е)

Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР спектроскопии. Так, в ПМР спектрах сложных эфиров иминов III имеются сигналы в области 8,1-8,2 м.д., что характерно для азометинового протона CH=N связи, в то время как в случае 1,3-оксазациклоалканов II (для оксазолидина – n=2 и для оксазина – n=3) имеются сигналы в области 6,2-6,7 м.д., характерные для 2-H протона.

В случае N-ацил-2-фенил-1,3-оксазолидина (IIа) строение доказано также ЯМР ^{13}C.

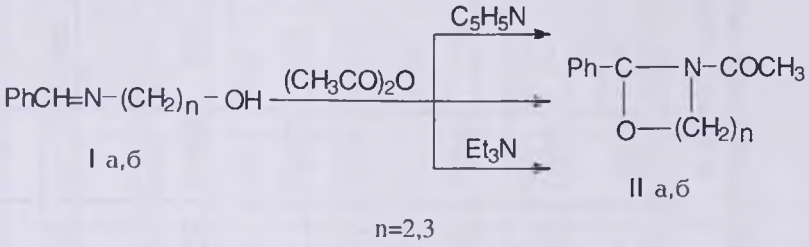


Спектр ЯМР ^{13}C (77,0 *МГц*, $CDCl_3$):21,96 (с $CO\underline{C}H_3$); 44,57 (д N-CH_2); 64,44 (д O-CH_2); 88,45 (д $O-\underline{C}HC_6H_5-N$); 125,8, 127,6, 128,5 (C9, C10, C11); 138,0 (д C8); 167,6 (д $\underline{C}O-CH_3$).

Надо отметить, что, согласно литературным данным [8], β-гидроксиэтилбензалимин находится в линейной форме, и как показали наши исследования (ПМР), эта форма не меняется в зависимости от природы используемого амина. Очевидно, что амбидентность иминов I объяснить таутомерией невозможно. На наш взгляд, полученные данные объясняются тем, что комплексы, образующиеся при взаимодействии пиридина (относительно слабого основания) с хлорангидридами являются, по-видимому, мягкой кислотой и поэтому должны реагировать с атомом азота, являющимся более мягким основанием по сравнению с атомом кислорода. В случае же относительно сильного основания – триэтиламина, образуется жесткая кислота и она должна реагировать с жестким основанием – атомом кислорода.

При справедливости наших предположений при взаимодействии иминов I с уксусным ангидридом должно происходить N-ацилирование, поскольку ангидрид является мягкой кислотой.

Проведенные исследования показали, что, действительно, в результате взаимодействия указанных иминов с уксусным ангидридом получаются продукты только N-ацилирования. Более того, в присутствии и пиридина, и триэтиламина, не образующих устойчивых комплексов с ангидридами, получаются те же продукты.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе "Perkin-Elmer R 12B" (60 *МГц*) в CCl_4, в качестве стандарта использован ТМС, а также на приборе "Bruker" AC-200 в $CDCl_3$.

Взаимодействие иминов Iа,б с хлорангидридами в присутствии пиридина. К смеси 0,05 *моля* шиффового основания Iа,б в 30 *мл* бензола и 25 *мл* сухого пиридина при температуре 0-5°С и непрерывном перемешивании прибавляют в течение 1,5 *ч*

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные ПМР спектров N-ацил-2-фенил-1,3-оксазолидинов (II а-в) и N-ацил-2-фенил-1,3-оксазинов (II г-е)

Соединение	II	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %	Вычислено, %	Данные ПМР спектров, δ, м.д.
						N	N	
II а	2	CH_3	74	143-145/1	1,5400	–	–	1,58 с и 1,87 с (3H, CH_3), 3,41 м и 3,78 м (2H, CH_2–N) и (2H, CH_2–O), 5,84 с и 6,13 с (1H, CHC_6H_5), 7,09-7,19 м (5H, C_6H_5)
II б	2	C_2H_5	51	142-143/0,5	1,5370	6,42	6,85	1,11 д.т. (3H, CH_3, J=4 *Гц*), 2,15 д.кв. (2H, CH_2–CH_3, J=4 *Гц*), 3,33-4,31 м (4H, CH_2–CH_2), 6,26ш (1H, CHC_6H_5), 7,33 м (5H, C_6H_5)
II в	2	C_6H_5	75	193-195/1	1,5860	5,92	6,38	3,31-4 м (4H, –CH_2–CH_2), 6,26 с (1H, CHC_6H_5), 7,22 м (10H, $2C_6H_5$)
II г	3	CH_3	80	140/1	1,5442	6,71	6,85	1,75-2,13 м (2H, –CH_2–CH_2–), 2,0 с (3H, CH_3), 2,44-3,4м и 3,77-4,13 м (2H, O–CH_2), 3,5-4,1 д.д. (2H, CH_2–N), 6,55 ш (1H, CHC_6H_5), 7,22 м (5H, C_6H_5)
II д	3	C_2H_5	67	158-160/2	1,5382	5,92	6,38	1,29 т (3H, CH_3, J=4 *Гц*), 1,52-2,17 м (2H, CH_2–CH_2–CH_2), 2,4 кв. (2H, CH_2CH_3, J= 4 *Гц*), 2,88-3,51 м и 4,04-4,48 м (2H, CH_2–O), 3,73-4,04 д.д. (2H, CH_2–N), 6,71 ш (1H, CHC_6H_5), 7,37 м (5H, C_6H_5)
II е	3	C_6H_5	61	т. пл. 121	–	5,82	5,24	1,09-2,41 м (2H, CH_2–CH_2–CH_2), 2,78-3,36 д.т. и 4,11-4,55д.м. (2H, CH_2–O), 6,56ш.с. (1H, CHC_6H_5), 3,58-3,83д.д. (2H, CH_2–N), 7,11-7,45 м (10H, $2C_6H_5$)

Таблица 2

Выходы, физико-химические константы и данные ПМР спектров сложных эфиров (III а-е)

Соединение	II	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %	Вычислено, %	Данные ПМР спектров, δ, м.д.
						N	N	
III а	2	CH_3	75	118-120/1,5	1,5265	6,92	7,38	1,96 с (3H, CH_3); 3,77 т (2H, CH_2–N, J=5,2 *Гц*); 4,24 т (2H, CH_2–O, J=5,2 *Гц*); 7,24-7,82 д.м. (5H, C_6H_5); 8,13 с (1H, CH=N)
III б	2	C_2H_5	53	125-128/1,5	1,5260	6,37	6,85	1,02 т (3H,CH_3, J=6 *Гц*); 2,2 кв (2H, CH_2 – CH_3 ,J=6*Гц*), 3,69 т (2H, N–CH_2, J=4 *Гц*); 4,31 т (2H, O–CH_2, J=4*Гц*); 7,2-7,73 д.м. (5H, C_6H_5); 8,17 с (1H, CH=N)
III в	2	C_6H_5	84	180-182/1,5	1,5750	5,12	5,53	3,77т (2H,CH_2–N,J=5,2 *Гц*); 4,49т (2H,CH_2–O,J=5,2*Гц*); 7,04-8 м (10H, $2C_6H_5$); 8,17 с (1H, CH=N)
III г	3	CH_3	62	139/3	1,5270	6,40	6,85	1,93 с (3H, CH_3); 1,62-2,08 м (2H, CH_2 – $\underline{CH_2}$ – CH_2); 3,66 т (2H, N – CH_2 , J=5,3 *Гц*); 4,06 т (2H, O – CH_2 , J=5,3 *Гц*); 7,08-7,84 д.м. (5H, C_6H_5), 8,13 с (1H, CH=N)
III д	3	C_2H_5	77	136-140/2	1,5256	5,92	6,38	1,15т (3H,CH_3,J=6 *Гц*); 2,26кв (2H, $\underline{CH_2}$ – CH_3 ,J=6 *Гц*); 1,91м (2H, CH_2 – $\underline{CH_2}$ – CH_2); 3,69т (2H,CH_2–N, J=4 *Гц*); 4,17 т (2H, CH_2–O, J=4 *Гц*); 7,22-7,8 д.м. (5H, C_6H_5); 8,22 с (1H, CH=N)
III е	3	C_6H_5	70	194/1,5-2	1,5736	6,32	5,24	1,93-2,35 к (2H, CH_2 – $\underline{CH_2}$ – CH_2, J=6,6 *Гц*); 3,71 т (2H, N–CH_2, J=6,6 *Гц*); 4,4 (2H,CH_2–O, J=6,6 *Гц*); 7,13-8,15м (10H, $2C_6H_5$); 8,26 с (1H, CH=N)

0,07 *моля* хлорангидрида, после чего перемешивание при той же температуре продолжают еще 2 *ч*. На следующий день смесь выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат $MgSO_4$ и после удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Физико-химические данные и выходы продуктов указаны в табл.1.

Взаимодействие иминов Iа,б с хлорангидридами в присутствии триэтиламина. К 0,05 *моля* имина Iа,б в 30 *мл* бензола с 25 *мл* сухого триэтиламина прибавляют при 0-5°С при перемешивании 0,07 *моля* хлорангидрида в течение 1,5 *ч*, после чего перемешивание при той же температуре продолжают еще 2 *ч*. На следующий день отфильтровывают выделившуюся соль, промывают ее абсолютным эфиром. Из фильтрата удаляют растворители, остаток перегоняют под вакуумом. Физико-химические данные и выходы продуктов приведены в табл.2.

Взаимодействие β-гидроксиэтилбензалимина (Iа) с уксусным ангидридом. К 0,03 *моля* имина Iа в 15 *мл* бензола при охлаждении холодной водой добавляют по каплям 4,1 *г* (0,04 *моля*) уксусного ангидрида, после чего смесь перемешивают при комнатной температуре еще 2 *ч*. После отгонки растворителя и перегонки получают 4,88 *г* (85%) оксазолидина IIа с т.кип. 141-142°С/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,5385 [9].

Взаимодействие γ-гидроксипропилбензалимина (Iб) с уксусным ангидридом. Аналогичным образом из имина Iб получают 4,92 *г* (80%) N-ацил-2-фенил-1,3-оксазина (IIб) с т.кип. 140°С/1 *мм*, n_D^{20} 1,5442.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Uray Y., Ziegler E.* — Z. Naturforsch, 1975, v.30 b(2), p.245.
2. *Cusman M., Gentry J. and Dekow F.W.* — J. Org. Chem., 1977, v.42, p.1111.
3. *Astudillo M.E. Alva, Chokotho N.C., Jarvis T.C., Jonson C.D., Lewis C.C. and McDonnell D.* — Tetrah. 1985, v.41, №24, p.5919. РЖХ, 1986, 14 ж 2.
4. *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* — ХГС, 1982, №4, с.435.
5. *Konosu Toshiyuki, Tajima Yawara, Takeda Noriko, Miyaoka Tokeo, Kasahara Mayumi, Yaouda Hiras* — Oida Sadao-Chem. and Pharm. Bull., 1990, v.38, №9, p.2476.
6. Pat. 655931 (1986), Swiss / *Alig Leo, Muller Mareel* — РЖХ, 1986, 24 О 86.
7. *Baldwin D.E.* — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, p.734.
8. *Zen-inchi Horii, Tareshi Inoi* — Chem. Pharm. Bull., 1965, v.13, p.1151.
9. *Дашкевич А.Б., Шепель Ф.Г.* — ХГС, 1965, №5, с.654.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.814.07:542.953

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНОВ И 2-ТИОКСО-2Н-ХРОМЕНОВ

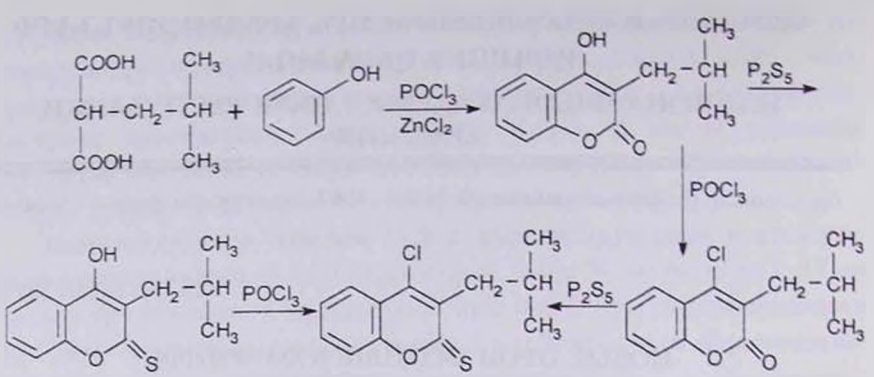
А. А. АВЕТИСЯН, И. Л. АЛЕКСАНЯН и А. Г. АЛВАНДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1996

В продолжение исследований по синтезу и химическим превращениям новых производных кумаринового ряда [1-3] нами изучена конденсация фенола с изобутилмалоновой кислотой. Показано, что их нагревание при 60-70°С в течение 40 *ч*, в присутствии хлорокиси фосфора и хлористого цикла приводит к 3-изобутил-4-гидроксикумарину (I) с 64% выходом. Взаимодействием полученного кумарина I с пятисернистым фосфором в ксилоле получен 2-тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2Н-хромен (II). Взаимодействием с хлорокисью фосфора осуществлен синтез 3-изобутил-4-хлоркумарина (III) с количественным выходом. Под действием пятисернистого фосфора соединение III превращено в 2-тиоксо-3-изобутил-4-хлор-2Н-хромен (IV), который получен также взаимодействием 2-тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2Н-хромена с хлорокисью фосфора.

В ИК спектрах соединений I-IV имеются полосы поглощения при 1150, 1630, 1670 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний С=S, С=0 и С=С групп, соответственно.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектр ПМР – на "Tesla B5-497" с рабочей частотой 100 *МГц* в $CДCl_3$:ДМСО (1:1) с внутренним стандартом ГМДС; ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", проявитель – пары йода.

3-Изобутил-4-гидроксикумарин (I). Смесь 8 *г* (0,05 *моля*) изобутилмалоновой кислоты [4], 4,7 *г* (0,05 *моля*) фенола, 20,54 *г* (0,151 *моля*) $ZnCl_2$ и 13,77г (0,09 *моля*) $POCl_3$ при перемешивании нагревают на водяной бане при 60-70°С 40 *ч*. После охлаждения прибавляют ледяную воду и оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гептана. Выход 7 *г* (64%), т.пл. 139-140°, R_f 0,65 (бензол-этилацетат,2:1). ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1630 (C=C), 1670 (C=O), ПМР спектр, δ, м.д.: 1,20 д (6H, $2CH_3$), 2,0 кв (H, CH), 2,7 д (2H, CH_2). Найдено, %: C 71,48; H 6,53. $C_{13}H_{14}O$. Вычислено, %: C 71,56; H 6,42.

2-Тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2H-хромен (II). Смесь 2,18 *г* (0,01 *моля*) I, 1,66 *г* (0,0075 *моля*) пятисернистого фосфора в 20 *мл* сухого ксилола кипятят 2 *ч*. После удаления растворителя к остатку прибавляют 50 *мл* ледяной воды и оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гептана. Выход 1,76 *г* (75%), т.пл. 95-97°, R_f 0,65 (гептан-бензол, 1:1). ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1150 (C=S), 1670 (C=C). Найдено, %: C 66,52; H 6,09; S 13,41. $C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено, %: C 66,67; H 5,98; S 13,68.

3-Изобутил-4-хлоркумарин (III). Смесь 10,9 *г* (0,05 *моля*) соединения II и 30 *мл* хлорокиси фосфора нагревают на кипящей

водяной бане около 4 *ч*. Под уменьшенным давлением отгоняют избыток хлорокиси фосфора, к остатку прибавляют 100 *г* толченого льда и оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси спирт – вода (1:1). Выход количественный, т.пл. 61-62°, R_f 0,55 (бензол-этилацетат, 4:1). Найдено, %: C 66,11; H 5,39; Cl 14,83. $C_{13}H_{13}O_2Cl$. Вычислено, %: C 65,96; H 5,50; Cl 15,01.

2-Тиоксо-3-изобутил-4-хлор-2H-хромен (IV).

а) Аналогично III из 1,17 *г* (0,005 *моля*) 2-тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2H-хромена (II) и 25 *мл* хлорокиси фосфора получают IV. Выход количественный, т.пл. 54° (диоксан).

б) Аналогично II из 1,26 *г* (0,005 *моля*) 3-изобутил-4-хлоркумарина (III) и 0,833 *г* (0,00375 *моля*) пятисернистого фосфора в 20 *мл* сухого ксилола получают 0,9 *г* (71%) соединения IV, т.пл. 54°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в а). R_f 0,7 (гептан-бензол 1:1). ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1150 (C=S), 1670 (C=C). Найдено, %: Cl 15,21; S 12,49. $C_{13}H_{13}OSCl$. Вычислено, %: Cl 14,06; S 12,67.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аветисян А.А., Ванян Э.В., Дангян М.Т.* – ХГС, 1979, №9, с.1182.
2. *Аветисян А.А., Алексанян И.Л., Алванджян А.Г.* – ХГС, 1996, №7, с.909.
3. *Аветисян А.А., Алексанян И.Л., Алванджян А.Г.* – ХГС, 1996, №7, с.1002.
4. Органикум. Практикум по органической химии (перевод с нем.). М., Мир, 1979, т.I, II, с.94, 176.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.241

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Н. Г. ХАЧАТРЯН, Р. Дж. ХАЧИКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 II 1996

Синтез известного эффективного гербицида "глифосат" осуществлен реакцией типа Манниха – конденсацией глицина с водным формальдегидом и диалкилфосфитом в щелочной среде с последующим гидролизом минеральной кислотой до (карбоксиметил) аминометиленфосфоновой кислоты [1,2]. Согласно литературным данным, возможно осуществить аминометилирование и фосфористой кислотой [3], используя в качестве амина глицин [4,5] и аминодиуксусную кислоту [6]. Отмечается, что лишь в этих случаях удалось выделить кристаллические продукты.

С целью синтеза гомологов глифосата нами осуществлены реакции β-аланина и γ-аминомасляной кислоты с водным формальдегидом и диэтилфосфитом в условиях работ [1,2]. Однако полученные кислоты I и эфиры II удалось выделить лишь в виде маслообразных неперегоняющихся продуктов (табл.1).

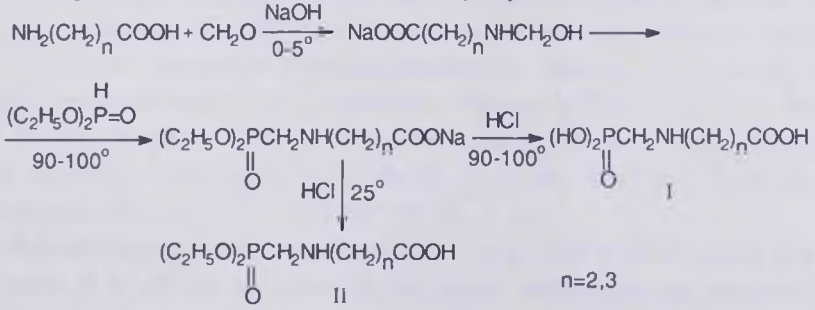


Таблица 1

Кислоты I, эфиры II

№	n	Выход, %	Анализ, %					
			Найдено			Вычислено		
			P	N	Cl	P	N	Cl
I*	2	68	17,1		16,8	16,9		16,6
I**	3	62		7,2			7,1	
II***	2	66		6,0			5,8	
II****	3	59	17,0	5,8		17,3	5,5	

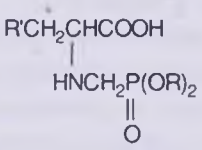
* Выделен в виде гидрохлорида с т.пл. 222-223°C.

** R_f 0,83 (метанол-вода, 1:1).

*** R_f 0,81 (метанол-вода, 2:1).

**** R_f 0,75 (метанол-вода, 2:1).

В реакцию удалось вовлечь также ряд функционально замещенных аминокислот (цистеин, аспарагин, аспарагиновую и глутаминовую кислоты). На основании полученных данных сделан вывод о том, что электроноакцепторные заместители в β- и γ-положениях исходных аминокислот не препятствуют реакции образования эфиров IV и кислот III (табл.2).



R'=SO_3H; CH_2COOH; COOH; $CONH_2$

III. R=H IV. R=C_2H_5

Таблица 2

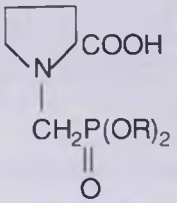
Кислоты III, эфиры IV

№	R	R'	Т.пл., °C (раств. для крист.)	Выход, %	Анализ, %					
					Найдено			Вычислено		
					C	H	N	C	H	N
III	H	SO_3H	102-103 (спирт)	56	17,9	4,0	5,2	18,3	3,8	5,3
III	H	CH_2COOH	120 (изопр. спирт)	63	29,4	5,4	5,4	29,9	5,0	5,8
III	H	COOH	73 (изопр. спирт)	58	25,8	4,0	5,8	26,5	4,4	5,3
IV	C_2H_5	$CONH_2$	54 (метанол)	54	38,5	7,0	9,8	38,3	6,7	9,9
IV*	C_2H_5	CH_2COOH	маслообр.	69			5,9			6,2

* R_f 0,9 (метанол-вода, 1:1) .

При наличии сильного электроноакцепторного заместителя в β-положении (R = SO_3H) образующийся эфир сразу гидролизуется. Иногда выделение конечных продуктов практически невозможно вследствие их высокой растворимости в воде (R = H, R' = $CONH_2$; R = C_2H_5, R' = COOH).

Нами показано, что циклическая аминокислота – пролин – также образует эфир Y и кислоту YI, которые удалось выделить в кристаллическом виде.



V. R=C_2H_5

VI. R=H

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре "UR-20" в вазелиновом масле. Индивидуальность соединений проверена ТСХ на пластинках "Силуфол UV-254", проявитель – пары йода.

Диэтиловые эфиры N-замещенных аминометиленфосфоновых кислот (II, IV). К 0,02 *моля* аминокислоты добавляют 10 *мл* воды, затем 0,8 *г* (0,02 *моля*) едкого натра, перемешивают до полного растворения аминокислоты, затем при перемешивании и охлаждении прикапывают 1,61 *г* 37% формалина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°. К образовавшемуся раствору прикапывают 2,76 *г* (0,02 *моля*) диэтилфосфита при температуре 10-15°. Реакционную смесь перемешивает на кипящей водяной бане 3 *ч*, затем охлаждают и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Образовавшийся раствор упаривают на водяной бане досуха, затем обрабатывают сухим изопропиловым спиртом, отфильтровывают осадок NaCl. Из фильтрата выкристаллизовываются эфиры II, IV. Для очистки их перекристаллизовывают из изопропилового спирта, содержащего несколько капель воды (табл.1,2). ИК спектры, $см^{-1}$: 1040, 1060, 1100 (P-O-C); 1240-1180 (P=O); 1300, 1280, 1260 (OH в COOH); 2560-2700 (OH в POOH); 1710-1720 (C=O кисл.); 3100-3500 (NH, OH).

N-Замещенные аминометиленфосфоновые кислоты (I, III) получают аналогично II с той разницей, что вместо подкисления

при комнатной температуре к реакционной смеси добавляют 25 *мл* концентрированной соляной кислоты и нагревают на водяной бане 4 *ч*. После упаривания к реакционной смеси добавляют изопропиловый спирт. Выпавший в осадок NaCl отфильтровывают. Из фильтрата выделяют кислоты и очищают их из растворителей, указанных в таблицах. ИК спектры, $см^{-1}$: 1040, 1060, 1100 (P-O-C); 1240-1180 (P=O); 1300, 1280, 1260 (OH в COOH); 1710-1720 (C=O); 3100-3500 (NH, OH).

0,0-Диэтил-(α-карбоксипролил)-N-метиленфосфонат(V) получают аналогично N-замещенным диэтиловым эфирам аминометиленфосфоновых кислот IV. Выход 72%, т.пл. 154-155° (хлороформ). Найдено, %: N 5,3. $C_{10}H_{20}NO_5P$. Вычислено, %: N 5,7. ИК спектр, $см^{-1}$: 1040, 1060 (P-O-C); 1200 (P=O); 1200, 1300 (OH в COOH); 1720 (C=O), 3100-3500 (NH, OH).

α-Карбоксилпролил-N-метиленфосфоновая кислота (VI). Получают аналогично N-замещенным аминометиленфосфоновым кислотам (I). Выход 43%, т.пл. 237-238° (изопроп. спирт). Найдено, %. N 6,1. $C_6H_{12}NO_5P$. Вычислено, %: N 6,6. ИК спектр, $см^{-1}$: 1040, 1060, 1080 (P-O-C); 1200 (P=O); 1240-1260 (C=O); 2560-2700 (OH в POOH); 1710 (C=O); 3200-3500 (NH, OH).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Голованов А.В., Масленников И.Г., Медведев А.Е., Лаврентьев А.Н.* — Усп. хим., 1974, т.43, вып. 10-12, с.2045.
2. *Голованов А.В., Масленников И.Г., Лодыгина И.Г., Лаврентьев А.Н.* — ЖОХ, 1987, т.57, вып. 1, с.101.
3. *Мишин Г.П., Коршунова Г.А., Швачкин Ю.П.* — ЖОХ, 1986, т.56, вып. 9, с.2031.
4. *Moedritzer K., Irani R.R.* — J. Org. Chem., 1966, v.31, №5, p.1603.
5. Пат. 3455675 (1969), США / *Irani R.R.* — РЖХ 1970, 13Н 785п.
6. *Schwarzenbach G., Ackerman H.* — Helv. Chem. Acta, 1949, Bd. 32, №1, S.1175.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 620.191 + 547.298

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

Г. О. ТОРОСЯН, С. С. АВАГЯН, С. А. АРУТЮНЯН,
А. М. ГАЛОЯН и К.Ц.ТАГМАЗЯН

Армянский государственный инженерный университет, Ереван
Ереванский университет "Грачья Ачарян"

Поступило 2 V 1995

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС) применяются в качестве ингибиторов кислотной коррозии [1-8]. Защитные свойства ЧАС находятся в зависимости от их строения. Так, авторы работы [1] показали, что ингибирующая активность уменьшается в ряду: *н*-октилтрипропиламмоний >*н*-октилтриэтиламмоний >*н*-октилтриметиламмоний >*н*-октилтрибутиламмоний хлориды. По их мнению, снижение ингибирующей активности для первых трех членов ряда связано с уменьшением экранируемой поверхности металла при адсорбции менее объемистой группы. Снижение же активности в случае хлорида *н*-октилтрибутиламмония они приписывают формированию в этом случае более рыхлого адсорбционного слоя из-за ван-дер-ваальсовского отталкивания бутильных групп [1,4].

Настоящая работа посвящена изучению ингибирующей активности ЧАС, применяемых в качестве катализаторов межфазного переноса в реакции региоселективного алкилирования органических субстратов. Нам казалось интересным сравнение ингибирующей активности ЧАС с их межфазнокаталитическими свойствами, т.к. в обоих случаях решающими являются взаимодействия на границе раздела фаз.

По своему влиянию на региоселективность катализаторы классифицируются как "жесткие", "мягкие" и "обычные" [9,10].

Изучены ЧАС общей формулы: $R_4N^+Br^-$,

где R = $\underline{1}\ CH_3$, $\underline{2}\ C_2H_5$, $\underline{3}\ C_3H_7$, $\underline{4}\ C_4H_9$, $\underline{5}\ C_5H_{11}$, $\underline{6}\ C_6H_{13}$, $\underline{7}\ C_8H_{17}$.

Таблица 1

Результаты электрохимических исследований ингибирующей активности ЧАС в 14% соляной кислоте при 20°С, поляризации 0,1 *В* и концентрации ингибитора 5 *г/л*

Соединение	Ингибиторный эффект		Степень защиты	
	анодный	катодный	анодный	катодный
1	1,91	1,38	47,6	27,6
2	5,55	3,23	82,0	69,0
3	10,14	8,12	90,10	87,69
4	12,44	9,56	91,96	89,54
5	11,20	8,67	91,07	88,46
6	11,83	8,86	91,50	88,71
7	10,50	8,22	90,50	87,80

Как видно из табл.1, исследованные вещества являются, в основном, ингибиторами смешанного типа с преобладанием анодного торможения. Как и следовало ожидать, существует определенная зависимость между строением и ингибирующими свойствами соединений. Ингибирующая активность солей уменьшается в ряду 4 > 3 > 2 > 1, дальнейшее увеличение длины углеродной цепочки (5, 6, 7) не влияет на защитные свойства ЧАС, а для соли 7 имеет место даже чувствительное понижение активности.

Для сравнения ниже приведены данные из работы [9] по метилированию бензилфенилкетона диметилсульфатом в условиях МФК:

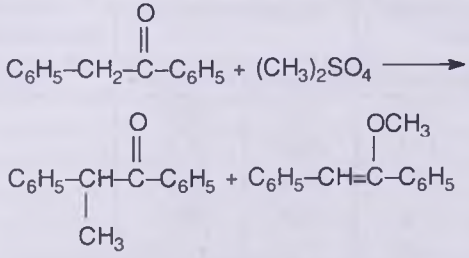


Таблица 2

Метилирование бензилфенилкетона диметилсульфатом [9]*

Соединение	О-алкилирование, %	С-алкилирование, %	Конверсия, %
1	52	48	100
2	79	21	100
3	90	10	100
4	79	21	100
5	85	15	100
6	71	25	96
7	71	29	100

* Условия реакции: 20 *ммоля* бензилфенилкетона, 1 *ммоля* катализатора, 22 *ммоля* Me_2SO_4, 20 *мл* толуола, 20 *мл* 50% NaOH, 6 *ч*, 60°С.

Как видно из данных табл.2, возрастание объема заместителя у четвертичного азота от метила до пропила увеличивает выход продукта углеродалкилирования, а далее имеет место его снижение.

На наш взгляд, данные табл.1 и 2 свидетельствуют о взаимосвязи межфазнокаталитической и ингибирующей активности четвертичных аммониевых солей. По всей вероятности, этого и следовало ожидать, т.к. в обоих случаях влияние ЧАС связано с поверхностными явлениями и комплексообразующей способностью [1,8]. Защитное действие ингибиторов определяется как долей экранируемой поверхности металла, так и прочностью адсорбционной связи "металл-ПАВ". Степень экранирования металла зависит от разветвления адсорбированных молекул [1,4,11].

Таблица 3

Результаты электрохимических исследований ингибирующей активности солей $(C_4H_9)_4N^+X^-$ в 14% соляной кислоте при 20°С, поляризации 0,1 и концентрации ингибитора 5 *г/л*

ЧАС X^-	Ингибирующий эффект		Степень защиты		Метилирование бензилфенилкетона [9]
	анодный	катодный	анодный	катодный	О-алкилирование
ClO_4	4,54	3,25	78,0	69,20	–
HSO_4	5,80	4,73	82,80	78,80	90
Cl	11,54	8,30	91,33	87,95	84
Br	12,44	9,56	91,96	89,54	79
I	18,30	12,83	94,50	92,20	71

На примере солей тетрабутиламмония изучено влияние противоиона в ЧАС на ингибирующую активность. Данные приведены в табл.3.

Как и следовало ожидать, ингибирующий эффект уменьшается в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > HSO_4^- > ClO_4^-$.

Потенциометрические исследования

Электрохимические исследования проводили на электроде из стали марки СТ-45 в 14% растворе соляной кислоты. Сталь — круглая пластинка со специальной отделкой поверхности. Рабочая поверхность — торец цилиндрического стержня площадью $1{,}96 \cdot 10^{-5}$ *м*^{2}. Нерабочая часть изолирована фторопластом. Электрод обрабатывали наждачной шкуркой 00, ацетоном и окисью магния. Ингибитор вводили в раствор соляной кислоты в количестве 5 *г/л*. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали при 20°С на потенциостате "П-5848" в потенциометрическом режиме (60 *мв/мин*) без перемешивания в трехэлектродной ячейке. Электрод сравнения — хлорсеребряный ЭВЛ-1М1, вспомогательный — платиновый.

Четвертичные аммониевые соли приобретены в фирме "Флюка".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Driver R., Meekins P.J.* — Br.Cor.J, 1980, v.15, №3, p.128.
2. *Фокин А.В., Поспелов М.В., Левичев А.Н.* — Защита металлов, 1983, т.19, №2, с.287.
3. *Agarwale V.S.* — Inter.Congress Metall Corossion, Toronto, 1984, June 3-7, vol.1, p.380.
4. *Rajagaraian K.S., Venkatachahi G.* — Corrossion/USA/, 1980, v.36, №6, p.320.
5. *Вдовенко И.Л., Перехрест Н.А., Лисогор А.П., Ковалевский В.И.* — Защита металлов, 1981, т.17, №6, с.744.
6. *Меликян Т.Р., Рафаелян Д.Г., Казарян Ж.А., Авагян С.С., Тагмазян К.Ц.* — Арм.хим.ж., 1985, т.38, №11, с.723.
7. *Торосян Г.О., Антонян С.Б., Гекчян Г.Г., Паравян С.Л., Мкртчян А.Т., Погосян Г.М., Бабаян А.Т.* — Арм.хим.ж., 1982, т.35, №4, с.273.
8. *Торосян Г.О., Антонян С.Б., Назаретян А.Х., Саргисян С.И., Карапетян Л.П., Тагмазян К.Ц., Бабаян А.Т.* — Арм.хим.ж., 1987, т.40, №4, с.227.
9. *Dehmlow E.V., Schrader S.* — Z.Naturforsh, 1990, 45b, p.409.
10. *Dehmlow E.V., Torossian G.* — Z.Naturforsh, 1990, 45b, p.1091.
11. *Подобаев Н.И., Балезин С.А., Стефанович В.В., Васильев В.В., Васильева Н.П.* — Изв. вузов, Химия и хим.технология, 1968, т.11, №9, с.1011.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.415+547.4918+547.461.4

БРОМСОДЕРЖАЩИЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИАНУРОВОЙ И ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТ

А. А. НАЗАРЯН, К. А. КУРГИНЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Ереванский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна
Институт прикладной химии РА "АРИАК", Ереван

Поступило 25 VII 1997

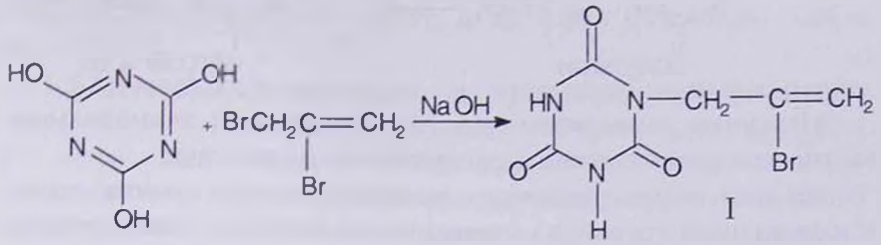
Интерес к ненасыщенным производным изоциануровой кислоты прежде всего обусловлен тем, что полученные на их основе гомо- и сополимеры, отличаясь повышенными физико-механическими и химическими свойствами [1,2], используются при разработке композиционных материалов, работающих в жестких динамических и климатических условиях [3].

Для придания симм-триазиновым гетероциклсодержащим полимерам хим- и грибостойкости рекомендуется в состав полимерной цепи вводить атомы галогена или галогениды ряда переходных металлов.

В этой связи представляет определенный интерес получение галогенсодержащих ненасыщенных производных изоциануровой кислоты, которые в качестве мономеров могут использоваться при синтезе полимеров и композиционных материалов, отличающихся повышенными хим- и грибостойкостью. Для получения указанных соединений мы воспользовались реакцией алкилирования натриевых солей циануровой кислоты галогенсодержащими аллилгалогенидами.

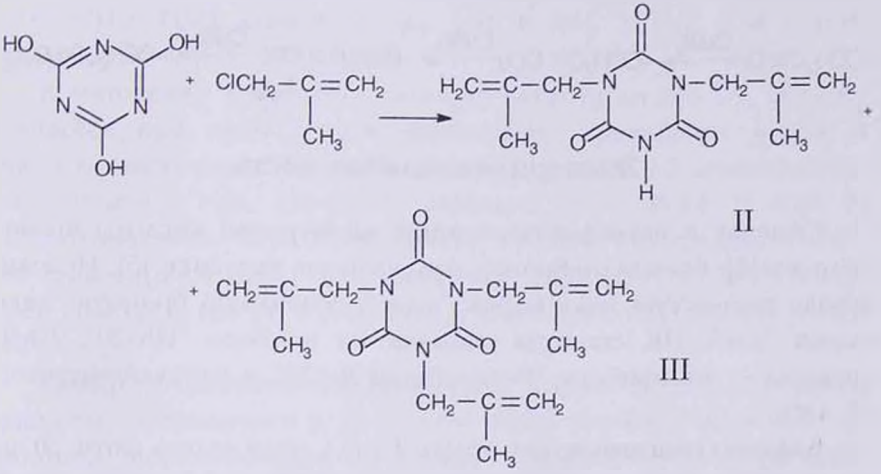
Взаимодействием циануровой кислоты с бромаллилбромидом в водно-щелочной среде в присутствии каталитических коли-

честв однохлористой меди нами был получен β-бромаллилизоциануратс выходом 32%.

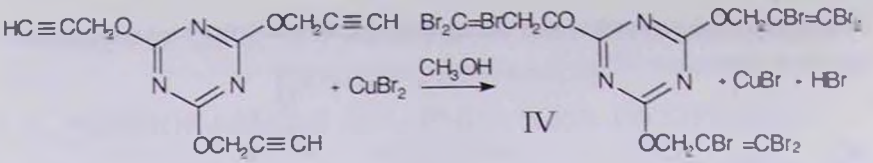


В отличие от бромаллилбромида вовлечь хлораллилхлорид в эту реакцию нам не удалось даже проведением реакции при более высокой температуре (130-140°С) под давлением в автоклаве.

Иная картина наблюдалась при переходе к металлилхлориду. Взаимодействие последнего с циануровой кислотой в упомянутых выше условиях реакции привело к образованию продуктов как ди-, так и триалкилирования — 1,3-диметаллилизоцианурата и трис-металлилизоцианурата с суммарным выходом 79%.



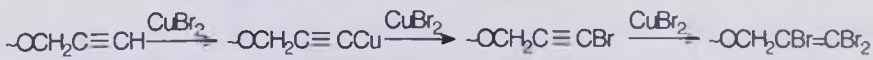
Исходя из сложности получения тризамещенных бромсодержащих ненасыщенных производных циануровой кислоты непосредственным взаимодействием тринатриевой соли циануровой кислоты с ненасыщенными ди- или полибромидами, нами разработан более доступный метод их синтеза на основе трипропаргилцианурата. Взаимодействием последнего с бромной медью в метанольном растворе был получен трис(β,γ,γ-трибромаллил)цианурат.



Механизм заместительного галогенирования терминальных ацетиленов очень сложен и окончательно не выяснен.

На наш взгляд, основным моментом в образовании тригалоидвинильной группы из ацетиленовой является стадия окислительного замещения ацетиленового водорода галогеном.

Специально поставленным опытом установлено, что в процессе хлорирования трипропаргилцианурата хлорной медью в нейтральных водных средах образуется продукт замещения терминального ацетиленового водорода медью. Эти данные позволяют предположить, что на первой стадии реакции происходит образование ацетиленида, затем замещение меди на галоген и, наконец, галогенирование α-галоидацетилена галогенидом двухвалентной меди по схеме:



Экспериментальная часть

Очистку и перекристаллизацию циануровой кислоты проводили по [4], бромаллилбромид получали по методике [5]. Использовали хлористую медь марки "ч.д.а.", безводную бромную медь марки "х.ч.". ИК спектры снимали на приборе "ИК-20", ПМР спектры – на приборе "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 *МГц*.

β-Бромаллилизоцианурат. Смесь 4 *г* (0,1 *моля*) едкого натра, 50 *мл* воды, 3,2 *г* (0,025 *моля*) циануровой кислоты и 0,1 *г* (0,01 *моля*) хлористой меди нагревают, доводя температуру реакционной смеси до 70°С, затем в течение 15-20 *мин* добавляют 10,3 *мл* (0,1 *моля*) бромаллилбромида. Реакционную смесь перемешивают 3 *ч* при той же температуре и при pH 7. Смесь охлаждают и фильтруют, маточник подкисляют соляной кислотой до pH 1-2 и образовавшийся при этом осадок отфильтровывают, сушат в вакуумном термошкафу до постоянного веса. Получают 3 *г* (48,38%) бромаллилизоцианурата с т.пл. 142-144°С. Найдено, %: С 49,43; Н 2,51; N

16,98; Br 32,33. Вычислено, %: C 49,30; H 2,42; N 16,94; Br 32,26. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 763 (симм-триаз. цикл) 1695 (C=O), 1645 (CH_2=C), 584 (C-Br). ПМР спектр, δ, мд: 4,38 *с* (2H, CH_2N); 4,85 *м* (2H, CH_2=C).

1,3-Диметаллилизоцианурат и трис-металлилизоцианурат. Смесь 22 *г* (0,17 *моля*) циануровой кислоты, раствора 20 *г* (0,5 *моля*) едкого натра и 50 *мл* воды и 0,25 *г* (0,0025 *моля*) хлористой меди перемешивают, доводя температуру реакционной смеси до 70°C, после чего в течение 30 *мин* добавляют 45,3 *г* (0,5 *моля*) металлилхлорида. Перемешивание при той же температуре продолжают еще 5 *ч*, затем охлаждают и фильтруют. Получают 7 *г* осадка в виде блестящих игл. После стояния маточника в течение 12 *ч* выпадает еще 5 *г* осадка. Его фильтруют, промывают дистиллированной водой и сушат под вакуумом при 80-85°C до постоянного веса. Общий выход трис-металлилизоцианурата 12 *г* (24%) с т.пл. 80-82°C. Найдено, %: C 78,6; H 7,3; N 14,5. Вычислено, %: C 78,35; H 7,216; N 14,43. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 763 (симм-триаз. цикл) 1640 (CH_2=C), 1695 (C=O), 2850-2950 (CH_2, CH_3). ПМР спектр, δ, мд: 1,78 *с* (9H, $3CH_3$); 4,38 *с* (6H, $3CH_2N$); 4,85 *м* (6H, $3CH_2$=C).

К маточнику добавляют соляную кислоту до pH 1-2, образовавшийся при этом осадок фильтруют, промывают водой и сушат до постоянного веса. Получают 16 *г* (40%) 1,3-диметаллилизоцианурата с т.пл. 170-172°C. Найдено, %: C 55,84; H 6,52; N 17,83. Вычислено, %: C 55,69; H 6,33; N 17,72. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 765 (симм-триаз. цикл) 1640 (CH_2=C), 1695 (C=O), 2890 (CH_3). ПМР спектр, δ, мд: 1,8 *с* (6H, $2CH_3$); 4,39 *с* (4H, $2CH_2N$); 4,8 *м* (4H, $2CH_2$=C).

Трис(β,γ,γ-трибромаллил)цианурат. Смесь 3 *г* (0,012 *моля*) трипропаргилцианурата и 30 *г* (0,134 *моля*) бромной меди в 50 *мл* метанола перемешивают 3 *ч* при температуре реакционной смеси 60°C. В процессе реакции наблюдается появление белого осадка бромистой меди. После охлаждения реакционной массы образовавшуюся бромистую медь отфильтровывают, к фильтрату добавляют 200 *мл* эфира, затем 200 *мл* конц. водного раствора хлористого аммония для освобождения от оставшихся солей меди. Эфирный слой отделяют, сушат над сернокислым магнием. После удаления эфира остаток растворяют в 30 *мл* бензола и фильтруют. К фильтрату добавляют 50 *мл* петролейного эфира,

выпавший осадок отфильтровывают и сушат до постоянного веса. Получают 6,3 *г* (52%) трис(β,γ,γ-триброманлил)цианурата, с т.пл. 67-69°С, представляющего собой порошок кремового цвета. Найдено, %: С 15,2; Н 0,72; N 4,432; Br 75,1. Вычислено, %: С 15,0; Н 0,625; N 4,372; Br 75,0. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 590 (CBr), 645 ($C-Br_2$), 763 (симм-триаз. цикл), 1645 ($C=C\diagup\diagdown$), 2890 (CH_2). ПМР спектр, δ, мд: 4,38 *с* (6Н, $3CH_2O$).

При проведении того же опыта в водной среде были выделены небольшие количества взрывающегося при 70°С продукта замещения медью ацетиленового атома водорода исходного цианурата. После его обработки соляной кислотой регенерируется трипропаргилцианурат.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хоменкова К.К., Щербина Я.И., Корнев К.А.* – Синтез и физико-химия полимеров. Киев, "Наукова думка", 1971, с.46.
2. *Човник Л.И., Хоменкова К.К., Лазенко З.Н., Корнев К.А.* – Пластмассы. Киев, "Наукова думка", 1966, с.10.
3. *Хоменкова К.К., Белецкая Л.Г., Корнев К.А.* – Синтез и физико-химия полимеров. Киев, "Наукова думка", 1971, с.30.
4. *Billows E.* – J. Krystallogr. min, 1980, v.46, p.481.
5. *Кургинян К.А.* – Новые методологические принципы препаративного и промышленного синтеза непредельных соединений, основанные на достижениях межфазного и купрокатализа. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1986, с.194.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.64+678.763

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА

Э. С. ВОСКАНЯН и Н.К.МЕЛКОНЯН

Научно-исследовательский центр НП АО ЗТ "Наирит", Ереван

Поступило 3 IX 1995

В отличие от хлоропрена (ХП), полимеризация которого хорошо изучена [1], закономерности полимеризации ближайшего аналога — 2,3-дихлор-1,3-бутадиена (ДХБ) — изучены недостаточно. Гомополимеры ДХБ, полученные в массе, эмульсии или суспензии, практически нерастворимы [2,3], в то время как при полимеризации в органических растворителях [4] образуются полимеры с ограниченной растворимостью.

Исходя из легкости полимеризации ДХБ (он полимеризуется в 2500 раз быстрее бутадиена и в 3 раза быстрее хлоропрена [5]) и доступности мономера [6] в настоящей работе изучена радикальная полимеризация ДХБ в растворе.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен, полученный по [6] (т.кип. 40-41°/80 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,4898), использовали в свежеперегнанном виде, чистота не менее 99,9% по ГЖХ. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), диизопропилксантогендисульфид (дипроксид) и растворители очищали известными в литературе методами. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах емкостью 15 *мл* в термостате в атмосфере гелия. Конверсию определяли по весу полимеров, переосажденных из различных растворов в этаноле и высушенных при 50°С (5-10 *мм рт. ст.*). Характеристическую

вязкость полидихлорбутадиенов (ПДХБ) определяли вискозиметром Убеллоде в ксилоле (70°С) и CCl_4 (30°С). Средневязкостную молекулярную массу (ММ) рассчитывали по формуле $[\eta] = 10{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.54}$ (CCl_4, 30°С) [7].

Изучение влияния концентрации мономера в растворе на скорость полимеризации (табл.1) показало, что с ее увеличением наблюдается резкое увеличение скорости и при концентрациях 15-25 *масс.%* (2-3,1 *моль/л*) реакцию можно завершить за 5-6 *ч* при полной конверсии мономера.

Таблица 1

Влияние концентрации ДХБ в перхлорэтилене на скорость полимеризации. 65°С, ДАК – 1 масс.%, дипроксид – 2 масс.% от мономера

$[ДХБ]_0$, *масс.%*	Степень превращения, %						
	Время, *мин*						
	30	60	120	180	240	300	360
5	15	27	45	58	66	72	76
10	20	37	59	76	85	90	93
15	32	52	74	86	93	96	97
20	42	66	87	95	98,5	100	–

Аналогично полимеризации ХП [8] и в данном случае отсутствует индукционный период, а скорость полимеризации падает по мере расходования мономера. С другой стороны, увеличение концентрации мономера в растворе приводит и к резкому снижению растворимости полученных полимеров, несмотря на незначительное изменение характеристической вязкости. Так, например, если при концентрации мономера 0,5 *моль/л* получается ПДХБ с $[\eta]$ 0,323, то при $[M]_0 = 2{,}5$ *моль/л* – 0,371 (т.е. $[\eta]$ при увеличении концентрации в 5 раз увеличивается лишь на 0,05).

Установлено, что проведение полимеризации ДХБ в концентрированных растворах (более 30 масс.%, 3,85 *моль/л*) практически нецелесообразно из-за высокой скорости полимеризации и трудности отвода тепла.

Зависимость $[\eta]$ полимера от типа применяемого растворителя (табл.2) и от температуры полимеризации выражена более сильно, чем от концентрации мономера в растворе. Повышение

температуры полимеризации от 40 до 80°С приводит к понижению [η] в 1,5-2 раза. При 40°С образуется ПДХБ с [η] 0,54, при 60°С – 0,44, а при 80°С – 0,29 (ксилол, 70°С).

Таблица 2

Влияние типа растворителя на ММ ПДХБ. $[ДХБ]_0$= 0,48 *моль/л*, 65°С, ДАК – 1 *масс.*% от мономера, дипроксид – 2 *масс.*% от мономера. Конверсия 100%.

Растворитель	$[\eta]CCl_4$, 30°С, *дл/г*	$\overline{M}_\eta \cdot 10^{-3}$
CCl_4	0,35	47,840
Перхлорэтилен	0,32	40,520
о-Ксилол	0,269	29,390
Бензол	0,265	28,570

Как видно из табл.2, при переходе от хлорсодержащих углеводородов к ароматическим наблюдается резкое понижение ММ полидихлорбутадиена. Известно, что при полимеризации виниловых мономеров весьма высокую активность проявляет CCl_4 (исключение составляет лишь акрилонитрил) [9].

Оказалось, что увеличение концентрации ДАК от 0,5 до 3 *масс.*% ($0{,}46 \cdot 10^{-2} - 2{,}86 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*) в системе приводит не только к возрастанию скорости полимеризации (табл.3), но и к снижению ММ полимера (табл.4), аналогично полимеризации ХП [8].

Таблица 3

Влияние концентрации ДАК на степень превращения ДХБ. $[ДХБ]_0$ = 10,0 масс.%, перхлорэтилен, 65°С.

$[ДАК]_0$, *масс.*%	Степень превращения, %						
	Время, *мин*						
	30	60	120	180	240	300	360
0,5	14	27	48	65	75	82	86
1	18	33	58	73	83	88	90
2	25	40	61	74	83	89	93
3	34	50	75	87	92	93	95

Таблица 4

Зависимость [η] ПДХБ от концентрации ДАК в системе. $[ПДХБ]_0 = 1,27$ *моль/л*, перхлорэтилен, 65°С.

$[ДАК]_0 \cdot 10^2$, *моль/л*	[η] *о*-ксилол, 70°С, *дл/г*
0,46	0,35
0,94	0,342
1,90	0,31
2,86	0,252

Порядок полимеризации в CCl_4 по мономеру и инициатору определяли по начальным скоростям: концентрацию мономера варьировали в пределах от 0,65 до 2,45 *моль/л*, сохраняя постоянной концентрацию инициатора $0,94 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, а ДАК – от $0,46 \cdot 10^{-2}$ до $2,86 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* при постоянной $[ПДХБ]_0 = 1,27$ *моль/л*. Было найдено, что полимеризации ДХБ в CCl_4 описывается уравнением $V = K[J]^{0,5} \cdot [M]^{1,5}$, что является весьма распространенным случаем при полимеризации мономеров в растворах.

Низкую растворимость ПДХБ Клебанский с сотр. [3] пытались объяснить наличием в полимерной цепи 1,2-звеньев, приводящих при дегидрохлорировании к структурированию. Однако эти данные не согласуются с литературными, согласно которым, ДХБ в радикальных реакциях реагирует исключительно по 1,4-положениям [10]. По-видимому, плохая растворимость ПДХБ связана с сильно регулярной и кристаллической структурой полимера [11]. Действительно, в ПМР спектре ПДХБ имеются только сигналы CH_2-групп при 2,80 м.д., причем из-за эквивалентности CH_2-групп расщепление сигнала вследствие взаимодействия не наблюдается (спектрометр "Перкин-Элмер R-32" 90 *МГц*, CCl_4,ТМС).

Таким образом, на основании полученных данных найдены оптимальные условия полимеризации ДХБ в растворе: $[ПДХБ]_0 = 20$ масс.% (50-70°С с постепенным повышением), количество инициатора (ДАК) – 1 *масс.%*, регулятора – 2 *масс.%*.

Полученный в этих условиях гомополимер ДХБ представляет собой твердый порошкообразный продукт, растворяющийся в ксилоле, CCl_4, перхлорэтилене, с образованием 2-3% растворов при 40°С. При нагревании до 65-70°С получаются 10-15% растворы, которые можно подвергать дальнейшей модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Карапетян Н.Г., Клебанский А.Л., Долгопольский И.М.* – Синтетический каучук (под ред. И.В.Гормонова), 2-е перераб. изд., Л. Химия, 1983. с.310.
2. Пат. 900970 (1950), Англия / *E.J. du Pond de Nemours and Co* – С.А., 1951, v.57, p.13947; *Назар Н.К., Бошнякова А.И.* – Тезисы докл. Всесоюзн. научно-техн. совещания, Ереван, 1978, с.88.
3. *Клебанский А.Л., Беленькая А.П., Чевычалова К.К.* – ЖОХ, 1946, т.16, вып.2, с.200; *Клебанский А.Л., Чевычалова К.К.* – ЖОХ, 1950, т.20, вып.6, с.1102.
4. Пат. 2915495 (1959), США /*E.J. du Pond de Nemours and Co* – РЖХ, 1961, 16П 206; Пат. 980522 (1963), Англия /*Charles B.J. Walter B.M.* – РЖХ, 1965, 24С 198П; Пат. 1251538 (1967), ФРГ / *Jurgeleit Dr.V.* – РЖХ, 1969, 22С 247П.
5. *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* – Химия эластомеров. 2-е перераб. изд., М., Химия, 1981, 376 с.
6. *Мкрян Г.М., Папазян Н.А., Казарян Р.А., Арсенян Г.Б.* – Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т.18, №1, с.50.
7. *Геворкян А.В., Карапетян Р.А., Маргарян А.С.* – Научные труды ВНИИ-полимер, вып.1-2, Ереван, Айастан, 1974, с.300.
8. *Восканян Э.С., Гаспарян Л.Э., Гаспарян С.М.* – Арм. хим. ж., 1983, т.36, №7, с.467.
9. *Кирпичников Г.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О.* – Химия и технология синтетических каучуков 2-е перераб. изд., Л., Химия, 1975, с.132.
10. *Бабаян В.О.* – Исследования в области галогенсодержащих 1,3-диеновых соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1971 .
11. *Murayama N., Amagi I.* – I. Polym. Sci., 1966, v.4B, p.119.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.772

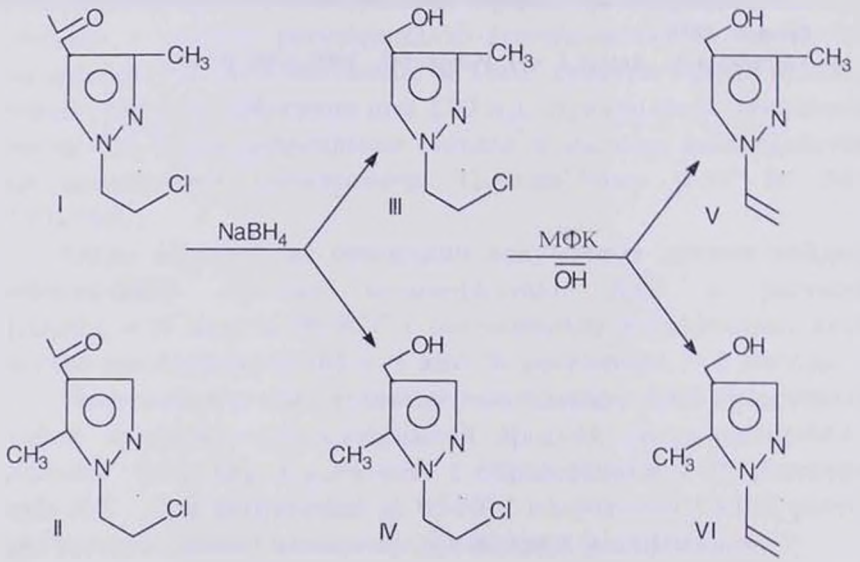
СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- И 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛ-4-ОКСИМЕТИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Д. Г. ПЕТРОСЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XI 1995

В продолжение исследований в области синтеза винилпиразолов и их полимеров нами предложен метод получения 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-оксиметилпиразолов (V и VI) из соответствующих N-β-хлорэтилпиразолов, которые в свою очередь синтезированы восстановлением формилпиразолов по схеме:



Исходные формилпиразолы I и II получены нами из технически доступных 1-(β-хлорэтил) пиразолов по реакции Вильсмайера-Хаака [1]. Реакция восстановления альдегидов боргидридом натрия протекает с довольно высоким выходом (75-80%).

Дегидрохлорирование изомерных спиртов III и IV осуществляли в условиях межфазного катализа при 70°С в системе водная щелочь – органический растворитель – катализатор. Роль органической фазы выполнял бензол, катализатором являлся триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ). Дегидрохлорирование протекает с высокими выходами (75-80%) и заканчивается через 15-20 *мин.*

Строение полученных винилазолов подтверждено данными ИК спектроскопии, а отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ЯМР-^{1}Н .

В ИК спектрах соединений V и VI обнаружены полосы поглощений, характерные для валентных колебаний первичных спиртов в интервале 3200-3500 $см^{-1}$, для деформационных колебаний – при 1015-1020 $см^{-1}$.

Поскольку ИК спектроскопия является одним из чувствительных методов исследования водородных связей, для выявления характера ассоциации в соединениях V и VI было проведено ИК спектральное исследование их образцов при различных концентрациях 0,5-0,05 *моль/л* в растворе четыреххлористого углерода. Сравнение спектров образцов показывает, что в разбавленных растворах появляются узкие полосы при 3615 $см^{-1}$ для V и 3612 $см^{-1}$ для VI, принадлежащие свободной ОН-группе, а в концентрированных растворах (cxd = const) наблюдается определенная разница (приблизительно в два раза) в интенсивности валентных колебаний связанной гидроксильной группы. Таким образом, разница в интенсивностях поглощения связанной ОН-группы изомеров указывает на преобладание энергии водородной связи для VI изомера. ИК спектры ОН-группы образцов изомеров V и VI приведены в табл.1.

При полимеризации обоих изомеров в массе получаются сшитые полимеры, не растворимые в органических растворителях. Поэтому исследование полимеризации V и VI изомеров проводили в растворе ДМФА при 70°С в присутствии радикального инициатора полимеризации – динитрила азоизомасляной кислоты.

Таблица 1

ИК спектры (ОН-группы) образцов изомеров V и VI в растворах CCl_4 при различных концентрациях

Изомеры	ИК поглощение, $см^{-1}$	
	конц. образцов 0,5 *моль/л*	конц. образцов 0,05 *моль/л*
V	3200-3430 1000-1050	3350-3400, 3615 1030
VI	3250-3470 1000-1040	3320-3380, 3612 1020

Как и следовало ожидать, изомер VI проявляет повышенную активность, которая связана с выявлением положения метильного заместителя в изомерах на поляризацию винильной группы [1,2]. В то же время межмолекулярная водородная связь не влияет на скорость полимеризации, свидетельством чего является сравнение полученных результатов полимеризации с результатами работы [1].

Полимеры V и VI представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в воде и апротонных диполярных растворителях (ДМСО, ДМФА). Полимер VI при хранении сшивается (табл.2).

Таблица 2

Условия полимеризации и характеристические вязкости поли-V, VI, полученных в ДМФА, [М]=1 *моль/л*, [J]=0,001 *моль/л*, Т=70°С

Мономер	Продолжительность полим., *мин*	Выход полимера, %	Т. разм., °С	[η], при 20°С, *дл/г*	
				ДМФА	ДМСО
V	15	3,5			
	30	30	330	0,31	0,4
	50	51			
	75	66			
VI	15	15			
	30	42	375	0,30	0,35
	50	63			
	75	80			

Термогравиметрический анализ образцов (ТГА) поли-V, VI показал, что полимеры довольно термостойки, поли-VI более

термостоек (потеря массы 15% у поли-V имеет место при 400°С, а у поли-VI – при 475°С).

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре "Perkin-Elmer R-12B" с частотой 60 *МГц* в CD_3OD, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры мономеров сняты на спектрометре "Specord" в тонком слое полимерных образцов в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ГЖХ анализ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка 1,5 м × 3 *мм*, заполненная инертоном AW-HMDS (0,20-0,25 *мм*), пропитанным 10% карбоваксом 20 *М*. Скорость газа-носителя (гелий) 50 *мл/мин*.

ТГА полимерных образцов на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) системы "Паулик-Паулик-Эрдей" при скорости нагрева 5°С/*мин* в интервале 20-500°С, навеска полимерных образцов составляла около 50 *мг*.

Соединения I и II получены по методике, описанной в [1,3].

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-оксиметилпиразол (III). К охлажденному ледяной водой раствору 17,3 *г* (0,1 *моля*) 1-(β-хлорэтил)-3-метил-4-формилпиразола в 100 *мл* метанола в течение 0,5 *ч* осторожно прибавляли порциями 1,89 *г* (0,5 *моля*) боргидрида натрия так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°С. Смесь перемешивали при охлаждении ледяной водой в течение 0,5 *ч* затем при комнатной температуре 2 *ч*. После отгонки метанола под вакуумом образовавшийся комплекс разрушали концентрированным раствором едкого натра, экстрагировали хлороформом, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 12,8 *г* (74%) соединения III с т. кип. 128-130°С/1 *мм рт ст*, n_D^{20} 1,5310, которое при стоянии кристаллизуется, т. пл. 40-41°С. Найдено, %:N 16,00. $C_7H_{11}ON_2Cl$. Вычислено, %:N 16,3. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1550 (кольцо), 3200-3430 (ОН).

1-β-Хлорэтил-5-метил-4-оксиметилпиразол (IV). Аналогично из 17,3 *г* (0,1 *моля*) соединения II получено 13,05 *г* (75%) соединения IV с т.кип. 148°С/1 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,5316 (вязкое вещество). Найдено, %: N 16,02. $C_7H_{11}ON_2Cl$. Вычислено, %: N 16,03. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1565 (кольцо), 3280-3400 (ОН).

1-Винил-3-метил-4-оксиметилпиразол (V). Смесь 17,3 *г* (0,1 *моля*) соединения II, 11,2 *г* (0,2 *моля*) едкого кали, 1,2 *г* ТЭБАХ, 5 *мл* воды и 50 *мл* бензола интенсивно перемешивали при 70°С в течение 30 *мин*. Бензольный слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 11,04 *г* (80%) 1-винил-3-метил-4-оксиметилпиразола с т.кип. 101-102°С/1 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,5385, d_4^{20} 1,1064. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1570 (кольцо), 1640, 980, 900 (–CH=CH_2–), 3430-3200 (–OH). Найдено, %: N 19,70. $C_7H_{10}N_2O$. Вычислено, %: N 20,27. ПМР спектр, δ, м.д.:1,92 с (3H, CH_3), 4,19 с (2H, CH_2), 4,51 с (IH, OH), 4,42 д.д. (IH=CH_2), 5,10 д.д. (IH, =CH_2), 6,85 м (IH, =CH–N), 7,42 с (IH кольца).

1-Винил-5-метил-4-оксиметилпиразол (VI). Аналогично из 17,5 *г* (0,1 *моля*) соединения IV получено 10,3 *г* (75%) 1-винил-5-метил-4-оксиметилпиразола с т. кип. 114-115°С/1 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,5412, d_4^{20} 1,1094. ИК спектр, *ν*, *см*$^{-1}$: 1580 (кольцо), 1645, 980, 900 (–CH=CH_2), 3470-3250 (–OH). Вычислено, %: N 20,27. Найдено, %: N 19,60. $C_7H_{10}N_2O$. ПМР спектр, δ, м.д.:1,95 с (3H, CH_3), 4,13 с (2H, CH_2), 4,45 с (IH, OH), 4,60 д.д. (IH=CH_2), 5,29 д.д. (IH=CH_2), 6,85 м (IH, =CH), 7,30 с (IH кольца).

Полимеризация. Мономеры дважды перегонялись в вакууме. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола. Полимеризация проводилась по методике [4]. Полимеры очищали переосаждением из ДМФА эфиром, промывали ацетоном, сушили при 55°С/10 *мм рт. ст.*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аттарян О.С., Гавалян Г.А., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г.* – Арм. хим. ж., 1988, т.41, №8, с.496.
2. *Сигалов М.В., Калибин Г.А., Пройдаков А.Г., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* – Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, №12, с.2676.
3. *Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* – ЖПХ, 1986, №6, с.1296.
4. *Макаров К.А., Воробьев Л.Н., Николаев А.Р., Сюда Е.* – ВМС, 1968, Б10, с.757.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547+678.6+0.1

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА 4-ВИНИЛИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

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

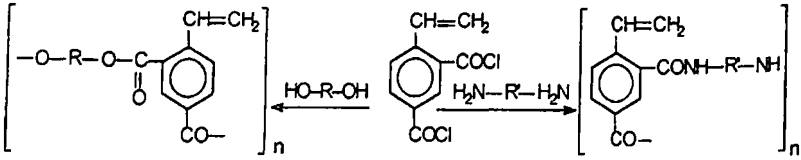
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

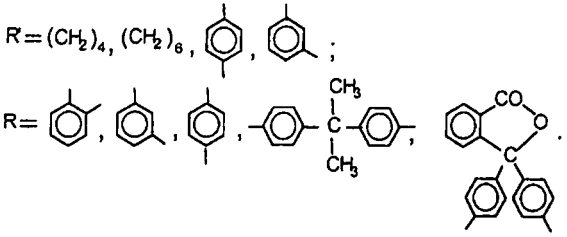
Поступило 5 XII 1995

В связи с проблемой создания термостойких, ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров, а также для получения ионообменных смол и композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств, наибольший научный и практический интерес могут представить мономеры стирольного ряда, которые наряду с винильной группой одновременно содержат функциональные группы, способные вступать в реакцию поликонденсации. Такие мономеры способны за счет винильной группы полимеризоваться с образованием карбоцепных полимеров, а за счет других функциональных групп — поликонденсационных гетероцепных полимеров. С этой целью нами разработан метод синтеза 4-винилизофталевой кислоты на на основе доступного β-фенилэтилового спирта [1].

В настоящей работе осуществлен синтез полиамидов и полиарилатов на основе 4-винилизофталевой кислоты и изучены некоторые свойства полученных полимеров. Учитывая, что метод межфазной поликонденсации обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами [2,3] (низкие температуры, высокая скорость, короткое время полимеризации, простота аппаратурного оформления и др.), мы нашли целесообразным осущест-

вить синтез полиамидов и полиарилатов взаимодействием хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты с различными диаминами и бис-фенолами методом межфазной поликонденсации в системе органический растворитель:вода. Синтез указанных полимеров осуществляли по схеме:





Межфазную поликонденсацию проводили в системе несмешивающийся с водой органический растворитель:вода прибавлением раствора хлорангидрида в органическом растворителе к раствору диамина (бис-фенола) в воде, содержащему акцептор хлористого водорода.

Предварительными опытами было показано, что оптимальными условиями при синтезе полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты являются: продолжительность реакции — 20-30 *мин*, скорость перемешивания — 1500-2000 *об/мин*, концентрация исходных реагентов — 0,1 *моль/л*, применение в качестве органического растворителя — бензола и акцептора хлористого водорода — едкого натра с 10% избытком.

Выходы и некоторые свойства полученных таким способом полиамидов и полиарилатов представлены в таблице. Их свойства и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии. Все полученные полимеры представляют собой порошки белого или светло-желтого цвета; полиамиды растворяются в *м*-крезоле, серной кислоте и не растворяются в обычных органических растворителях, а полиарилаты, кроме амидных растворителей, растворяются также в некоторых обычных органических растворителях.

Таблица

Выходы и некоторые свойства полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты и некоторых диаминов и бис-фенолов

Диамин или бис-фенол	Выход, %	Т. разм., °С	Найдено, %			Вычислено, %			[η], *дл/г*	Мол. масса	ИКС, *ν*, *см*$^{-1}$
			C	H	N	C	H	N			
Тетраметилендиамин	84	250-260	67,0	6,23	11,50	68,65	6,55	11,47	1,22	38510	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
Гексаметилендиамин	85	250-260	70,39	7,25	10,33	70,58	7,35	10,29	1,21	38194	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
п-Фенилендиамин	95	350-360	72,85	4,63	10,75	72,72	4,54	10,6	1,12	35416	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
м-Фенилендиамин	95	350-360	72,65	4,66	10,35	72,72	4,54	10,6	0,97	30618	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
Пирокатехин	73	250-260	72,35	3,49	—	72,18	3,76	—	0,08	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Резорцин	99	270-280	72,38	3,59	—	72,18	3,76	—	0,24	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Гидрохинон	89	250-260	72,26	3,53	—	72,18	3,76	—	0,13	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Диан	93	230-240	78,34	5,40	—	78,12	5,21	—	0,14	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Фенолфталеин	90	240-250	76,11	3,68	—	75,95	3,79	—	0,95	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885

Вязкость растворов полимеров определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде. Характеристическую вязкость для полиамидов определяли в 0,5% растворах серной кислоты при 25°С и из уравнения [4] по данным для одной лишь точки: $[\eta] = 1/4\frac{\eta_{уд}}{C} + 3/4\ln\frac{\eta_{отн}}{C}$. Исходя из нижеприведенного уравнения, относящегося к полиамидам [5], определяли мол. массы синтезированных полиамидов $[\eta] = 1{,}32(2{,}4\cdot10^{-5}\,M)$. Характеристическую вязкость растворов полиарилатов определяли в ДМФА при 20°С.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) полученных полимеров проводили в приборе Дериватограф Q, нагреванием навески полимера на воздухе от 20-500°С со скоростью 5°/*мин*. Из данных ДТГА и путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери массы от температуры (см. рис.). Как видно из рисунка, все полимеры обладают довольно хорошей термостойкостью и теряют в массе не более 6% при 250°С и не более 50% при 450°С.

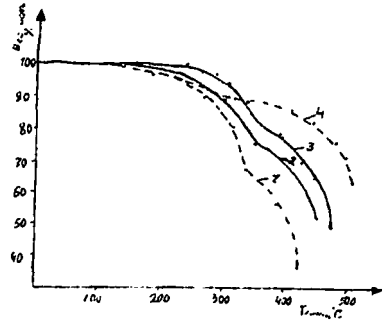


Рис. Динамические термогравиметрические кривые полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты с тетраметилендиамином (1), фенолфталеином (2), резорцином (3), п-фенилендиамином (4).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Все диамины очищали по методикам [6,7]. Пирокатехин и резорцин перекристаллизовывали из бензола с углем. Гидрохинон, диан и фенолфталеин использовали марки "ч.д.а.", едкий натр — "х.ч.".

Хлорангидрид 4-винилизофталевой кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 5 *г* (0,026 *моля*) 4-винилизофталевой кислоты и 20 *мл* хлористого тионила. Смесь оставляли на 4 дня при комнатной температуре, избыток хлористого тионила удаляли с помощью водоструйного насоса, остаток растворяли в сухом ацетоне и

осаждали петролейным эфиром. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Получено 5 *г* (выход 84%) хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты с т. пл. 81-82°С. Найдено, %: С 52,55; Н 2,49; Cl 30,66. $C_{10}H_6Cl_2O_2$. Вычислено, %:С 52,40; Н 2,62; Cl 31,0.

Межфазная поликонденсация. К 0,1 *М* водно-щелочному раствору диамина или бис-фенола при перемешивании (1500 *об/мин*) и температуре 25°С прикапывали соответствующее количество 0,1 *М* раствора хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты в бензоле. Смесь перемешивали при этой температуре еще 30 *мин*, образовавшийся полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, затем ацетоном. Полученные полиамиды и полиарилаты растворяли в соответствующих растворителях, осаждали водой и сушили в вакууме (10-20 *мм*) при 60°С до постоянной массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Погосян Г.М., Хачатрян М.А., Шакарянц М.В., Даниелян Р.Дж.* – Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.154.
2. *Коршак В.В., Фрунзе Т.М.* – Синтетические гетероцепные полиамиды. М., АН СССР, 1962, 523с.
3. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* – Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972, 695с.
4. *Howard G.J.* – J. Polimer Sci., 1959, v.37, p.310.
5. *Павлова С.А., Рафиков С.Р.* – ВМС, 1959, т.1, с.387.
6. Синтезы орг. препаратов. Сб.2, М., ИЛ, 1949, с.509.
7. Мономеры для поликонденсации / Под ред. *В.В.Коршака*. М., Мир, 1976, с.137.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.64+678.01+532.13

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В НЕКОТОРЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. В. ГРИГОРЯН и Р. В. ЕГОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VII 1995

Ранее нами исследовалась радикальная полимеризация диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в разных индивидуальных растворителях и их смесях с водой, а также влияние этих сред на кинетику полимеризации указанного мономера и молекулярные массы полученного полимера [1]. Явно выраженный дифильный характер ДМАЭМ и его полимера, а также полиэлектролитное поведение полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ) позволяли объяснить полученные кинетические закономерности в разных средах разными конформациями растущих макрорадикалов, особенно в водно-органических смесях, где на сольватационные эффекты накладываются электростатические [2].

Для подтверждения выдвинутых точек зрения и обоснований мы сочли необходимым провести подробное исследование гидродинамического поведения ПДМАЭМ в вышеуказанных средах полимеризации. Полученные результаты могли иметь самостоятельное значение как вклад в область гидродинамики дифильных макромолекул в смешанных бинарных растворителях.

Исследованные образцы ПДМАЭМ были получены полимеризацией ДМАЭМ, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при [ДМАЭМ] = 4,5 *моль/л*, [ДАК] = $1{,}5\cdot10^{-2}$ *моль/л*,

$t = 50^{\circ}C$, в метаноле [3]. Полимер осаждали в горячей воде при $t = 70^{\circ}C$, высушивали под вакуумом до постоянного веса.

Вязкости растворов ПДМАЭМ измерялись в шести растворителях: метаноле, этаноле, формамиде (ФА), диметилформамиде (ДМФА), тетрагидрофуране (ТГФ) и диоксане, а для смешенных сред – в смесях воды с ДМФА, ФА и ТГФ.

Для растворов полимеров в указанных индивидуальных растворителях зависимость $\eta_{уд}/c = f(c)$ прямолинейна, что позволило определить характеристические вязкости $[\eta]$, значения которых приведены в табл.1.

Таблица 1

Значения характеристических вязкостей одного образца ПДМАЭМ в разных органических растворителях

Растворитель	Метанол	Этанол	ФА	ДМФА	Диоксан	ТГФ
$[\eta]$, *дл/г*	2,21	1,76	1,30	1,0	0,67	0,60

Как видно из таблицы, термодинамические качества указанных растворителей ухудшаются слева направо. Типичная для полиэлектролитов нелинейная зависимость $\eta_{уд}/c = f(c)$ характерна не только для водных, но и водно-органических растворов полимера (рис.1). Однако эта зависимость выпрямляется при изоионном разбавлении 2% раствором KCl, что позволило однозначно определить значение $[\eta] = 0{,}15$ *дл/г* в воде и 0,55 *дл/г* в смеси вода:ДМФА = 1:1. Таким образом, с точки зрения взаимодействия с макромолекулами ПДМАЭМ вода является худшим в ряду рассмотренных растворителей. Другим характерным для полиэлектролитов фактом является подчинение водных растворов ПДМАЭМ эмпирической зависимости Фуосса-Штрауса [4,5] $\eta_{уд}/c = A/1+B\sqrt{C}$ (рис.2). Из этой зависимости была определена характеристическая вязкость для ионизированных молекул ПДМАЭМ в воде – $[\eta] = 2{,}8$. При сравнении со

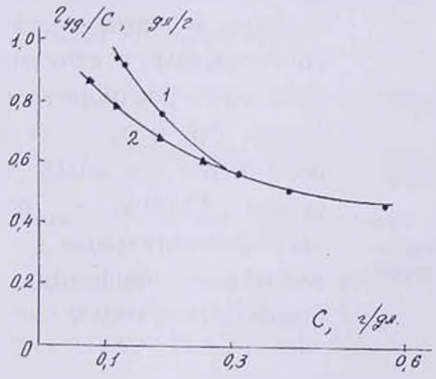


Рис.1. Зависимость приведенной вязкости и ПДМАЭМ от его концентрации в воде (1) и в смеси вода: ДМФА = 1:1 (2).

значением $[\eta]=0.15$ видно, что размеры ионизированных частиц более чем в 18 раз превосходят размеры компактных ионизированных клубков, что свидетельствует о существенном влиянии ионной силы на конформацию макромолекул.

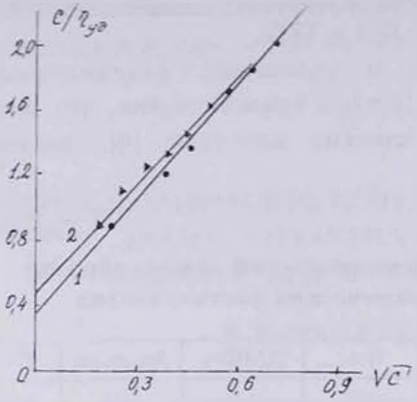


Рис.2. Зависимость $C/[\eta]$ от $\sqrt{C}$ ПДМАЭМ в воде (1) и в смеси вода: ДМФА = 1:1 (2).

Изучалась также зависимость $[\eta]$ ПДМАЭМ от объемной доли воды (φ_2) в органических растворителях – ДМФА и ТГФ. Экспериментальные данные приведены на рис.3.

Как видно из рисунка, в обеих смешанных водно-органических средах рассмотренная зависимость не прямолинейна, в то время как по закону аддитивности эта зависимость должна быть монотонно прямолинейной согласно уравнению:

$$[\eta]_{ад}=[\eta]_1\varphi_1+[\eta]_2\varphi_2$$

где $[\eta]_1$ и φ_1 – характеристическая вязкость полимера в органическом растворителе и объемная доля этого растворителя в смеси, $[\eta]_2$ и φ_2 – те же параметры для воды. Для среды ДМФА – вода экспериментальные и расчетные значения $[\eta]$ приведены в табл.2.

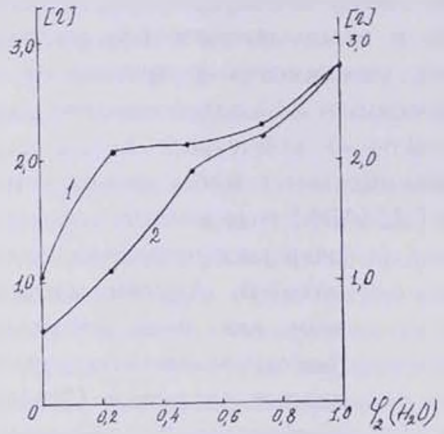


Рис.3. Зависимость характеристической вязкости ПДМАЭМ от объемной доли воды в ДМФА (1) и ТГФ (2).

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения характеристических вязкостей для ПДМАЭМ в ДМФА от объемной доли воды при t = 25°С

φ_2	0	0,25	0,50	0,75	1,0
$[\eta]_{эксп}$	1,03	2,12	2,13	2,4	2,8
$[\eta]_{адд}$	1.03	0,788	0,537	0,287	0,15
$\Delta[\eta]$	0	1,332	1,6	1,113	1,65

Как видно из табл.2, экзальтация экспериментальных значений по сравнению с расчетными значительна. Такая же разница наблюдается и в среде ТГФ-вода.

Учитывая вышеприведенные данные вязкости ПДМАЭМ в органических растворителях и в воде, а также факт наличия полиэлектролитных эффектов в воде (одновременно являющейся намного худшим растворителем, чем ДМФА и ТГФ), наблюдаемые экспериментальные точки на зависимостях $[\eta] = f(\varphi_2)$ можно объяснить следующим образом. При изоионном разбавлении (в присутствии 2% KCl), когда сохраняется постоянный объем противоионного облака в водно-органических средах, вода ведет себя как термодинамически плохой растворитель ($[\eta]$полимера = 0,15). В отсутствие KCl при разбавлении чистой водой наблюдается полиэлектролитное набухание макромолекул и значительное повышение $[\eta]$ по сравнению с аддитивным значением. Подобное увеличение $[\eta]$ продолжается до максимально возможного набухания макромолекул, что соответствует вязкости ПДМАЭМ в чистой воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Егоян Р.В., Григорян В.В., Бейлерян Н.М.* – Арм. хим. ж., 1979, т.32, №1, с.93.
2. *Егоян Р.В., Галстян Л.М., Бейлерян Н.М.* – Арм. хим. ж., 1979, т.32, №7, с.520.
3. *Григорян В.В., Егоян Р.В.* – ВМС, 1986, т.28, №8, с.566.
4. *Fuoss R.M., Strauss U.P.* – J. Polimer Sci., 1948, v.3, 246, p.602.
5. *Fuoss R.M.* – Dise. Faradau Soc., 1951, v.11, p.125.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 542.941. 73 546.74

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. А. МЕЛКУМОВ, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. М. МЕЛКУМЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 1 VI 1995

В реакции гидрирования бензола, имеющей важное практическое значение, широко используются никелевые катализаторы. Кинетика этой реакции изучалась в ряде работ [1-4]. Однако до сих пор нет однозначного мнения о механизме этой реакции, кинетических уравнениях и порядках по компонентам.

Возможно, что получающиеся различия связаны с различающимися условиями проведения реакции. Поэтому в настоящей работе поставлена задача – изучить кинетику гидрирования бензола на никелевом катализаторе при широком варьировании условий проведения реакции – как при слабой, так и сильной адсорбции компонентов реакции, область которых нами была установлена ранее [7], и на основании этого составить представление о механизме реакции.

Экспериментальная часть

Исследуемый никелевый катализатор получали разложением формиата никеля в токе водорода при 573 *K*. Скорость реакции определялась процентами превращения бензола в циклогексан и контролировалась рефрактометрически. Реакция гидрирования изучалась в паровой фазе, в струевых условиях при атмосферном

давлении в широком диапазоне линейных скоростей (времен контакта) реакционной смеси (10683-64102 $ч^{-1}$). Соотношение парциальных давлений водорода к бензолу варьировалась от 12:1 до 2:1, данные которых были использованы при определении кинетических уравнений. Средний диаметр зерен катализаторов составлял от 0,4 до 3,1 *мм* [8].

Независимость скорости реакции от линейной скорости потока при постоянной объемной скорости во всем изученном интервале температур (393-493 *K*) и размеров зерен катализатора указывают на отсутствие внешнего и внутреннего диффузионного торможения, соответственно.

Подбор кинетических уравнений, наиболее адекватно описывающих экспериментальные данные, производился путем отбора из разных их типов [6], учитывающих различную степень адсорбции компонентов реакционной системы.

Выбор их производился путем сопоставления относительных квадратичных отклонений Δ^{-2} вычисленных констант скоростей от их усредненных значений. Кинетические данные не искажены возможной хемосорбцией водорода при синтезе катализатора. Об этом свидетельствуют полученные нами результаты [8] по прямому исследованию адсорбированного состояния водорода методом термодесорбции (при T=353-483 *K*), где при T=383 *K* хемосорбированного водорода практически нет, а также сравнительные результаты по обработке катализаторов водородом и аргоном [7]. Этот факт согласуется и с результатами работы [9] по изучению влияния водорода на никелевый катализатор.

Обсуждение результатов

В таблице приведены значения Δ^{-2} констант скоростей, полученных для уравнений, предложенных И.М.Колесниковым [6], на основе ленгмюровской кинетики для реакции гидрирования бензола с учетом различной степени адсорбции участников реакции.

Они были получены после преобразования основного уравнения кинетики гетерогенной реакции и подставки величин парциальных давлений в виде функции степени превращения исходных реагентов.

При этом были получены уравнения для частных случаев (1.1: 1.2: 1.3 – таблица), учитывающих различную степень адсорбции реагентов.

Таблица

Значения средних относительных квадратичных отклонений Δ^{-2} при расчетах констант скоростей реакции гидрирования бензола на Ni катализаторе по соответствующим уравнениям

Уравнение	Δ^{-2} x 100%	
	393 K	473 K
(1.1) $K = \frac{\nu n_1 x}{\gamma^2} + \frac{(\nu-\gamma) n_1 \ln(1-x)}{\gamma^2}$	0.13	1.00
(1.2) $K = \frac{n_1 x}{\nu} + \frac{(\nu-\gamma) n_1}{\gamma^2} \ln \frac{\gamma-\nu}{\gamma}$	0,18	0,052
(1.3) $K = \frac{n_1 \nu x}{(1+\gamma)^2} + \frac{n_1 (\nu-\gamma-1)^2 \ln(1-x)}{(\nu-\gamma)(1+\gamma)^2} + \frac{n_1}{(\gamma-\nu)(1+\gamma)^2} \ln \frac{\gamma-\nu\gamma}{\gamma}$	7,6	1,48

x – степень превращения бензола; n_1 – число молей бензола, подаваемое в реактор за час, отнесенных к единице поверхности катализатора; ν – стехиометрический коэффициент брутто-уравнения реакции гидрирования бензола; γ – отношение числа молей водорода к числу молей бензола, подаваемых в реактор, K – константа скорости реакции.

Уравнение (1.1) соответствует преобладающей адсорбции водорода; (1.2) – доминирующей адсорбции бензола и слабой водорода; (1.3) – слабой адсорбции всех компонентов реакции.

Вычислительные значения константы скорости практически сохраняют постоянство, что свидетельствует об адекватности уравнений (1.1) и (1.2) экспериментальным данным. Этот результат хорошо согласуется с установленными нами ранее экспериментальными данными, также свидетельствующими о доминирующей адсорбции бензола и преобладающей адсорбции водорода на никелевом катализаторе при T = 473 и 393 K, соответственно [7].

Экспериментальные данные были также обработаны с помощью уравнения типа $W = K \cdot P_{H_2}^n P_{C_6H_6}^m$ (1.4) Порядки (n и m) определены методом подбора. Наиболее приемлемыми считались те их значения, при которых вычисленные значения K в

меньшей степени зависели от степени превращения исходных реагентов, т.е. значение Δ^{-2} наименьшее.

Экспериментальные данные при 393 *K* наилучшим образом описываются уравнением при n=0,5; m=0,25; а при 441 *K* порядок по водороду находится в пределах от 1 до 0,5, а по бензолу – 0,5.

Изменение порядков по компонентам в зависимости от температуры может быть связано с изменением механизма реакции, несмотря на то, что соотношение порядков по водороду и бензолу практически сохраняется. Однако установленные кинетические уравнения на основе ленгмюровской кинетики, изменение значений энергии активации реакции гидрирования бензола (в 2-4 раза) [7], видимо, могут указывать на изменение механизма реакции с изменением температуры от 393 до 493 *K*.

При низких температурах (393 *K*), вероятно, реакция протекает при доминирующей адсорбции водорода и слабой бензола. Это означает, что в основном гидрирование происходит адсорбированным водородом.

При более высоких температурах (441-493 *K*) адсорбция водорода слаба, что, по-видимому, указывает на возможность сильно адсорбированного бензола гидрироваться водородом также и из газовой фазы (ударным механизмом).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Злотина Н.Е., Киперман С.Л.* – Кин. и кат., 1967, т.8, №2, с.393.
2. *Снаговский Ю.С., Любарский Г.Д., Островский Г.М.* – ДАН СССР, 1965, т.161, №3, с.132.
3. *Manning F.S., Canjar L.* – J. Appl. Chem., 1962, v.12, p.73.
4. *Снаговский Ю.С.* – Исследование кинетики каталитического гидрирования и расчет промышленных реакторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1966, с.22.
5. *Ross R.A., Walsh B.C.* – J. Appl. Chem., 1961, v.11, №12, p.469.
6. *Колесников Н.М.* – ЖФХ, 1960, т.34, №7, с.2528.
7. *Мелкумов М.А.* – Влияние условий получения на генезис и каталитическую активность Ni и Ni/SiO_2 катализаторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата, 1986, с.25.
8. *Бабенкова Л.В., Благовещенская И.Н., Мелкумов М.А., Григорян А.Ш.* – Арм. хим. ж., 1991, т.44, №4, с.197.
9. *Vanaru H., Hirano A.* – EUROPACAT-1, ist Eur., Congr. Catal, Moutpaliur, Sept., 1993, p.12.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.128.13+541.459+541.49

ПЕРЕХОД КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И МЕДИ (II) В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА

Исследования [1,2] показали, что взаимодействие паров H_2O_2 с некоторыми солями и оксидами приводит к переходу этих соединений в газовую фазу, причем переход происходит через образование комплекса [3], легко разлагающегося в жидкой среде и при соприкосновении с твердыми контактами с выделением исходного кристаллического соединения.

Интересно выяснить, наблюдается ли это явление и под влиянием других соединений, в частности, органических гидропероксидов. С этой целью нами был выбран гидропероксид кумола (ГПК).

Исследования проводились в проточных условиях в реакторе, описанном в работе [4]. В качестве твердого контакта были использованы KCl и $CuCl_2$ (марки "х.ч."). Анализ солей, осаждавшихся из газовой фазы на стеклянную поверхность ловушки, осуществляли по методике работы [4] на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS1".

В первой серии опытов в качестве источников паров ГПК был использован обезвоженный 99,8% ГПК. Температура реактора составляла 453 *К* для случая KCl и 373 *К* для $CuCl_2$. Пары ГПК под давлением ~5 *Па* со скоростью ~8 *м/с* пропускались через реактор. Время контакта составляло порядка 10^{-4} *с*. Ни в одном из этих экспериментов не было замечено перехода ни KCl, ни

$CuCl_2$ в газовую фазу – анализ не показывал наличие соли на поверхности ловушки.

Но уже небольшое разбавление концентрированного ГПК дистиллированной водой до получения 95% раствора привело к тому, что при тех же условиях был замечен переход как хлорида калия, так и хлорида меди (II) в газовую фазу в сверхравновесных концентрациях со скоростью примерно в 2,5 раза меньше, чем при взаимодействии их с парами H_2O_2. Таким образом, вышеуказанный процесс под влиянием паров ГПК наблюдается только в присутствии паров H_2O.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* – ДАН СССР, 1980, т.253, №3, с.648.
2. *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* – ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
3. *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* – ЖФХ, 1990, т.64, с.2548.
4. *Григорян Г.Л., Григорян Г.С.* – Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.112.

Г. С. ГРИГОРЯН
Г. Л. ГРИГОРЯН

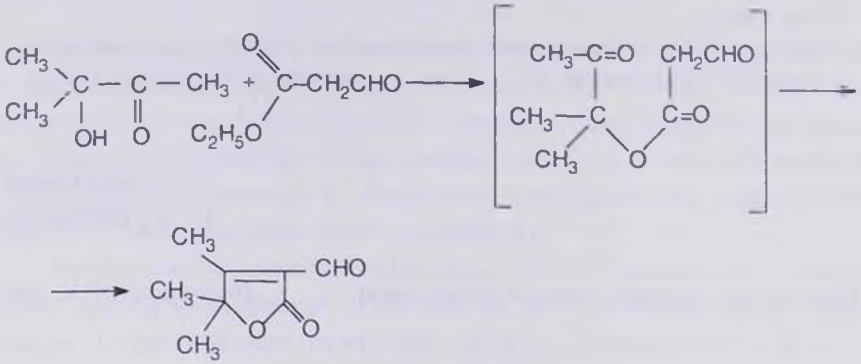
Ереванский государственный университет

Поступило 16 V 1997

УДК 547.77.724.812

СИНТЕЗ 3-ФОРМИЛ-4,5,5-ТРИМЕТИЛ-Δ^3-БУТЕНОЛИДА

В литературе имеются ограниченные сведения о введении альдегидной группы в лактонное кольцо [1-4]. Между тем высокая реакционная способность формильной группы в лактоне дала бы возможность использовать их в качестве исходных соединений для целенаправленных синтезов биологически активных веществ. Исходя из сказанного нами изучена реакция сырого формилуксусного эфира с диметилацетилкарбинолом в присутствии этилата натрия. Установлено, что после 3-часового нагревания при 80°С и соответствующей обработки получается 3-формил-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид. Найдены оптимальные условия реакции.



Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений в тонком слое снимали на спектрометре "UR-10", индивидуальность веществ контролировали ГЖХ на хроматографе "ЛХМ-8МД" с катарометром, детектор по теплопроводности, длина колонки 2000×3 *мм*, на хроматоне N-AW-V SE – 30 (5%), V_{He} – 65 *мм/мин*, термостат 180°С.

3-Формил-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид. К смеси 1 *г-ат* натрия и 0,2 *моля* этилацетата прикапывали 0,2 *моля* этилформиата. К твердому сырому продукту добавляли 50 *мл* абс. этанола, а затем 1 *моль* диметилацетилкарбинола. Смесь нагревали 8 *ч* при 80°С, затем приливали разбавленную соляную кислоту до полного

выделения маслянистого слоя, экстрагировали эфиром, сушили и перегоняли. Получили 63,1 *г* (41%) 3-формил-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида, т.кип. 98°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4620, d_D^{20} 1,0947. Найдено, %: C 62,71; H 7,1; MR_D 38,42. $C_8H_{10}O_3$. Вычислено, %: C 62,34; H 6,5; MR_D 38,15; 2,4-динитрофенилгидразон, т.пл. 105°C, фенилгидразон, т.пл. 93°C. ИК спектр формиллактона, *ν*, *см*$^{-1}$: 1765 (C=O пятичленного лактона), 1680 (C=O альдегида), 1635 (C=C).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рилей Х., Грей А.* – Синтезы органических препаратов. ИЛ, М., 1952, сб.2, с.507.
2. *Kornblum N., Jones W.J., Anderson G.J.* – J. Am. Chem. Soc., 1959, v.81, p.4113.
3. *Аветисян А.А., Овсепян В.В., Токмаджян Г.Г.* – ХГС, 1984, №6, с.740.
4. *Седавкина В.А., Морозова Н.А., Егорова А.Ю.* – ХГС, 1993, №4, с.456.

З. Т. КАРАПЕТЯН
А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1996

ГРАНТ ГРИГОРЬЕВИЧ БАБАЯН

(к 70-летию со дня рождения)

Исполнилось 70 лет со дня рождения и 45 лет научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора, академика Международной Инженерной Академии и Инженерной Академии Армении, вице-президента ИАА, заслуженного деятеля науки республики Гранта Григорьевича Бабаяна.

Г.Г.Бабаян родился 1 сентября 1927 г. в г.Ереване. Окончив в 1952 г. Ереванский политехнический институт, поступил в аспирантуру Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР. После защиты диссертации Бабаян Г.Г. возвратился в Ереван и начал работать в Институте химии АН АрмССР в качестве младшего, а затем старшего научного сотрудника, зам. директора по научной части. В Институте химии была создана первая в Армении лаборатория физико-химического анализа и тем самым было положено начало новому в республике научному направлению. Многолетняя работа ученого отразилась в его докторской диссертации "Физико-химические исследования водно-солевых систем, содержащих метасиликаты, гидроокиси и карбонаты натрия и калия", кото-

рая явилась серьезным вкладом в современную химию силикатов. В 1966 г. Бабаяну Г.Г. была присуждена ученая степень доктора химических наук.

В 1966 г. Бабаян Г.Г. был приглашен в Ереванский государственный университет для чтения лекций, а в 1969 г. избран заведующим кафедрой неорганической химии. В 1969 г. ему было присуждено звание профессора. В университете наряду с учебно-педагогической работой проф. Бабаян Г.Г. развернул широкую научно-исследовательскую работу в области химии и технологии редких и рассеянных элементов. В 1971 г. под его руководством организуется "Отраслевая лаборатория химии и технологии редких и рассеянных элементов".

С 1983 по 1993 гг. Бабаян Г.Г. возглавлял НПО "Камень и силикаты". Под его руководством здесь создано новое научное направление по комплексному использованию природного сырья: переработка перлитов, туфов, пемзы и получение на их основе носителей катализаторов, абразивных порошков, чистящих химических веществ и др.

Высока заслуга профессора Бабаяна Г.Г. в деле подготовки высококвалифицированных научных специалистов: под его руководством около 40 химиков защитили кандидатские диссертации. Он является автором около 300 печатных трудов, 80 авторских свидетельств и патентов, учебных пособий и практикумов. Г.Г.Бабаян являлся председателем комиссии по проведению Республиканских и Всесоюзных химических олимпиад школьников.

Будучи председателем Армянского правления ВХО им. Д.И.Менделеева, проф. Бабаян Г.Г. организовал четырнадцать Республиканских и Всесоюзных совещаний по химии и хроматографии, Ротиняновские и Гамбаряновские чтения. С 1975 по 1978 гг. он читал лекции в Люблинском университете Польши.

Бабаян Г.Г. в 1994 г. избран академиком ИАА, членом-корреспондентом МИА, а в 1995 г. – академиком МИА, вице-президентом ИАА.

В настоящее время Грант Григорьевич Бабаян с юношеским энтузиазмом продолжает научную и учебно-преподавательскую деятельность в НПО "Камень и силикаты" и ЕГУ.

Пожелаем нашему уважаемому юбиляру крепкого здоровья, долгой плодотворной деятельности во славу армянской химической науки.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, краткие сообщения, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной — 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепление приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц. В виде кратких сообщений (не более 4-х страниц машинописного текста) может быть опубликован материал, дополняющий или корректирующий ранее опубликованный, но не требующий публикации в виде полной статьи.

Необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не рекомендуется. Редакция сохраняет за собой право принимать решение о сокращении и объединении материалов.

4. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала, заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами.

5. Авторы должны снабжать статьи индексом Универсальной десятичной классификации (УДК).

6. В статьях должно быть принято в основном следующее расположение материала:

а) Заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города.

б) Краткое резюме (500-600 знаков), содержащее изложение основных результатов исследования. Использование сокращений и условных обозначений в резюме недопустимо. К статьям, написанным на русском языке, дополнительно следует представить резюме на армянском и английском языках. Английское

резюме рекомендуется представить объемом в одну полную страницу в тщательно отредактированном виде.

в) Вводная часть, содержащая краткое критическое рассмотрение ранее опубликованных работ в данной области и цель работы.

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

[1] Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М., Мир, 1974, с.255.

Статьи из журналов

[1] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. //Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №1, с.35.

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

[2] Пат. 2309747 (1973). ФРГ//С.А. 1973, vol.79, №126622.

Авторефераты диссертаций

[1] Кулешов В.Г. Автореф. дисс. "....." канд. хим. наук. М., МГУ, 1979.

7. Все вновь полученные соединения должны быть названы. Для названий следует пользоваться номенклатурой, рекомендованной ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., 1979).

8. Для краткости и наглядности соединения рекомендуется нумеровать, используя римские цифры; при многократном упоминании соединений дается ссылка на их номер. Для распространенных реагентов, растворителей допускается использование буквенных сокращений (напр., ТГФ, ДМСО и т.п.). В остальных случаях сокращения не допускаются.

9. Рисунки выполняются на белой бумаге форматом А4 или А5 четко, черными чернилами или тушью и прилагаются к статье. Размер рисунка не должен превышать 150-200 мм. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, расшифрованными в подписях к рисункам, которые сдаются на отдельных листах бумаги. В тексте статьи указывается место рисунка. На обороте рисунков карандашом указываются фамилии авторов, название статьи, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, на рисунках и в тексте.

10. Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ.

11. Рукопись представляется в трех экземплярах, подписанных всеми авторами. Следует также приложить текст статьи, набранный на дискете.

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

14. Редакция может обеспечить авторов оттисками опубликованной статьи за наличный счет.

15. Рукопись статьи представляется в редакцию с приложение обычной документации (направление, акт экспертизы), точного адреса и телефона автора, с которым следует вести переписку.

16. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в "Реферативном журнале".

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Կուրտիկյան Տ.Ս., Գասպարյան Ա.Վ., Հակոբյան Մ.Ե. *Մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատոերկաթի (II) նիտրոզիլային կոմպլեքսի անմիջական սինթեզը և նրա ինֆրակարմիր սպեկտրը* 5

Գրիգորյան Ս.Կ., Բաբայան Մ.Ա., Վարդանյան Ե.Յա., Գրիգորյան Գ.Ս. *Ջրային միջավայրում հիստիդինի հետ պղնձի (II) առաջացրած կոմպլեքսների կատալիտիկ ակտիվությունը կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման վրա* 15

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Գրիգորյան Գ.Հ., Ազնաուրյան Ա.Ն., Գրիգորյան Օ.Վ., Մուրադյան Ա.Բ. *Սիներիտների փոխազդեցությունը կալցիումի, մագնեզիումի հիդրօքսիդների և թրծած դոլոմիտի հետ* 23

Եղիազարյան Զ.Պ., Միրզոյան Գ.Տ., Գյունաշյան Ա.Պ., Կարախանյան Ս.Ս. *Լյումինաֆորների ստացումը ցինկի օրթոսիլիկատի և բարիումի դիսիլիկատի հիման վրա* 36

Խոնգ-Վեն Գաո, Զենգ Զոու: *O-մեթիլբենզոլդիազոամինոբենզոլ-պ-ազոբենզոլի օգնությամբ կեղտաջրերում կադմիումի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշման բարելավված եղանակ* 42

Օրգանական և պոլիմերային քիմիա

Կիրկաշարյան Ս., Կուրտսուրակիս Պ. *Հիդրոբորացում. տեղակալված 1- և 2-նաֆթոլների ստացման նոր եղանակ* 50

Կիրկաշարյան Ս., Խարբալի Զ., Դանան Ա., Սիմոն Ի. *2-(2-օքսիբենզիլ)ացետիլքացախաթթուների և -բենզոիլքացախաթթուների եթերների ստացման նոր հարմար եղանակ* 60

Շահբազյան Լ.Հ., Բաբախանյան Ա.Վ., Գրիգորյան Ջ.Վ., Ղազարյան Ա.Է., Բաբայան Ժ.Ո., Քոչարյան Ս.Տ. *Հետազոտություններ մակերևութային-ակտիվ չհագեցած ամոնիումային միացությունների բնագավառում: XXII. Ալկօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(2-մեթիլ)-, -(2-մեթիլ-3-քլոր)-2-պրոպենիլ և ալկօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(1-վինիլ-3-բուտենիլ) ամոնիումի քլորական աղեր* 65

Բարսեղյան Ս.Կ., Գասպարյան Գ.Ծ., Հովակիմյան Մ.Ժ., Ինճիկյան Մ.Հ. *Երրորդային ֆոսֆինների փոխազդեցությունը ացետիլենային սպիրտների հետ ջրի ներկայությամբ* 74

Դաբաևա Վ.Վ., Նորավյան Ա.Ս., Ենոքյան Բ.Դ., Մադակյան Վ.Ն. *Թիենոքինոլիններ* 83

Մարգարյան Ռ.Է., Հայրապետյան Գ.Կ., Մարգարյան Է.Ա., Նորավյան Ա.Ս. *4-Օքսո-1,2,3,4 քառաhիդրոիզոքինոլինների սինթեզը և նրանց փոխարկումները* 98

Խաչատրյան Ա.Ս., Գրիգորյան Ջ.Դ., Հարությունյան Ռ.Ս., Բեյլերյան Ն.Մ. *Ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերման վրա լակտոնների ազդեցության մեխանիզմը: II Հարուցիչ՝ կալիումի պերսուլֆատ* 107

Կարճ հաղորդումներ

Փիրումյան Հ.Պ., Բեյլերյան Ն.Մ. *Շրջված միցելներում ակրիլամիդի պոլիմերման հարուցման կինետիկական առանձնահատկությունները* 114

Գրիգորյան Լ.Հ., Գրիգորյան Ռ.Հ., Բաբայան Հ.Գ., Գրիգորյան Ս.Կ. *Դժվարահալ բարդ օքսիդների սինթեզը ցածրջերմաստիճանային պլազմացում և նրանց հետազոտումը: V. $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$ բաղադրության միացությունների սինթեզը և ռենտգենագրաֆիական հետազոտությունը* 119

Գյուլզադյան Ա.Ա., Քրիստոստուրյան Ե.Տ., Աչիկյան Մ.Ա., Ալիխանյան Ռ.Պ. *Ուրցի հանքավայրի երկաթի և կավահողի բարձր պարունակությամբ հանքի թթվային քայքայումը* 124

Սնոյան Թ.Շ., Սարգսյան Տ.Ռ., Մխիթարյան Ա.Կ., Աբրահամյան Ժ.Ի., Խաչատրյան Կ.Ծ. *Մուր պարունակող կեղտաջրերի մաքրում* 129

Գայբակյան Դ.Ս., Մուրադյան Կ.Մ., Խաչատրյան Հ.Գ. *Վանադիում (V)-ի ռոդանիդային կոմպլեքսների սպեկտրոֆոտոմետրիկ ուսումնասիրությունը թթու ջրային լուծույթներում* 133

Գայբակյան Ա.Գ., Խաչատրյան Հ.Գ. *Նիտրիտի ֆլյուորիմետրիկ որոշումը ակրիդինային ներկերով* 138

Գյուլնազարյան Ա.Խ., Մարգարյան Ն.Հ., Սահակյան Տ.Ա., Քոչարյան Ս.Տ. *2,3-Դիբրոմ-2-մեթիլպրոպիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի դեհիդրոբրոմացման ռեգիոքիմիան* 141

Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. *2-Մեթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-2-բուտեն-4-օլիդի օքսիմի կոնֆորմացիոն անալիզ* 144

Սաղյան Ա.Ս., Սաղյան Ս.Ջ., Գրիգորյան Գ.Լ., Սավելևա Տ.Ֆ., Բելոկոն Յու.Ն., Գրիգորյան Ս.Կ. *Ni^{2+} իոնի հետ ալանինի Շիֆֆի հիմքերի առաջացրած կոմպլեքսների CH-թթվայնության օգտագործումը L- և D-β-3,4-դիքլորֆենիլ-α-մեթիլալանինի սինթեզում* 149

Օսյան Ա.Մ., Կարապետյան Վ.Ե., Գրիգորյան Վ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CCXXX. Ացետիլենային դիամինների սինթեզը հիմնված դիալկիլ α-ալիլ տեղակալված պրոպարգիլ ամինների վրա* . 157

Աոնկովա Ս.Գ., Բաղդասյան Ա.Է., Աբբասյան Հ.Ս., Խաչատրյան Ա.Խ., Սարգսյան Մ.Ս., Դովլաթյան Վ.Վ. *Իմինների քիմիա: I. Հիդրօքսիլ խումբ պարունակող իմինների ացիլացումը* 161

Ավետիսյան Ա.Ա., Այնքսանյան Խ.Լ., Այվանջյան Հ.Գ. *Կումարինների և 2-թիօքսո-2H-խրոմենների նոր ածանցյալները* 167

Խաչատրյան Ն.Գ., Խաչիկյան Ռ.Ջ., Աղբալյան Ս.Գ. *N-տեղակալված ամինամեթիլենփոսֆոնաթթուների սինթեզը* 170

Թորոսյան Գ.Հ., Ավագյան Ս.Ս., Հարությունյան Ա.Հ., Գալոյան Ա.Մ., Թահմազյան Կ.Ց. *Միջգազային կատալիզատորների արգելակիչ հատկության ուսումնասիրությունը* 174

Նազարյան Ա.Ա., Կուրղինյան Կ.Ա., Երիցյան Մ.Լ. *Յիանուրաթթվի և իզոցիանուրաթթվի բրոմ պարունակող չհագեցած ածանցյալները* 178

Ոսկանյան Է.Ս., Մնյոնյան Ն.Կ. *2,3-Դիքլոր-1,3-բուտադիենի պոլիմերման ուսումնասիրումը* 183

Աբրահյան Հ.Ս., Էլիազյան Գ.Ա., Պետրոսյան Գ.Գ., Ջինոյան Ֆ.Ս., Մացոյան Ս.Գ. *Իզոմեր 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-օքսիմեթիլպիրազոլների սինթեզը և պոլիմերիզացիան* 188

Պողոսյան Գ.Մ., Խաչատրյան Մ.Հ., Վավալյան Վ.Բ., Շաքարյանց Մ.Վ., Դանիելյան Ռ.Ջ. *4-Վինիլպիրիդինաթթվի քլորանհիդրիդի հիման վրա ստացված պոլիամիդոնների և պոլիարիլատների սինթեզը և հատկությունների ուսումնասիրումը* 193

Գրիգորյան Վ.Վ., Եղոյան Ռ.Վ. *Պոլիդիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի հիդրոդինամիկական վարքը մի քանի ջուր-օրգանական լուծիչներում*.... 198

Մնյոնյով Մ.Ա., Գրիգորյան Ա.Շ., Մնյոնյան Մ.Մ. *Նիկել կատալիզատորի վրա բենզոլի հիդրման ռեակցիայի կինետիկական հավասարման որոշումը ռեակցիային մասնակցող նյութերով կատալիզատորի մեկուսացման ներկայության և բացակայության պայմաններում* 202

Նամակներ խմբագրությանը

Գրիգորյան Գ.Ս., Գրիգորյան Գ.Լ. *Բյուրեղային պղնձի (II) քլորիդի գազային փազ անցումը կումոլ հիդրոպերօքսիդի ազդեցությամբ* 206

Կարապետյան Զ.Թ., Ավետիսյան Ա.Ա. *Նոր 3-ֆորմիլ-4,5,5-տրիմեթիլ-Δ^3-բուտենոլիդի սինթեզ* 208

Հոբելյանական

Բաբայան Հ.Գ. (ծննդյան 70-ամյակի առթիվ) 210

Կանոններ հեղինակների համար 212

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

Куртикян Т.С., Гаспарян А.В., Акопян М.Е. Прямой синтез нитрозильного комплекса мезо-тетрафенилпорфиринатожелеза (II) и его инфракрасный спектр 5

Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. Каталитическая активность комплексов меди (II) с гистидином на распад гидропероксида кумола в водной среде 15

Неорганическая и аналитическая химия

Григорян Г.О., Азнаурян А.Н., Григорян О.В., Мурадян А.Б. Взаимодействие сыннритов с гидроокисью кальция, магния и обожженным доломитом в гидротермальных условиях 23

Егиазарян Дж.П., Мирзоян Г.Т., Гюнашян А.П., Караханян С.С. Получение люминофоров на основе ортосиликата цинка и дисиликата бария 36

Хонг-Вэн Гао, Фэнг Зоу. Улучшенный спектрофотометрический метод определения кадмия в сточных водах с помощью О-метилбензолдиазоаминобензол-п-азобензола 42

Органическая и полимерная химия

Киркиашарян С., Куртсуракис П. Гидроборирование: новый метод получения замещенных 1- и 2-нафтолов 50

Киркиашарян С., Харбали Дж., Данан А., Симон И. Новый удобный метод получения 2-(2-оксибензил)-ацетилуксусных и -бензоилуксусных эфиров 60

Шахбазян Л.Г., Бабаханян А.В., Григорян Дж.В., Казарян А.Э., Бабаян Ж.Р., Кочарян С.Т. Исследования в области ненасыщенных поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений. XXII. Хлористые соли алкоксикарбонилметилдиметил-(2-метил)-, -(2-метил-3-хлор)пропен-2-ил- и алкоксикарбонилметилдиметил(1-винилбутен-3-ил) аммония 65

Барсегян С.К., Гаспарян Г.Ц., Ованкимян М.Ж., Инджикян М.Г. Взаимодействие третичных фосфинов с ацетиленовыми спиртами в присутствии воды 74

Дабаева В.В., Норавян А.С., Енокян Б.Д., Мадакян В.Н. Тиенохинолины 83

Маркарян Р.Э., Айрапетян Г.К., Маркарян Э.А., Норавян А.С. Синтез и некоторые превращения замещенных 4-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов 98

Хачатрян А.С., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Механизм действия лактонов при эмульсионной полимеризации стирола. II. Инициатор – персульфат калия . 107

Краткие сообщения

Пирумян А.П., Бейлерян Н.М. Кинетические особенности акта инициирования полимеризации акриламида в обращенных мицеллах 114

Григорян Л.А., Григорян Р.А., Бабаян Г.Г., Григорян С.К. Синтез сложных оксидов со структурой шпинели в низкотемпературной плазме. V. Синтез и рентгенографическое исследование соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$ 119

Гюльзадян А.А., Кристостурян Е.Т., Ашикян М.А., Алиханян Р.Г. Кислотное разложение высокоглиноземистой высокожелезистой породы урцского месторождения 124

Севоян Т.Ш., Саргсян Т.Р., Мхитарян А.К., Абрамян Ж.И., Тагмазян К.Ц. Очистка сажесодержащих сточных вод..... 129

Гайбакян Д.С., Мубаяджян К.М., Хачатрян А.Г. Спектрофотометрическое исследование роданидных комплексов ванадия (V) в водных растворах 133

Гайбакян А.Г., Хачатрян А.Г. Флуориметрическое определение нитрита акридиновыми красителями 138

Гюльназарян Л.Х., Маркарян Н.О., Саакян Т.А., Кочарян С.Т. Региохимия дегидробромирования аммониевых солей, содержащих 2,3-дибром-2-метилпропильную группу 141

Мхитарян А.В., Аветисян А.А. Конформационный анализ оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида 144

Сагиян А.С., Сагян С.З., Григорян Г.Л., Савельева Т.Ф., Белоконь Ю.Н., Григорян С.К. Использование СН-кислотности комплексов оснований Шиффа аланина с ионом Ni(II) для синтеза L- и D-β-3,4-дихлорфенил-α-метилаланина 149

Осян А.М., Карапетян В.Е., Григорян В.В., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т. Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CCXXX. Синтез третичных ацетиленовых диаминов на основе диалкил-α-аллилзамещенных пропаргиламинов 157

Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Аттарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В. Химия иминов. I. Ацилирование гидроксилсодержащих иминов 161

Аветисян Л.А., Алексанян И.Л., Алванджян А.Г. Новые производные кумаринов и 2-тиоксо-2Н-хроменов 167

Хачатрян Н.Г., Хачикян Р.Дж., Агбалян С.Г. Синтез N-замещенных аминометиленфосфоновых кислот 170

Торосян Г.О., Авагян С.С., Арутюнян С.А., Галоян А.М., Тагмазян К.Ц. Исследование ингибирующей активности катализаторов межфазного переноса 174
Назарян А.А., Кургинян К.А., Ерицян М.Л. Бромсодержащие ненасыщенные производные циануровой и изоциануровой кислот 178
Восканян Э.С., Мелконян Н.К. Полимеризация 2,3-дихлор-1,3-бутадиена 183
Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Петросян Д.Г., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г. Синтез и полимеризация 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-оксиметилпиразолов 188
Погосян Г.М., Хачатрян М.А., Гавалян В.Б., Шакарянц М.В., Даниелян Р.Дж. Синтез и изучение свойств полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 4-винилизофталевой кислоты 193
Григорян В.В., Егоян Р.В. Гидродинамическое поведение полидиметиламиноэтилметакрилата в некоторых водно-органических растворителях 198
Мелкумов М.А., Григорян А.Ш., Мелкумян М.М. Определение кинетических уравнений реакции гидрирования бензола на никелевом катализаторе при различных температурах 202

Письма в редакцию

Григорян Г.С., Григорян Г.Л. Переход кристаллических хлоридов калия и меди (II) в газовую фазу при взаимодействии с гидропероксидом кумола 206
Карапетян З.Т., Аветисян А.А. Синтез 3-формил-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида 208

Юбилеи

Бабаян Г.Г. (к 70-летию со дня рождения) 210

Правила для авторов 212

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Kurtikyan T.S., Gasparyan A.V., Hakopyan M.E. Direct Synthesis of Nitrosyl-Meso-Tetraphenylporphyrinatoiron (II) and Its IR Spectra ... 5

Grigorian S.K., Babayan M.A., Vardanian E.Ya., Grigorian G.S. The Catalytic Activity of the Complexes Between Copper (II) and Histidine on the Decomposition of Cumene Hydroperoxide in Aqueous Solution ... 15

Inorganic and Analytical Chemistry

Grigorian G.H., Aznaurian A.N., Grigorian O.V., Mouradian A.B. The Reaction of Synirites with Calcium and Magnesium Hydroxides and Burnt Dolomite Under Hydrothermal Conditions ... 23

Eguiazarian D.P., Mirzoyan G.T., Gunashian A.P., Karakhanian S.S. Preparation of Luminophores on the Basis of Zinc Orthosilicate and Barium Disilicate ... 36

Hong-Wen Gao, Feng Zou. Updated Spectrophotometric Determination of Cadmium in Waste Water with O-methylbenzenediazoaminobenzene-P-Azobenzene ... 42

Organic and Polymeric Chemistry

Kirkiacharian B. Serge, Koutrsourakis Pantelis G. Hydroboration: New Method for Preparation of Substituted 1- and 2-naphtols... 50

Kirkiacharian B. Serge, Jehad Harbali, Alain Danan, Isabelle Simon. New Convenient Method for Preparation of 2-(2-hydroxybenzyl)-Acetylacetic and -Benzoylacetic Esters ... 60

Shahbazian L.H., Babakhanian A.V., Grigorian J.V., Kazarian A.E., Babayan J.R., Kocharian S.T. Investigations In The Field of Unsaturated Surface Active Quaternary Ammonium Compounds. XXII. Chloric Acids Alkoxycarbonylmethyldimethyl (2-methyl)-, -(2-methyl-3-chloro)propen-2-yl and Alkoxycarbonylmethyldimethyl (1-vinyl-butene-3-yl) Ammonium Salts... 65

Barsegian S.K., Gasparian G.Ts., Hovakimian M.J., Injikian M.H. The Reaction of Tertiary Phosphines with Acetylenic Alcohols in the Presence of Water ... 74

Dabayeva V.V., Noravian A.S., Enokian B.D., Madakian V.N. Thienoquinolines ... 83

Markarian R.E., Hayrapetian G.K., Markarian E.A., Noravian A.S. Synthesis and Transformations of 4-oxo-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines ... 98

Khachatrian A.S., Grigorian G.D., Haroutiounian R.S., Beylerian N.M. Mechanism of Lactions on Emulsion Polymerization of Styrene. II. Potassium Persulfate as Initiator 107

Short Communications

Piroumian H.P., Beylerian N.M. Kinetic Characteristics of Acrylamide Polymerization Initiation in Reverse Micelles 114

Grigoryan L.H., Grigoryan R.H., Babayan H.G., Grigoryan S.K. Synthesis and Investigation of the Spinel-type Complex-Oxides in the Low-temperature Plasma. V. Synthesis and X-ray Investigation of $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$ 119

Gulzadian A.A., Christosturian E.T., Ashikian M.A., Alikhanian R.G. Acid Decomposition of High Clayearth and High Iron Rocks of Uric Field 124

Sevoyan T.Sh., Sargsyan T.R., Mkhitaryan A.K., Abrumyan Zh.L., Tagmazian K.Ts. Treatment of Black Containing Waste Waters 129

Gaibakian D.S., Moubajadjan K.M., Khachatrian H.G. A Spectrophotometric Investigation of Vanadium (V) Thiochyanate Complexes in Acidic Aqueous Solutions 133

Gaibakian A.G., Khachatrian H.G. Fluorimetric Determination of Nitrite-ion by Acridine Dyes 138

Gyulnazarian A.Kh., Markarian N.H., Sahakian T.A., Kocharian S.T. The Regiochemistry of the Dehydrobromination Reaction of Ammonium Salts, Containing 2,3-dibromo-2-methylpropil Group 141

Mkhitarian A.V., Avetissian A.A. Conformational Analysis of 2-Methoxycarbonyl-3-formyl-2-buten-4-olide Oximes 144

Sagiyan A.S., Sagyan S.Z., Grigoryan G.L., Saveleva T.F., Belokon Yu.N., Grigoryan S.K. Use of CH-acidity of the Complexes Preparered by the Reaction of Ni^{2+} Ion with Schiff Base of Alanine for Synthesis of L- and D-β-3,4-dichlorophenyl-α-methylalanine 149

Osian A.M., Kharapetian W.E., Grigorian W.W., Kocharian S.T., Babayan A.T. Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXXX. Synthesis of Tertiary Acetylenic Diamines on the Basis of Dialkyl-α-allyl Substituted Propargyl Amines 157

Konkova S.G., Badasian A.E., Attarian H.S., Khachatrian A.Kh., Sargsian M.S., Dovlatian V.V. Acylation of the Imines Containing Hydroxyl Groups 161

Avetissian A.A., Alexanian I.L., Alvanjian H.G. The New Derivatives of Coumarines and 2-thioxo-2H-chromenes 167

Khachatrian N.Gh., Khachikian R.J., Aghbalian S.G. The Synthesis of N-substituted Aminomethylenephosphonic Acids 170

Torossian G.M., Avagian S.S., Haroutounian S.A., Galoyan A.M., Tahmazian K.Tz. Phase Transfer Catalysts and Their Inhibition Properties Investigation 174

Nazarian A.A., Kourginian K.A., Eritsian M.L. Bromocontaining Unsaturated Derivatives of Cyanuric and Isocyanuric Acids 178

Voskanian E.S., Melkonian N.K. Study of Polymerization of 2,3-dichloro-1.3-butadiene 183

Attarian O.S., Eliazian G.A., Petrosian D.G., Kinoyan F.S., Matsoyan S.G. Synthesis and Polymerization of the Isomeric 1-vinyl-3-methyl- and 1-vinyl-5-methyl-4-hydroxymethylpyrazoles 188

Pogossian G.M., Khachatrian M.H., Gavalian V.B., Shakariants M.V., Danielian R.Dz. Synthesis and Properties of the Polyamides and the Polyarylats Based on Chloranhydride of 4-vinilisophthalic Acid 193

Grigorian V.V., Egoyan R.V. Hydrodynamic Behaviour of Poly(dimethylaminomethacrylate) in Water-organic Solvents 198

Melkumov M.A., Grigorian A.Sh., Melkumian M.M. Determination of Kinetic Equations of Benzene Hydriation on Nickel Catalysts in Condition of Presents and Absents Catalysts Surface Blockade by Reactants 202

Letters to the Editor

Grigoryan G.S., Grigoryan G.L. Transition of Crystalline Potassium and Copper (II) Chlorides Into Gas Phase During Their Interaction With Cumene Hydroperoxide 206

Karapetian Z.T., Avetissian A.A. Synthesis of Tri-formyl-4,5,5-trimethyl-Δ^3-butenolide 208

Anniversaries

Babayan H.G. (on the 70th birthday anniversary) 210

Rules for Authors 212