

Издается с 1947 г.

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

ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Գ. – գլխավոր խմբագիր  
ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Գ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ  
ՍԱՅԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳՐԱԿ

ԲԱՂԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ.  
(պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա.  
(պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱ-  
ՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբա-  
գիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Ս.Ա.

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԳ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱՐԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈ-  
ՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱՄԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՈՂՅԱՆ  
Ռ.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱԿՈՐՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱԿՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

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

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ԱՐԱՔԵՊԵՅԱՆ Տ.Մ., ԲԱԴԱՆՅԱՆ ՇՕ., ԳՐԻԳՐՅԱՆ ԳՕ., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Տ.Գ. (ответств. ре-  
дактор), ՍՈՒԿԱՅԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (ответств. редактор), ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Շ.Ա.  
(ответств. редактор), ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՇՅՅԱՆ Տ.Գ. (ответств. редактор), ՍԻՐԱ-  
ԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա., ԿԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԿԱՉԱՏՐՅԱՆ Ա.Գ.

#### РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

ԱՎԵՏԻՅԱՆ Ա.Ա., ԱԿՈՅԱՆ Լ.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Գ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Տ.Գ., ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Դ.Տ., ԳԵ-  
ՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Ա., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Տ.Կ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Տ.Տ., ԿՐՈՐՅԱՆ Ր.Ա.,  
ՄԱՏՆԻՅԱՆ Ա.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Տ., ՍՈՒԿԻԱՅԱՆ Ա.Գ.

MANTASHYAN A.A. – Editor-in-chief  
INJIKYAN M.H. – Deputy Editor  
SAHAKYAN S.S. – Technical Editor

#### EDITORIAL BOARD

BADANYAN Sh.H., GRIGORYAN G.H., GRIGORYAN S.G. (executive editor),  
GULNAZARYAN A.Kh., HAYRAPETYAN S.M., KHACHATRYAN H.G., KOSTANYAN K.A.  
(executive editor), MARKARYAN E.A., MARKARYAN Sh.A. (executive editor), MATSOYAN S.G.  
(executive editor), SIRAKANYAN M.A., TAVADYAN L.A.

#### EDITORIAL COUNCIL

AVETISYAN A.A., BABAYAN G.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S.,  
GEVORKYAN A.H., GRIGORYAN S.K., KUROYAN R.A., KARAKHANYAN S.S.,  
MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

© Издательство "Гитутюн" НАН Республики Армения  
Химический журнал Армении, 1998

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.676.549.643.16: 661.183.6.546.16

ВОЛОКНИСТЫЙ ФТОРАМФИБОЛ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ

А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 IV 1997

Исследована возможность получения волокнистого фторамфибола — Mg-фторрихтерита ( $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ ) из синтетического гидросиликата магния (СГМг) —  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с помощью твердофазовых реакций. Для этого в качестве модельной были изучены системы СГМг— $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  / или  $\text{NaF}$ — $\text{NaCl}$  в концентрационной области составов, отвечающих Mg-фторрихтериту при  $t=700\text{--}920^\circ\text{C}$ .

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Синтетические фторсиликаты волокнистого строения послужили основой для получения группы новых материалов конструкционного назначения, а также новых видов сорбентов, тепло- и электроизоляционных материалов. Среди волокнистых разновидностей фторсиликатов наибольший интерес представляют фторамфиболы. Имеются сведения о применении материалов на их основе в качестве конструкционных и изоляционных в атомной энергетике.

Одним из возможных путей интенсификации процесса синтеза и уменьшения энергозатрат при получении этих фторсиликатов является использование более реакционноспособного вида сырья. В качестве такого сырья был предложен

синтетический гидросиликат магния (СГМг). Последний в лабораторных условиях легко получается разными методами [1,2] и его можно производить во многих комбинатах по обогащению магнезиальносиликатного или алюмосиликатного сырья [3-5].

Для получения волокнистого фторамфибола состава Mg-фторрихтерита ( $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{F}_2$ ) в качестве модельной были выбраны системы СГМг —  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  / или  $\text{NaF}$  —  $\text{NaCl}$ .

Из литературных данных известно, что Mg-фторрихтерит плавится incongruently при температуре  $t = 1200^\circ\text{C}$ . Он устойчив в щелочных средах и кислотах, характеризуется низким удельным электрическим сопротивлением и др. Его получают как кристаллизацией из расплава (при  $t = 1400^\circ\text{C}$ ), так и с помощью твердофазовых реакций (при  $t = 900-1100^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 48 ч) с использованием исходных смесей из чистых реактивов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и др.), отвечающих по составу стехиометрической формуле фторамфибола ( $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{F}_2$ ) с некоторым избытком фтора [6].

В настоящей работе излагаются результаты изучения процесса образования волокнистого фторамфибола — Mg-фторрихтерита при твердофазовых реакциях в вышеуказанных системах.

## Экспериментальная часть

Исходные смеси готовились на основе СГМг и химических реактивов: кремнефторида или фторида натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  или  $\text{NaF}$ ), хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ) марки "х.ч." СГМг был получен нами по методике, описанной в [1]. Валовый состав СГМг, рассчитанный на основании его химического состава (масс.%):  $\text{SiO}_2$  44,03;  $\text{MgO}$  27,78;  $\text{R}_2\text{O}_3$  0,8;  $\text{H}_2\text{O}^+$  14,80;  $\text{H}_2\text{O}^-$  12,41;  $\Sigma$  99,82, отвечает формуле:  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Результаты кристаллооптического, дериватографического (рис.1), рентгенографического (на установке "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой,  $\text{Cu K}_\alpha$  излучение, Ni-фильтр) (рис.2) и ИК спектроскопического исследований СГМг показали: а) присутствие в его составе сорбционной, связанной воды и гидроксильных групп ( $\text{OH}^-$ ); б) кажущую энергию активации ( $E^*_{\text{каж.}}$ ), рассчитанную вблизи максимума эндоэффекта в области  $t = 80-340^\circ\text{C}$  (с максимумом при  $t = 110^\circ\text{C}$ ) порядка  $\sim 6,6$  ккал/моль ( $\sim 27,24$  кДж/моль), что

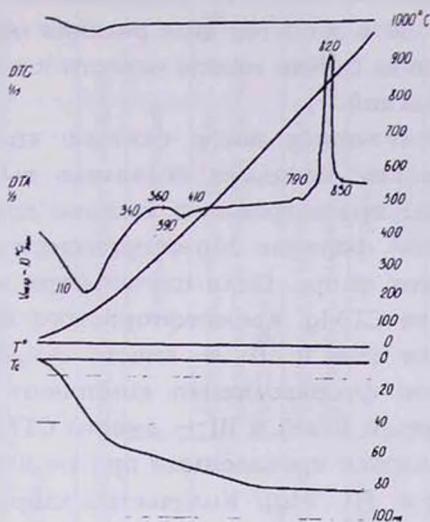


Рис.1. Дериватограмма синтетического гидросиликата магния (СГМg).

свидетельствует о наличии сорбционной воды; в) рентгеноаморфный характер его в интервале 20-800°C; г) преобразование СГМg в энстатит в интервале  $t = 790-850^{\circ}\text{C}$  (с максимумом  $\sim 820^{\circ}\text{C}$ ). Эти данные, а также результаты ИК спектроскопического анализа дают основание предполагать существование определенных цепочечных структурных мотивов в исходном СГМg, которые при нагревании приводят к возникновению зародышей энстатита.

Все это говорит о вероятности субмикроструктурной структуры СГМg.

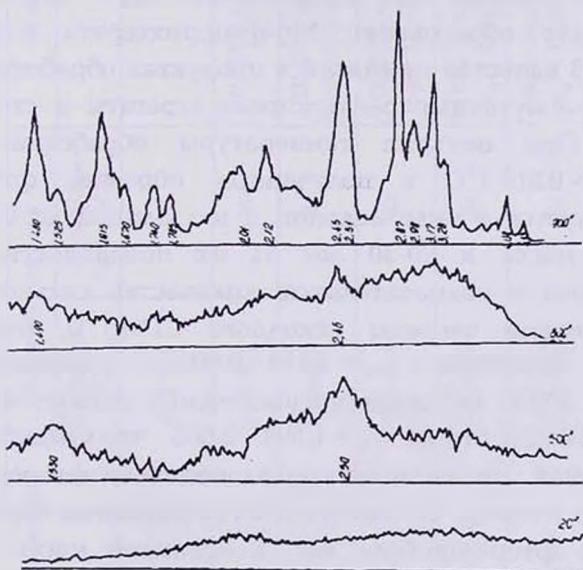


Рис.2. Термодифрактограммы СГМg при температурах 20, 500, 800, 900°C (нагреты в течение 15 мин).

Опыты проводились при  $t=700-920^{\circ}\text{C}$ . Выдержка во всех опытах была постоянной — 30 ч. В общем виде реакции образования фторсиликатов в данном случае можно отнести к одному из типов твердофазовых реакций.

Изучение образцов, полученных после синтеза, кристаллооптическим и рентгеновским методами позволило выявить особенности поведения шихт при нагревании, составы которых близки к стехиометрической формуле Mg-фторрихтерита, но содержит некоторый избыток фтора. Были изучены три исходных состава: I — на основе СГМg, кремнефтористого натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) и хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ); II — вместо  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (в первом составе) в качестве фторвводящего компонента был использован фтористый натрий ( $\text{NaF}$ ) и III — вместо СГМg (во втором составе) был использован прокаленный при  $t=400^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса СГМg (т.е. ПСГМg). Количество хлористого натрия в исходных смесях составляло 10-15 масс.%. Синтез осуществляли в фторустойчивых сосудах в электрической печи сопротивления.

В системе I — СГМg- $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ - $\text{NaCl}$  после обработки исходных смесей при  $t=700^{\circ}\text{C}$  получают образцы, в которых наблюдается образование ~10% волокнистых кристаллов длиной ~0,2 мм с показателем преломления  $n_{\text{ср}}=1,581\pm 0,003$ . Это подтверждает образование Mg-фторрихтерита в указанных условиях. В качестве примесей в продуктах обработки присутствуют промежуточные реакционные агрегаты и стекловидные частицы. При подъеме температуры обработки исходных смесей  $t=920\pm 5^{\circ}\text{C}$  в полученных образцах фторамфибол кристаллизуется в виде волокон и игл длиной до 0,8-1,0 мм в основной массе и 20-30 мм на их поверхности. Примеси представлены в незначительном количестве сильно разъединенные фторидами частицы исходного СГМg и, очень редко, кристаллы тридимита с  $n_{\text{ср}}=1,474\pm 0,003$ . С повышением температуры до  $920^{\circ}\text{C}$  наблюдается увеличение показателей преломления волокон и игл до  $n_{\text{ср}}=1,594\pm 0,003$ , что свидетельствует о возрастающей структурной упорядоченности фторамфибола, и это, в свою очередь, сказывается на морфологии образующихся кристаллов фторамфибола как в основной массе, так и на поверхности конечного продукта. При этом амфибол кристаллизуется в виде более длинных и толстых волокон и игл (рис.3).

Результаты кристаллооптических исследований по образованию фторсиликатов в II –  $\text{СГМg-NaF-NaCl}$  и ПСГМg– $\text{NaF-NaCl}$  – III системах

Наименование	Условия синтеза		Минеральный состав конечного продукта (полученного образца)	
	температура, °С	продолжительность, ч	волокна и иглы	характер примесей
Гидросиликат (СГМg) II	690-700	30	—	Измененные частицы СГМg – 35-40%; фториды; стекловидные частицы и NaCl – 60-65%.
То же	740-750	30	~10-15% волокна с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$ .	Измененные частицы СГМg; энстатит; фториды; стекловид. част. – 85-90%.
То же	840-850	30	~20-25% волокна с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$ . Волокна и на поверхности продукта.	То же ~75-80%.
То же	910-920	30	~60-65% волокна и иглы с $n_{cp} = 1,578 \mp 0,003$ .	То же ~35-40%.
ПСГМg III	700-710	30	~15% волокна и иглы с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$ .	Измененные част. ПСГМg; разволокнен. агрегаты; энстатит; NaCl – 80-85%.
То же	840-850	30	~50% короткие волокна с $n_{cp} = 1,582 \mp 0,003$ .	Измененные част. ПСГМg; развол. част. с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$ ; фториды; стекловид. част. ~45-50%.
То же	910-920	30	~45% волокна и иглы (в основной массе и на поверхности) с $n_{cp} = 1,586 \mp 0,003$ .	Волокнистые промеж. агрегаты с $n_{cp} = 1,537-1,548$ – 40-45%; фториды; стекло – ~10-15%.



— двойные ленты кремнекислородных тетраэдров  $(Si_4O_{11})^{6-}$ , связанные между собой катионами Mg, а в основе структуры трехцепочечного волокнистого силиката (ТЦС) — лента состава  $(Si_6O_{16})^{8-}$ , образованная тремя полярными тетраэдрическими (пироксеновыми) цепочками, соединенными общими атомами кислорода. Следовательно, во II и III системах при определенных условиях экспериментов одновременное образование этих двух асбестоподобных ленточно-цепочечных фторсиликатов — Na-Mg-трехрядного фторсиликата (ТЦС) и двухрядного фторамфибола, по-видимому, можно объяснить близостью их составов и структуры.

Таким образом, проведенные исследования впервые показали принципиальную возможность получения волокнистого фторамфибола — Mg-фторрихтерита, из синтетического гидросиликата магния с помощью твердофазовых реакций. Причина появления Mg-фторамфибола в I, ТЦС и ассоциация обеих этих соединений во II и III системах при определенных физико-химических условиях экспериментов, вероятно, заключается в запуске различных механизмов протекания реакций на стадии зародышеобразования, которые определяются природой исходных компонентов, температурой и т.п.

## ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՖՏՈՐԱՄՖԻԲՈԼ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀԻՂՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Շարադրված են պինդ ֆազայում ընթացող ռեակցիաների օգնությամբ մագնիումի արհեստական հիդրոսիլիկատից (ՄԱՀՍ) թելքավոր ֆտորամֆիբոլի՝ Mg-ֆտորսիլիատերիտի, առաջացման պայմանների փորձնական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Mg-ֆտորսիլիատերիտի բաղադրվածյալը  $(Na_2 Mg_6 Si_8 O_{22} F_2)$  համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում,  $t=700-920^\circ C$  ջերմաստիճանային միջակայքում, ուսումնասիրվել են ՄԱՀՍ-Na<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>/NaF-NaCl համակարգերը:

Մագնիումի արհեստական հիդրոսիլիկատը և այդ համակարգերում սինթեզված միացությունները ուսումնասիրվել են քիմիական անալիզի, բյուրեղօպտիկական, դիֆերենցիալ-թերմիկ, ռենգենյան, ինչպես նաև բարձրջերմաստիճանային ռենտգենյան մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ այդ համակարգերում առաջանում են ժապավենաշղթայավոր թելքավոր ֆտորսիլիկատներ՝ կամ երկչառքանի՝ Mg-ֆտորամֆիբոլ, կամ եռչառքանի Na-Mg-եռչղթայավոր ֆտորսիլիկատ, կամ էլ այդ երկու ֆտորսիլիկատների ստացիացիան: Այդ ֆտորսիլիկատների առաջացման պատճառը, հավանաբար, հանդիսանում են նշված համակարգերում ընթացող քիմիական ռեակցիաների տարբեր մեխանիզմները՝ պայմանավորված ելանյութերի բնույթով, ջերմաստիճանով և այլն:

# THE FIBROUS FLUOROAMPHIBOLE FROM SYNTHETIC MAGNESIUM

L. A. KHACHATRIAN

The results of experimental investigations of the conditions of formation of the fibrous fluoroamphibole-Mg- fluororichterite ( $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ ) from synthetic magnesium hydrosilicate (SMgHs) by sintering method have been stated. On the basis of SMgHs or burned until stable mass SMgHs (BSMgHs) the following systems: SMgHs- $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -NaCl(I), SMgHs-NaF-NaCl (II) and BSMgHs-NaF-NaCl (III) within the field concentration compositions corresponding to the Mg-fluororichterite over the temperature range  $t=700-920^\circ\text{C}$  have been studied.

It has been established the fact of the formation of only fluoroamphibole with double chains in the system (I), and Na-Mg-three chains fluorosilicate (ThChS) or the association of the fluoroamphibole and the ThChS in the systems (II) and (III) under these conditions. The cause of appearance of the fluorosilicates possibly can be explained by different mechanisms of the reaction in the systems, which depend on nature of the starting materials, the temperature, etc.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саямян Э.А., Егиазарян Дж.И., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [2] Рослякова Н.Г., Скорик Ю.И., Макашова Н.Г., Кучаева С.К. // ЖНХ, 1985, т.31, вып.9, с.2423.
- [3] Тимашев В.В., Иоффе Е.М., Фесьякова Ж.К. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып.28. Строение и свойства силикатных минералов, М., 1981, с.109.
- [4] Мслякян А.А., Бабаян Г.Г., Меликян С.А. // Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья. Тезисы докладов Всесоюзного совещания — Апатиты, 1990, с.21.
- [5] Пат.4780297 (1988), США // РЖХ, 1989, 15Л 213П.
- [6] Синтетические амфиболовые асбесты. АН СССР, Л., Наука, ЛО. 1975.
- [7] Федосеев А.Д., Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. 1966. М.-Л., с.129.
- [8] Tateyama Heroshi, Shimoda Susumu, Sudo Toshio //Contrib. Mineral. and Petrol., 1978, v.66, №2, p.149.
- [9] Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Александрова В.Н., Хаджи И.П., Дмитрик А.А. //Кристаллография, 1974, т.19, с.1186.
- [10] Корыткова Э.Н., Пиваварова Л.Н., Гребенщиков Р.Г., Хаджи И.П. //Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1995, т.124, №4, с.84.

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ,  
КАЛЬЦИЙ-МАГНИЯ И БАРИЯ С РАСТВОРИМЫМИ СОЛЯМИ  
МЕТАЛЛОВ

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ (CSH)  
С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА МЕДИ

Г. О. ГРИГОРЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, А. Г. БАГИНОВА и А. Б. МУРАДЯН

Институт общей и неорганической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 III 1997

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, концентрации раствора хлорида меди, молярного соотношения исходных компонентов  $\text{CuCl}_2/\text{CSH}$  на процесс взаимодействия CSH с водным раствором  $\text{CuCl}_2$  и на состав полученного продукта. Установлены оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие 100% переход  $\text{CuO}$  из раствора в осадок и 97% —  $\text{CaO}$  в раствор.

Подтверждено получение  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Определена теплота образования  $\text{CuSiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Рис. 3, табл. 4, библиографических ссылок 21.

Синтез гидросиликатов обычно осуществляется взаимодействием щелочно-кремнеземистых растворов с водными растворами солей металлов [1-3]. Недостатками метода являются потери щелочи, которая в процессе синтеза превращается в соль, а также трудность отделения твердой фазы от жидкой. Поэтому нецелесообразно использовать этот метод при комплексной

переработке щелочных алюмосиликатов, т.к. в этом случае требуется регенерировать щелочь для возврата ее в цикл.

Нами предложен метод синтеза гидросиликатов многозарядных катионов путем взаимодействия гидросиликатов кальция, кальций-магния и бария с растворимыми солями металлов. Предложенный метод исключает потери гидроксидов натрия и калия [8] и позволяет получать гидросиликаты многозарядных катионов, представляющие интерес в производстве наполнителей для композиционных материалов на основе пластмасс и резины [9,19].

Установлено, что смешанные гидросиликаты, содержащие в своем составе оксиды кальция и меди, являются эффективными наполнителями для полиэфирных связующих, увеличивающих степень отверждения последних, а также жесткость, теплостойкость и термоокислительную стабильность материалов. Кроме того, смешанные метасиликаты ускоряют процесс отверждения полиэфирных смол в такой степени, что становится возможным использовать их в рецептурах взамен нефтената кобальта, являющегося в настоящее время традиционным ускорителем отверждения [9].

Показано, что применение гидрометасиликата меди в производстве изделий телевизионной техники позволяет улучшить ряд показателей, а именно: повысить влагостойкость и стабильность, улучшить диэлектрические характеристики, расширить номенклатуру изделий, поставляемых на экспорт в страны с влажным климатом [10].

Предложенный способ получения силикатов металлов с многозарядными катионами может быть использован при очистке производственных сточных вод, а также при синтезе люминофорных составов на базе гидрометасиликата кальция, бария и стронция при внесении активаторов и добавок в их состав. В данной работе приводятся результаты исследований, полученных при взаимодействии хорошо диссоциированных растворов солей с CSH на примере раствора  $\text{CuCl}_2$ .

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В исследованиях был использован CSH, содержащий (масс.%):  $\text{CaO}$  — 39,2;  $\text{SiO}_2$  — 39,59;  $\text{CO}_2$  — 6,0; ппп — 17,4.

ДТА, проведенный на дериватографе "Q-1500 Д" фирмы MOM, показал, что при нагревании CSH теряет воду в три стадии. Из общего количества воды 7,65% адсорбированной влаги теряется до 300°, 5,35% воды, находящейся между слоями CSH — до 700°, 4,4% конституционной воды при более высоких температурах (до 900°).

На основе рентгенографического анализа образцов CSH, выдержанных при температурах 500, 600, 700 и 900°, установлено, что удаление воды из гидросиликата при нагреве до 700° не приводит к резкому изменению рентгенограммы силиката. На рентгенограмме сохраняется характерная для CSH линия с  $d/n=3,02 \text{ \AA}$ , однако ее интенсивность уменьшается, линии с  $d/n=3,82; 2,27; 2,02 \text{ \AA}$  исчезают, кроме того, появляется ряд новых линий с межплоскостными расстояниями  $d/n=4,81; 2,61; 1,78$  и  $1,67 \text{ \AA}$ . С целью установления химической активности CSH изучалось взаимодействие выдержанного при 100, 250, 500, 600 и 900° гидросиликата кальция с водным раствором хлорида железа (III) с концентрацией 80 г/л, при температуре 50°, в течение 1 ч и соотношении  $\text{CaSiO}_3/\text{FeCl}_3=0,9$ . Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость степени перехода CaO в раствор и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из раствора в осадок от температуры сушки CSH

Температура сушки и обжига, °С	Содержание воды в CSH после сушки и обжига, масс.%	Степень перехода, масс.%	
		CaO из CSH в р-ор	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из р-ра в осадок
100	10,38	100,0	100
250	4,45	83,8	100
500	0,90	77,3	100
600	0,00	81,1	100
900	0,00	0,0	100

Как следует из таблицы, даже после практически полного удаления воды (600°) силикат кальция не теряет реакционную способность. Из раствора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полностью переходит в осадок, однако переход CaO из осадка в раствор снижается до 81,1%. Замедление скорости перехода CaO в раствор объясняется уплотнением структуры силиката при сушке и обжиге. Силикат

теряет реакционную способность в процессе обжига при 900°, когда происходит модификационный переход — разрушение кристаллической структуры и образование волластонита. Исходя из изложенного в опытах был использован CSH, выдержанный при температурах 100-200°. Для определения произведения активности  $\alpha\text{Ca}^{2+} \cdot \alpha\text{SiO}_3^{2-}$ , в реакторе перемешивалась приготовленная из дистиллированной воды и CSH пульпа с масс. отношением Ж:Т=100:1. Через определенные промежутки времени в фильтрате определялось содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  и рН раствора. Ион кальция определялся комплексометрическим, а ион  $\text{SiO}_3^{2-}$  — колориметрическим методами [11, 13]. Результаты опытов приведены в табл.2.

Таблица 2

Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  и рН фильтрата

Продолжительность, ч	рН	$[\text{Ca}^{2+}]$ мг-ион/л·10 <sup>-4</sup>	$[\text{SiO}_3^{2-}]$ мг-ион/л·10 <sup>-4</sup>	$\text{Пр} = \alpha\text{Ca}^{2+} \cdot \alpha\text{SiO}_3^{2-} \cdot 10^{-7}$
0,08	9,80	3,00	5,40	1,62
0,30	10,00	4,00	4,80	1,72
1,00	10,10	4,50	5,10	2,29
72,00	10,25	6,50	6,00	3,90
144,00	10,65	7,12	7,20	5,12

Как следует из данных, приведенных в таблице, с увеличением продолжительности перемещения происходит постепенное насыщение раствора и произведение активности увеличивается с  $1,62 \cdot 10^{-7}$  до  $5,12 \cdot 10^{-7}$  за 144 ч.

В табл.3 приведены значения рН фильтрата и осадка (Ж:Т=10:1) гидросиликата, полученного при взаимодействии CSH с раствором  $\text{CuCl}_2$  (концентрация 50 г/л, рН=5,65) при температуре 50°, продолжительности перемешивания 30 мин и соотношении CSH/ $\text{CuCl}_2$  от 1 до 0,1.

Как следует из значений рН табл.3, при соотношении CSH/ $\text{CuCl}_2 = 1,0 \div 0,1$  среда в реакционной зоне щелочная.

Так как процесс взаимодействия CSH с растворами многозарядных катионов происходит в основном в щелочной среде, не исключено, что в определенных условиях скорость осаждения гидроксида может опережать скорость образования гидросиликата. Поэтому для выявления механизма взаимодействия

гидросиликатов катионов второй группы с хлоридами многозарядных металлов необходимо провести исследования с водными растворами солей как диссоциированных полностью, так и частично, например, с  $PbCl_2$  [12].

Таблица 3

Значения рН фильтрата и осадка

Соотношение $CSH/CuCl_2$	рН фильтрата	рН осадка при Ж:Т=10:1
1,0	7,40	7,70
0,8	7,70	8,30
0,6	8,20	8,80
0,4	8,75	9,25
0,2	9,40	9,70
0,1	9,75	9,90
CSH	11,45	11,30

Опыты проводились в реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой и обратным холодильником, а при работе с растворами  $MnCl_2$  и  $CdCl_2$  — в автоклаве емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой и электроподогревом. Во избежание прилипания реакционной смеси к стенкам реактора в реактор сначала подавалась пульпа гидросиликата кальция при Ж:Т=4:1, и после подогрева пульпы до требуемой температуры, постепенно подавался подогретый раствор солей. Опыты проводились при температурах 25-180°, различных соотношениях CSH и соли с продолжительностью от одной до 180 мин. Концентрация соли менялась от 2,5 до 150 г/л. Для составления материального баланса опыта после реакции полученная пульпа фильтровалась и промывалась на воронке Бюхнера. Проводился химический анализ фильтрата, промывных вод, а также осадка до и после промывки. В исследованиях были использованы соли марки "ч.д.а.". Содержание окислов катионов определялось комплексометрическим методом [13,14].

С целью установления зависимости степени перехода  $CuO$  из раствора в осадок и  $CaO$  из гидрометасиликата в раствор от продолжительности и температуры опыта исследования проводились при температурах 20, 40 60° и продолжительности от 1 до 180 мин. Концентрация раствора  $CuCl_2$  составляла 50 г/л, соотношение  $CuCl_2/CSH=1,1$ . Скорость процесса контролировалась изменением концентрации  $CuO$  и  $CaO$  в растворе

(рис.1,2). Как следует из полученных результатов, при температурах 40 и 80° CuO практически полностью переходит из раствора в осадок в течение 5 мин, а при температуре 20° и продолжительности опыта 180 мин такой результат не достигается (рис.1).

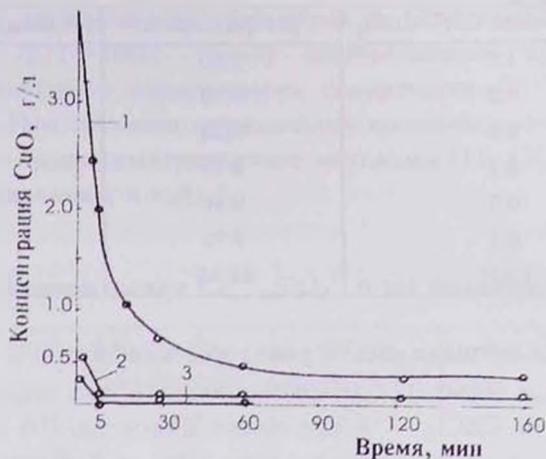


Рис. 1. Зависимость содержания CuO в фильтрате от температуры и продолжительности опыта: 1 — 20°; 2 — 40°; 3 — 80°.

Расчетная степень перехода CuO в осадок при 20, 40 и 80° соответственно составляла 92,6; 99,4 и 99,56 масс.%. Переход CaO из осадка в раствор отстает от степени перехода CuO в осадок и через 120 мин содержание CuO в продукте составило 78,4; 84,0 и 92,0 масс.%, а концентрация CaO в фильтрате — 16,07; 17,0 и 17,1 г/л (рис.2).

Отставание скорости перехода CaO в раствор объясняется адсорбцией образующегося оксида кальция синтезированным силикатом.

С целью исключения влияния скорости взаимодействия CSH с хлоридом меди на процесс перехода оксида кальция из осадка в раствор проводились опыты при избытке CSH, т.е. подавалось всего 12% хлорида меди от расчетного количества. В этом случае через минуту CuO полностью переходит в осадок, а переход CaO составляет 87%. 100% переход CaO достигается за 10 мин (рис.3).

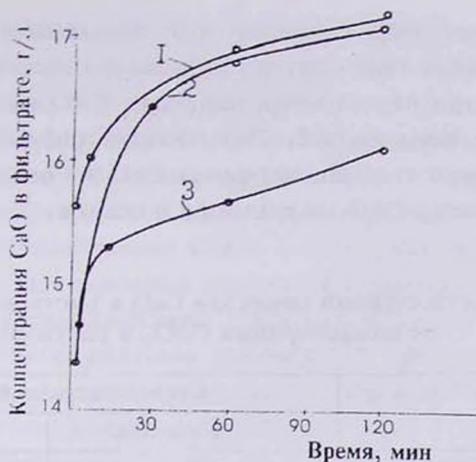


Рис.2. Зависимость содержания CaO в фильтрате от продолжительности опыта и температуры: 1 — 80°; 2 — 40°; 3 — 20°.

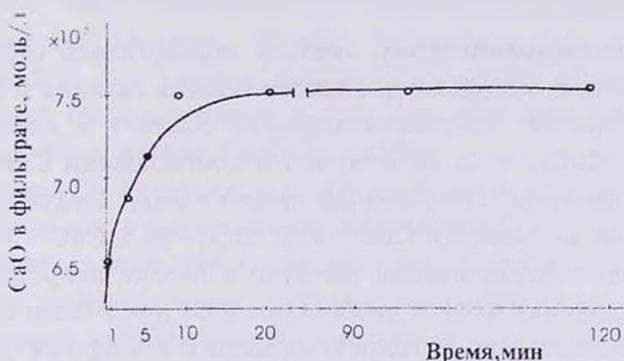


Рис. 3. Зависимость концентрации CaO в фильтрате от продолжительности опыта.

Концентрация раствора  $\text{CuCl}_2$  в опытах менялась от 20 до 300 г/л, а соотношение  $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3$  в исходной смеси — от 1,0 до 1,4. Установлено, что при соотношениях  $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3 = 1,0; 1,1; 1,2$  и 1,4 (от стех.) содержание  $\text{CuO}$  в осадке соответственно составляло 41,0; 42,6; 46,0 и 50,7 масс.%, а  $\text{CaO}$  — 7,08 1,0. При этом степень перехода  $\text{CuO}$  в осадок составляла 98,3 — 94,5 масс.%, а  $\text{CaO}$  из осадка в раствор 70,0; 75; 85; 92 и 96. Соотношение  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  в продукте увеличивалось от 1,11 до 1,43, а количество  $\text{CaO}$  — от 1 до 7%. Результаты влияния концентрации  $\text{CuCl}_2$  в растворе на процесс представлены в табл.4.

Из данных табл.4 видно, что повышение концентрации  $\text{CuCl}_2$  в растворе приводит к снижению степени перехода  $\text{CaO}$  в раствор, тогда как степень перехода  $\text{CuO}$  из раствора в осадок остается неизменной. Полученные результаты подтверждают отставание степени перехода  $\text{CaO}$  из осадка в раствор от степени перехода  $\text{CuO}$  из раствора в осадок.

Таблица 4

Зависимость степени перехода  $\text{CaO}$  в раствор и  $\text{CuO}$  в осадок от концентрации  $\text{CuCl}_2$  в растворе

Концентрация $\text{CuCl}_2$ , г/л	Степень перехода, масс.%	
	$\text{CaO}$ в раствор	$\text{CuO}$ в осадок
20	93,7	100
50	92,0	100
100	91,0	100
300	78,7	100

Рентгенографическому анализу подвергались образцы, полученные при воздействии гидросиликатов кальция и  $\text{CuCl}_2$  при температуре  $80^\circ$ , продолжительности опыта 1 ч, концентрации раствора  $\text{CuCl}_2$  — 2; 20 и 50 г/л и соотношении  $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3$  по стехиометрии. Полученный продукт имел следующий химический состав (масс.%):  $\text{CuO}$  — 41,8;  $\text{SiO}_2$  — 29,5;  $\text{CaO}$  — 5,6.

С целью установления наличия в осадке непрореагировавшего гидроксида меди и свободного  $\text{SiO}_2$  нами были синтезированы кристаллический гидроксид меди и аморфный  $\text{SiO}_2$  [15], а также смесь кристаллической гидроокиси меди и аморфного  $\text{SiO}_2$ . Условия смешивания  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  аналогичны условиям синтеза  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Идентификация образцов показала, что получена хорошо закристаллизованная гидроокись меди со значениями межплоскостных расстояний  $d/n = 5,21; 3,69; 2,61; 2,24$  и  $1,70 \text{ \AA}$ , соответствующие наиболее интенсивным линиям  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [16]. Рентгенограмма смеси  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  подобна рентгенограмме чистой  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , однако имеются и другие линии с  $d/n = 10,28; 3,07$  и  $3,38 \text{ \AA}$ . Сопоставление рентгенограмм образцов, полученных при различных концентрациях  $\text{CuCl}_2$  в растворе, с данными, приведенными в работе [25], показывают идентичность интенсивных линий с линиями, характерными для  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

( $d/n = 5,4; 2,73; 2,25$  и  $1,81 \text{ \AA}$ ). При этом продукт, полученный при концентрации раствора  $\text{CuCl}_2$   $20 \text{ г/л}$ , имел более выраженную кристаллическую структуру. Представляют интерес линии с  $d/n = 10,65\text{--}11,05 \text{ \AA}$ , которые обнаружены на рентгенограммах образца смеси  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и аморфного  $\text{SiO}_2$ . Следует обратить внимание на тот факт, что линии более интенсивны на рентгенограмме при концентрации  $\text{CuCl}_2$  в исходном растворе  $2 \text{ г/л}$ , т.е. когда скорость гидролиза велика, что приводит к увеличению скорости взаимодействия раствора  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{CSH}$  и тем самым создает благоприятные условия для образования  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Продукту взаимодействия последних мы и приписываем наличие интенсивных линий с  $d/n = 10,65; 11,05 \text{ \AA}$ .

На рентгенограмме образца, полученного при взаимодействии  $\text{CuCl}_2$  в течение минуты имеются те же интенсивные линии, что и на рентгенограмме образца, полученного при продолжительности опыта  $1 \text{ ч}$  ( $d/n = 5,37; 2,73; 2,24 \text{ \AA}$ ), т.е. гидросиликат меди образуется при взаимодействии раствора с гидросиликатом кальция. Нужно отметить, что линии с  $d/n = 10,65; 3,38 \text{ \AA}$  в данном случае отсутствуют. Это еще раз подтверждает предположение о том, что они характерны для продукта взаимодействия  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Увеличение концентрации  $\text{CuCl}_2$  от  $2$  до  $20$  и  $50 \text{ г/л}$  приводит к образованию несвязанного  $\text{SiO}_2$  ( $d/n = 5,01; 3,00; 4,41 \text{ \AA}$ ). Это объясняется тем, что с увеличением концентрации  $\text{CuCl}_2$  появляются диффузионные факторы, лимитирующие процесс синтеза, и роль конкурирующего процесса нейтрализации увеличивается, что приводит к образованию несвязанного  $\text{SiO}_2$ .

Известно [15], что гидросиликат меди в водных растворах взаимодействует с этилендиамином (Eu) с образованием  $[\text{CuEu}_2]\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  комплекса, который легко гидролизуеться в спиртовых растворах. Аналогичный результат был получен при взаимодействии синтезированного нами гидросиликата меди с этилендиамином.

Рентгенографический анализ продукта гидролиза полученного комплекса подтвердил образование  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16].

**Термогравиметрические** исследования образцов проводились при скорости нагрева образцов  $10 \text{ град/мин}$ . На кривой ДТА  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  имеется эндозффект  $165^\circ$ , соответствующий температуре разложения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с потерей  $15\%$  веса. Добавка

аморфного  $\text{SiO}_2$  смещает эндоэффект к  $200^\circ$ , а потеря веса составляет 17%. Для гидросиликата меди характерны три эндотермических эффекта в интервале температур:  $60-200^\circ$ ;  $250-380^\circ$  (острый максимум при  $320^\circ$ );  $450-500^\circ$  (острый максимум при  $480^\circ$ ) и экзотермический эффект при  $880-920^\circ$  (максимум при  $905^\circ$ ). Потеря веса образца в интервале первого эндоэффекта составляла (масс.%) 3,91, второго — 9,35, а третьего — 30. Первый эндоэффект соответствует удалению кристаллизационной воды, второй — разложению  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на перекись меди  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (коричневого цвета). Потеря веса составляет 14%, что соответствует удалению из  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  одной молекулы воды и кислорода. Третий эндоэффект соответствует разложению перекиси меди на оксид меди (черного цвета).

ИК спектроскопическому исследованию подвергались смесь  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , синтезированный при температуре  $80^\circ$ , продолжительности опыта 1 ч, концентрации раствора  $\text{CuCl}_2$  20 г/л.

ИК спектр смеси  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  представляет собой наложение спектров  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ , т.к. здесь имеются полосы  $1000,85$  и  $474 \text{ см}^{-1}$ , характерные для аморфного  $\text{SiO}_2$  [17], и полоса  $960 \text{ см}^{-1}$  ротационного колебания  $\text{OH}^-$ , соответствующая спектру  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [18]. Имеется также полоса  $424 \text{ см}^{-1}$ , полученная в результате взаимодействия  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  с характерной линией на рентгенограмме с  $d/n = 10,28 \text{ \AA}$ . ИК спектр образца  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет более сложный характер. Полосы  $960$  и  $698 \text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , отсутствуют, что касается полос  $\text{SiO}_2$ , они несколько смещены, что может быть обусловлено колебанием кольцевых групп  $\text{SiO}_2$  в силикате меди. В основном спектр аналогичен спектру плохо закристаллизованного гидросиликата меди [18]. Таким образом, результаты химического, рентгенографического, ИК спектроскопического и дифференциально-термического анализов подтверждают образование  $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для синтеза гидросиликата меди предлагаются следующие оптимальные условия: температура —  $80^\circ$ , концентрация раствора  $\text{CuCl}_2$  — 50 г/л, продолжительность опыта 90 мин, соотношение  $\text{CuCl}_2/\text{CSH} = 1,1$ .

Оптические исследования гидросиликата меди. Полученный продукт мелкозернистый с размером зерен от 1 до 5 м,

часто дающий гелеобразное скопление размером 30-70  $\mu$  со светло-зеленым оттенком, характерным для аморфного состояния. Редко встречаются золотистые кристаллы метасиликата кальция. В скрещенных николях поглощения нет. Коэффициент преломления  $N_{cp}$  1,71.

Измерение теплот образования гидросиликата меди. Синтезированный гидросиликат меди имел химический состав (масс.%): CaO — 43,69; SiO<sub>2</sub> — 33,11; nnn — 23,2 и соответствовал предполагаемой химической формуле CuSiO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O. Дебаеграмма образца до и после его промывки спиртом имела характерные для CuSiO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O линии с d/n=2,54; 2,32; 3,06; 5,41; 7,52 и 3,52 Å.

Теплота образования определялась по методике, описанной нами ранее [20]. Определение теплот растворения CuSiO<sub>3</sub>·1,5 H<sub>2</sub>O в 3,69% водном растворе HCl при разбавлении 1:55 проводилось в калориметре с изотермической оболочкой при 25°. Она оказалась равной 239,9 кДж/моль. Конструкция калориметра разработана и описана в работе [21].

На основе полученных и справочных данных вычислена стандартная теплота образования гидросиликата меди, равная 1423 кДж/моль.

**ԲԱԶՄԱԼԻՅՔ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏՅՑՈՒՄԸ 2-ՐԴ ԽՄԵՐ ԿԱՏԻՈՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԸ**

**I. ԿԱԼՅՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ /CSH/ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ CuCl<sub>2</sub> ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ - CuSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O ՍՏՅՑՈՒՄԸ**

**Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,**

**Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ և Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԳՅԱՆ**

*Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, տեղորոշյան, լուծույթի խտության, ինչպես նաև ելանյութային խառնուրդում CuCl<sub>2</sub>/CSH հարաբերության ազդեցությունը պրոցեսի ընթացքի և ստացված վերջանյութի բաղադրության վրա:*

*Վերջանյութի քիմիական, ջերմային, ռենտգենոգրաֆիկ, ինչպես նաև ԻԿ-սպեկտրոմետրիկ ուսումնասիրություններով հաստատվել է CuSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O ստացումը:*

*Առաջարկված են CuSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O ստացման օպտիմալ պայմանները:*

*Որոշված է CuSiO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O առաջացման ջերմությունը (-1423 կգ/մոլ), օգտագործելով նրա լուծման ջերմությունը (-239 կգ/մոլ), իսկ վերջինս որոշված է կոլորիմետրիկ եղանակով:*

**SYNTHESIS OF MULTICHARGE CATIONS' HYDROSILICATES BY  
THE REACTION OF Ca, Mg, Ca-Mg AND Ba-HYDROSILICATES WITH  
SOLUBLE SALTS**

**I. THE REACTION OF CALCIUM HYDROSILICATE (CSH) WITH  
WATER SOLUTION OF  $\text{CuCl}_2$**

**G. H. GRIGORIAN, G. A. HARUTUNIAN, L. G. BAGUINOVA and A. B. MURADIAN**

The influence of the reaction temperature, the process duration, concentration of  $\text{CuCl}_2$  in the solution, molar ratio of the initial compounds on the course of the reaction of CSH with water solution of  $\text{CuCl}_2$  as well as on the composition of the resultant product has been studied.

The optimal parameters of the reaction, corresponding to the 100% transition of  $\text{CuO}$  to the solution, have been determined.

By chemical, X-ray, UR-spectroscopy and DTA analysis, formation, of  $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  as a finished product was established.

The heat of  $\text{CuSiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  formation (-1423 kJ/mole) determined from the value of its heat of solubility (-239 kJ/mole), which was found by calorimetric method.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Vail J.G.* // Soluble Silicates, 1952, v.1, №1, p.130.
- [2] *Айлер Р.* Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т.1, 416 с.
- [3] *Wigman J., Horte С.Н.* // Silicat Technik, 1960, №8, s.380.
- [4] *Манвелян М.Г., Айрапетян А.А., Галстян В.Д.* // Изв. АН Арм.ССР (хим. науки), 1961, т.14, №1, с.15.
- [5] *Мартirosян Г.Г., Григорян Г.О.* // ЖГДХ, 1967, т.40, №1, с.36.
- [6] *Григорян Г.О., Мартirosян Г.Г., Григорян О.В.* // Арм. хим. ж., 1971, т.26, №3, с.277.
- [7] *Григорян Г.О., Манвелян М.Г., Киракосян Р.В., Мартirosян Г.Г.* А. с. 281438 (1970), СССР // Бюлл. изобр., 1970, №29.
- [8] *Григорян Г.О., Мелик-Исраелян Е.С.* А. с. 253787 (1975), СССР // Бюлл. изобр., 1969, №31.
- [9] *Ирген Л.А., Кузнецов Г.К., Манвелян М.Г., Григорян Г.О.* А. с. 489769 (1975), СССР // Бюлл. изобр., 1975, №40.
- [10] *Ирген Л.А., Кузнецов Г.К., Чайкин М.М., Дробнев Ю.П., Югикаускенс А.П., Григорян Г.О.* А. с. 755822 (1980), СССР // Бюлл. изобр., 1980, №31.
- [11] *Егорова Е.М.* Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М., Изд. АН СССР, 1959, с.51.
- [12] *Альберт А., Сержений Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., Химия, 1964, 180 с.
- [13] *Конкин В.Д., Жихарева В.М.* Комплексометрический анализ. Киев, Техника, 1964, с.125.

- [14] *Шварценбах Г., Пришл Р.* Комплексометрия (сб. переводов) М., ГНТИ, хим. литер., 1958, с.92.
- [15] Руководство по препаративной неорганической химии (под ред. Георга Брауэра) М., ИЛ, 1956, с.469, 752.
- [16] ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-Ray diffraction data Philadelphia: ASTM, 1967.
- [17] *Iwanova-Prichidko N.E.* // Silicat Technik, 1960, №8, s.388.
- [18] Horst Moenke Mineralspektren. Deutsche Akademie Wissensch. Verlag, Berlin, 1962.
- [19] *Рыскин Я.И., Стравицкая Г.Н.* Водородная связь и структура гидросиликатов. Л., Наука, 1972, 166 с.
- [20] *Абрамян Р.В., Григорян Г.О., Такгезян К.О.* // Изв. АН СССР (неорг. материалы), 1985, т.13, №3, с.481.
- [21] *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // ЖНХ, 1966, т.11, №4, с.699.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2:547.642:547.739.66:547.789.1

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОСПИРОБУТАНОЛИДОВ

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

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

Поступило 30 VIII 1995

Систематизированы и обобщены данные о методах синтеза спирогетероциклических соединений, в которых кольца бутанолида или бутенолида сочленены с различными гетероциклами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

- I. Введение
- II. Методы синтеза азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклоспиро-бутанолидов
- III. Методы синтеза спиролактонов

I. Введение

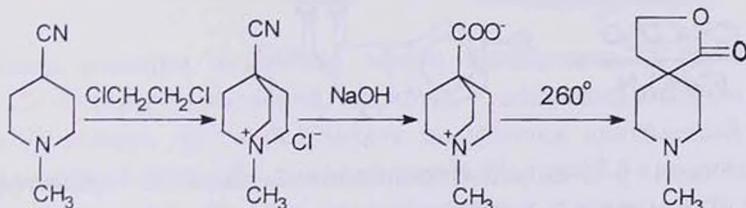
Бутанолиды и бутенолиды входят в структуру многих природных соединений, проявляющих ценные биологические свойства. В природе распространены также соединения, в которых бутанолидное кольцо спиросвязано с карбо- и гетероциклами. Некоторые растения, являющиеся источником таких соединений, применяются в народной медицине.

Из различных растений в последние годы выделены дитерпеноидные фуролактоны, структурной особенностью которых является полностью или октагидрированное нафталиновое

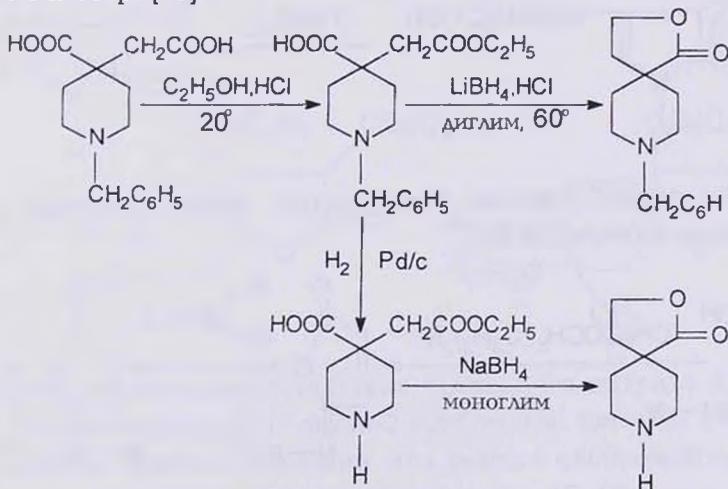
кольцо, спиросвязанное с фурансодержащим бутанолидным циклом [1-19]. Из различных видов растений выделены другие гетероциклические соединения, содержащие спиробутанолидный фрагмент [20-22]. Опубликованные к настоящему времени результаты многочисленных исследований, посвященных синтезу и биологическому изучению предельных и непредельных бутанолидов, обобщены в нескольких обзорах [23-27]. Настоящий обзор является первой попыткой систематизировать и обобщить работы по методам синтеза и изучению биологических свойств гетероциклоспиробутанолидов.

## II. Методы синтеза азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклоспиробутанолидов

Бутанолид, спиросвязанный с азотсодержащим гетероциклом, был синтезирован Гробом и Ренком по схеме [28,29]:

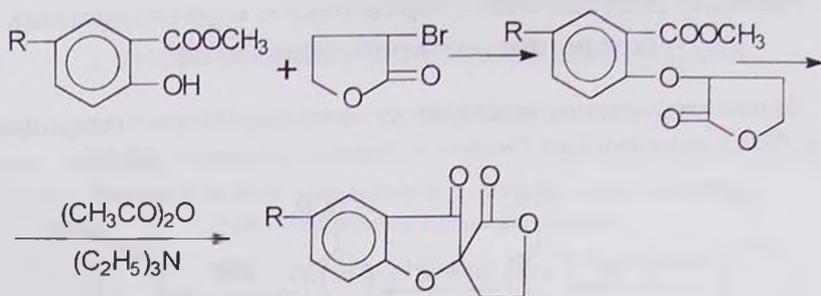


Метод синтеза этой же гетероциклической системы — 1-оксо-2-окса-8-азаспиро/4,5/декана, незамещенной у атома азота или замещенной бензильным радикалом, также был разработан Гробом и сотр. [30].

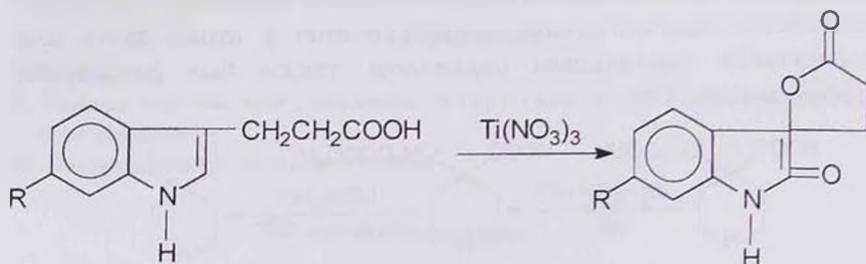


Метод синтеза 2-оксо-1-окса-8-азаспиро[4,5]декана основан на использовании 4-(2-карбомоилэтил)пиридина [31].

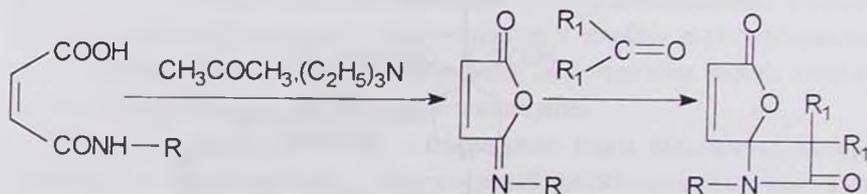
Разработаны методы синтеза бензофурана или изобензофурана, спиросвязанных с пиперидином, являющихся анальгетическими, трапквилизирующими, антидепрессивными и противосудорожными средствами [32-35]. Бензофуранспиробутанолиды, содержащие в ароматическом кольце различные заместители, синтезированы взаимодействием метилового эфира 5-замещенной 2-оксибензойной кислоты и 3-бромбутанолида с последующей циклизацией полученного 3-замещенного бутанолида в среде уксусный ангидрид-триэтиламин [36].



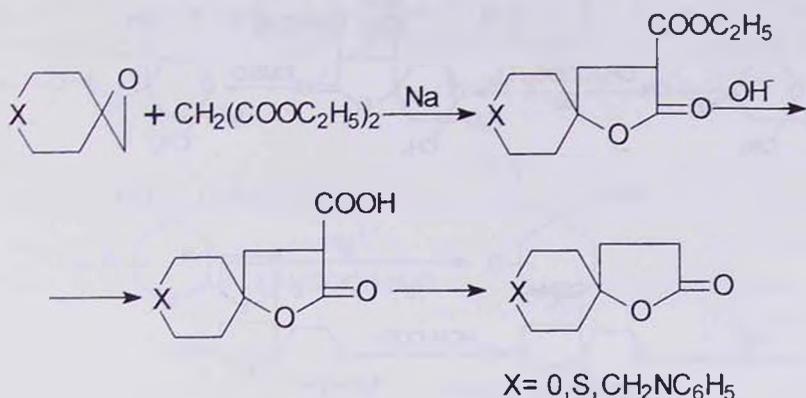
Окислением  $\beta$ -(3-индолил)пропионой кислоты тринитратом талия (III) получен 2-оксоиндолилспиробутанолид по схеме [37]:



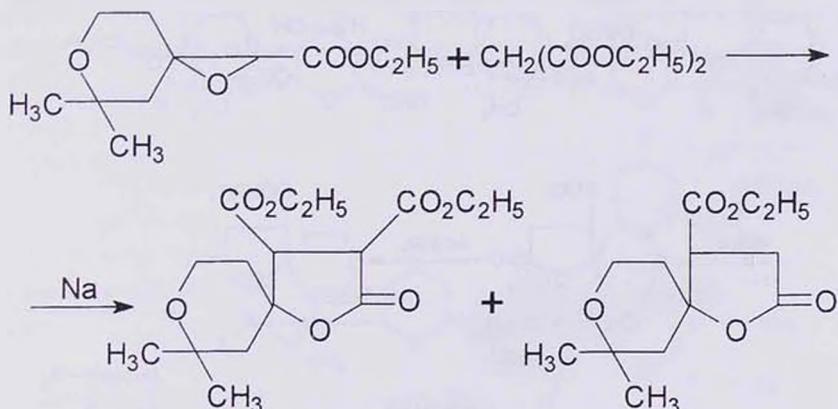
Известен способ синтеза бутанолидов, спиросвязанных с  $\beta$ -лактамным циклом [38,39].



Взаимодействие 1-окса-6-аза(окса,тиа)спиро/2,5/-октанов с натриймалоновым эфиром приводит к образованию азот-, серу- и кислородсодержащих гетероциклоспиробутанолидов, содержащих сложноэфирную группу. При кислотном гидролизе карбоксильная группа декарбоксилируется [40].

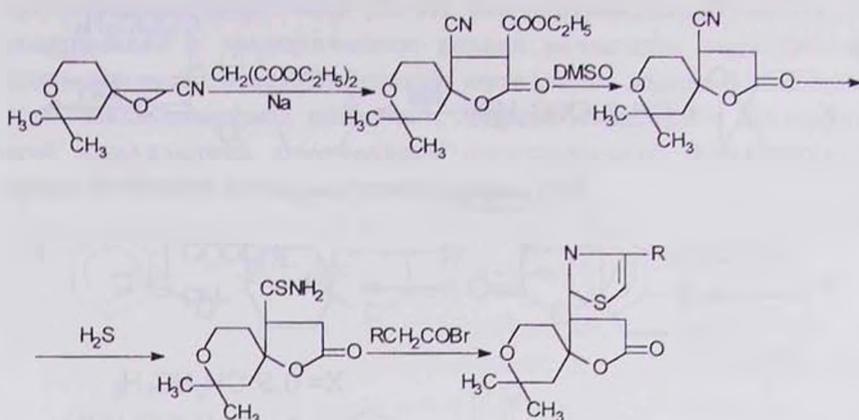


Изучена реакция этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/-октан-2-карбоновой кислоты с натриймалоновым эфиром. Показано, что в результате получается диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксоаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты, т.е. из двух альтернативных направлений реализуется разрыв оксиранового цикла по  $\alpha(C-O)$  связи [41].

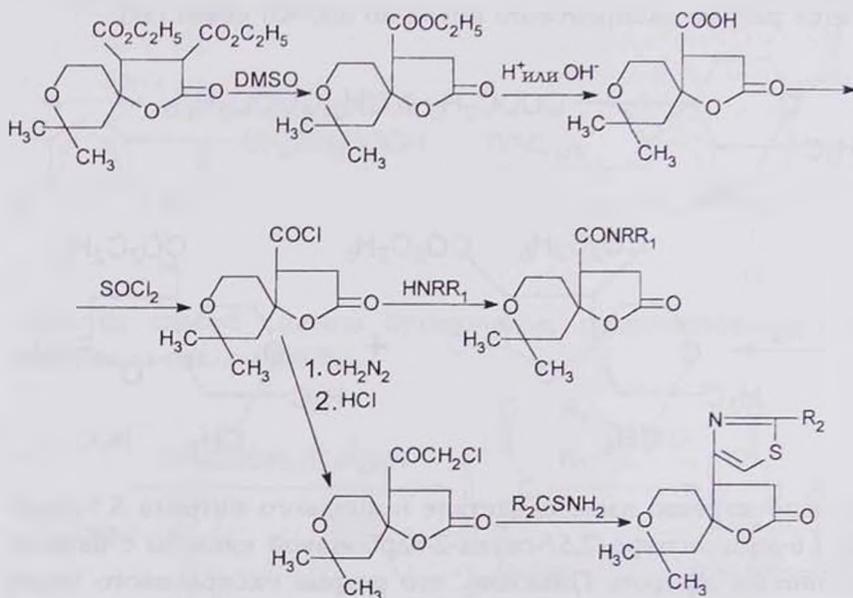


Недавно изучено взаимодействие глицидного нитрила 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/-октан-2-карбоновой кислоты с натриймалоновым эфиром. Показано, что разрыв оксиранового цикла в этом случае также происходит за счет  $\alpha(C-O)$  связи. В этой

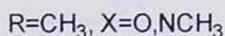
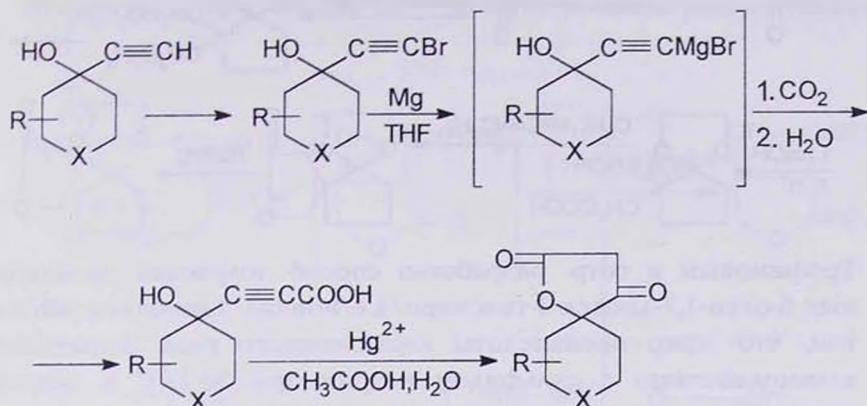
работе показано, что в среде DMSO происходит дээтоксикарбонилирование цианоэфира с образованием нитрила 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксоаспиرو[4,5]-декан-4-карбоновой кислоты. Присоединением сероводорода к нитрилу получен тиамид, который трансформирован в некоторые тиазолы [42].



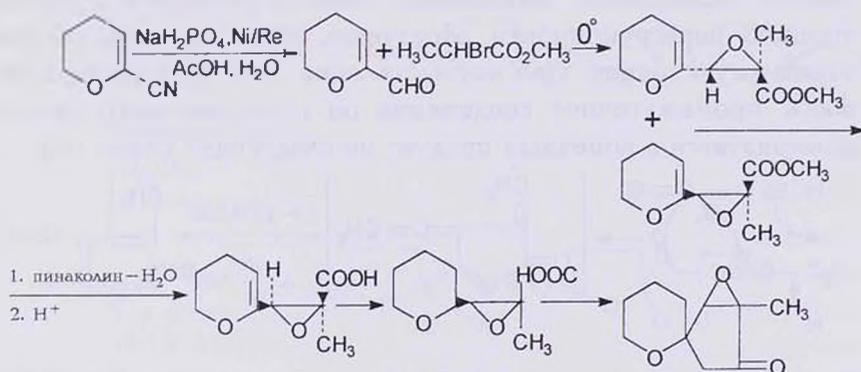
Ряду превращений подвергнут также диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксоаспиرو[4,5]-декан-3,4-дикарбоновой кислоты по схеме [43]:



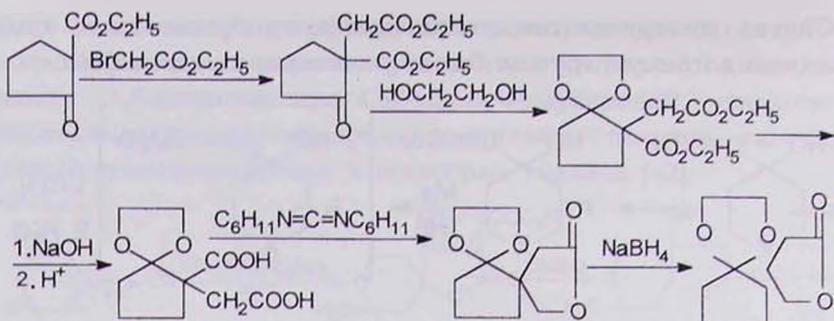
Синтез пиперидин(тетрагидропиран)спиробутанолидов, содержащих кетонную группу, был осуществлен по схеме [44]:



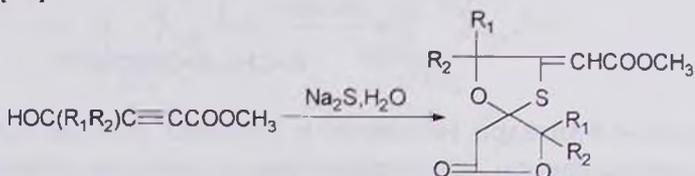
2-формил-5,6-дигидро (4H)пиран в условиях реакции Дарзана с метиловым эфиром -бромпропионовой кислоты образует два изомерных глицидных эфира. Гидролиз Z-изомера приводит к кислоте, которая циклизуется в 3,4-эпокси-3-метилдиоксаспиро/4,5/-декан-3-он. В таких условиях E-изомер не подвергается циклизации [45].



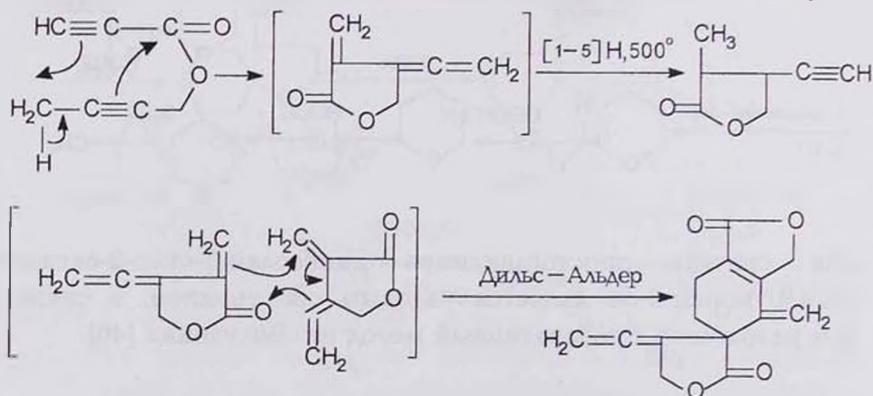
Для синтеза простагландинов диоксолан-3-оксо-2-аксаспиро/4,4/-нонан-6-он является узловым соединением, в связи с чем разработан препаративный метод его получения [46].



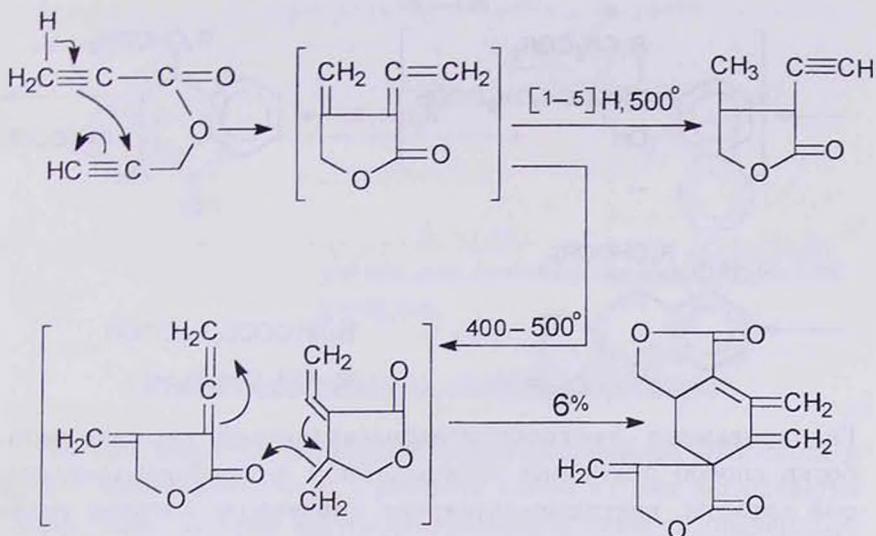
Трофимовым и сотр. разработан способ получения производных 8-оксо-1,7-диокса-4-тиаспиро[4,4]нонана, заключающийся в том, что эфир оксикислоты ацетиленового ряда подвергают взаимодействию с сульфидом натрия при 20-25°C в водной среде [47].



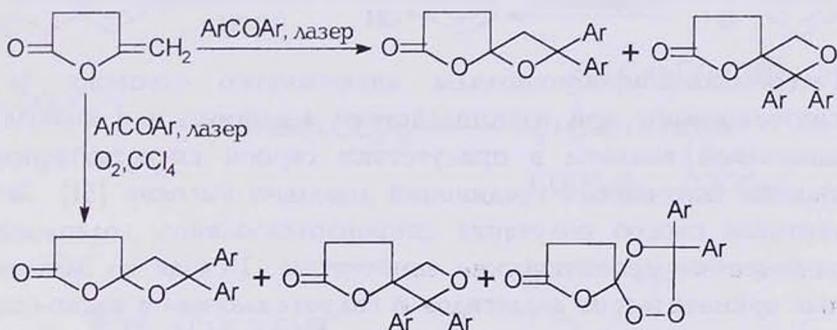
В последнее время на основе ненасыщенных эфиров ацетиленового ряда разработан метод синтеза гетероциклоспирубутанолитов, содержащих несколько ненасыщенных групп. При пиролизе 2-бутилинового эфира пропионовой кислоты при 500°C сначала происходит циклизация, затем в результате 1,5-сигма-тропной перегруппировки образуется бутенолит, содержащий этинильную группу. При осуществлении этой реакции при 400-500°C промежуточное соединение по пути диенового синтеза димеризуется в конечный продукт по следующей схеме [48]:



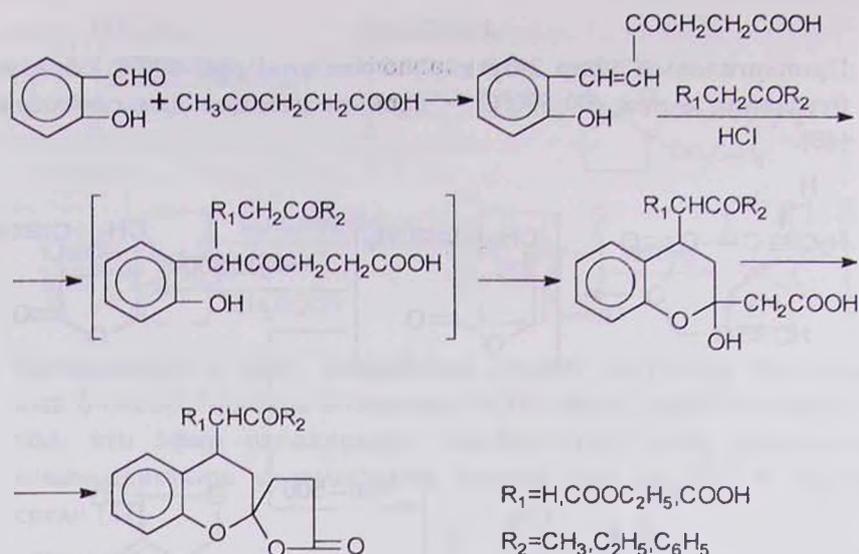
Пропаргиловый эфир 2-бутиновой кислоты при 500°C образует бутенолид, а при 400-500°C – продукт реакции Дильса-Альдера [48].



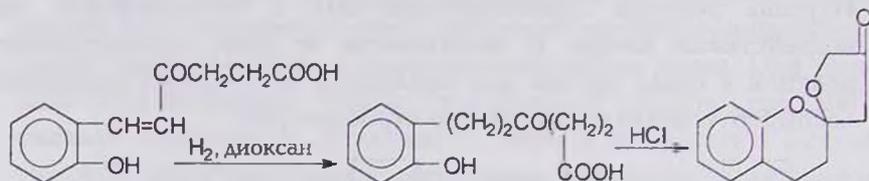
Изучена реакция 5-метиленбутанолида с бензофеноном под воздействием лазера. В зависимости от того, осуществляется реакция в среде аргона или кислорода, получают гетероциклоспиробутанолиды различного строения [49].



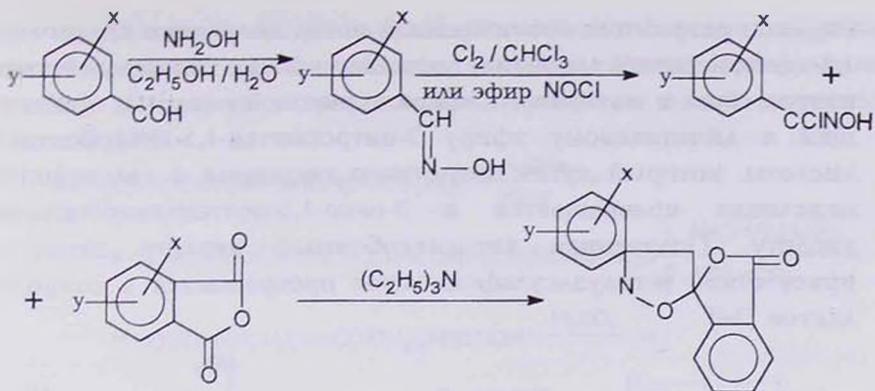
О-Оксибензилиденлевулиновая кислота, получающаяся при взаимодействии салициальдегида и левулиновой кислоты, в условиях реакции Михаэля конденсируется с кетонами с образованием замещенных левулиновых кислот, которые в условиях реакции претерпевают двойную внутримолекулярную циклизацию в 2,5-бутанолиды [50].



Гидрированием *o*-оксибензилиденлевулиновой кислоты разработан способ получения незамещенной *o*-оксибензиллевулиновой кислоты, внутримолекулярная циклизация которой приводит к спиро-(хроман-2,5'-бутанолиду) [50].



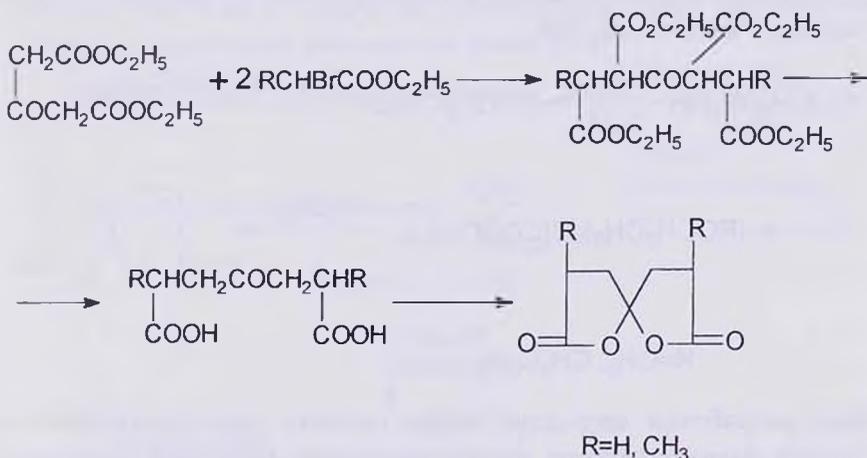
Гетероциклоспиробутанолиды аналогичного строения были синтезированы при взаимодействии 1-нафтола или фенола и щавелевой кислоты в присутствии серной кислоты, причем выходы полученных соединений довольно высокие [51]. Запатентован способ получения спироизоксазолинов, содержащих замещенные ароматические заместители. Исходя из замещенных ароматических альдегидов и гидроксилamina в водно-спиртовом растворе получены оксимы, хлорирование которых хлором в хлороформе или нитрозилхлоридом в эфире приводит к замещенным хлороксимам. Последние при взаимодействии с фталевым ангидридом образуют изоксазолинспиробутанолиды [52].



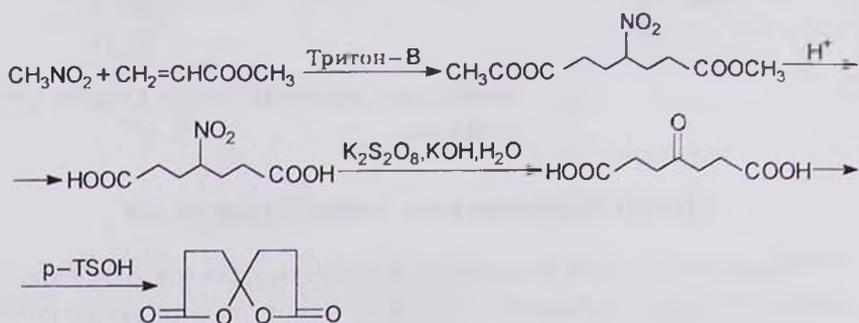
y = гал., алк., алкокси, гал-алк., OPh, Ph, CN  
 x = H, гал.

### III. Методы синтеза спиродилактонов

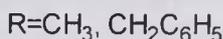
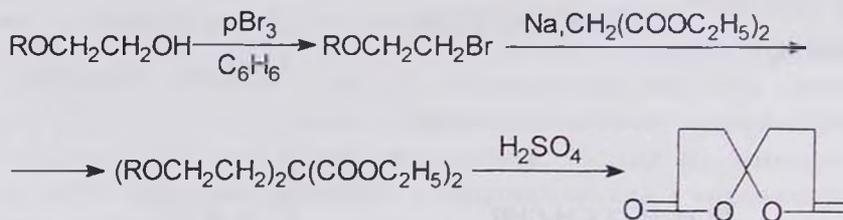
Первые попытки получения спиробутанолидов относятся к синтезу спиродилактонов. Сущность одной из них заключается в следующем: диэфир ацетондикарбоновой кислоты подвергают диалкилированию эфиром галогенкарбоновой кислоты. Путем кислотного гидролиза и декарбоксилирования синтезируют 1,5-дизамещенные или незамещенные дикарбоновые кислоты, которые при обработке хлористым ацетилем превращаются в 2,7-диоксо-1,6-диоксаспиро/4,4/нонаны по следующей схеме [53]:



Недавно разработан оригинальный метод получения 2,7-диоксо-1,6-диоксаспиро/4,4/нонана, основанный на взаимодействии нитрометана и метилового эфира акриловой кислоты, приводящий к диметилловому эфиру 3-нитропентан-1,5-дикарбоновой кислоты, который путем кислотного гидролиза и дальнейшего окисления превращается в 3-оксо-1,5-пептандикарбоновую кислоту. Полученная кетодикарбоновая кислота затем в присутствии *p*-толуолсульфокислоты превращается в спиро-дилактон [54].

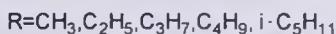
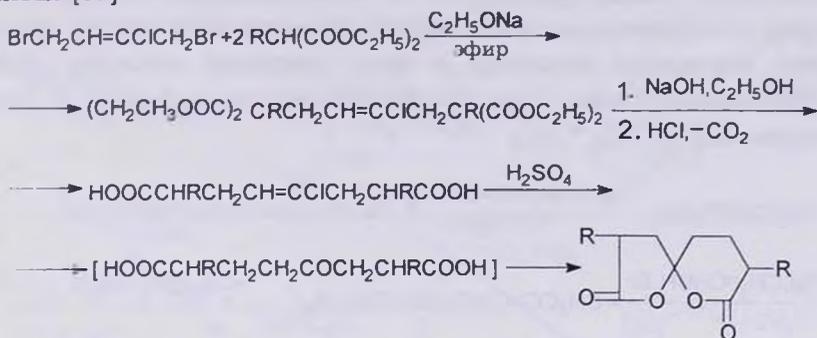


Другой важный метод, который дает возможность синтезировать спиро-дилактоны, основан на получении малоновых кислот различного строения и их дальнейших превращениях. Одним из первых эту схему осуществил Бенет, который дизфир малоновой кислоты дважды алкировал метил- $\beta$ -бромэтилэфиром или бензил- $\beta$ -бромэтилэфиром с дальнейшим нагреванием в течение 3 ч в среде серной кислоты и образованием 2,7-диоксо-1,6-диоксаспиро/4,4/нонана [55].

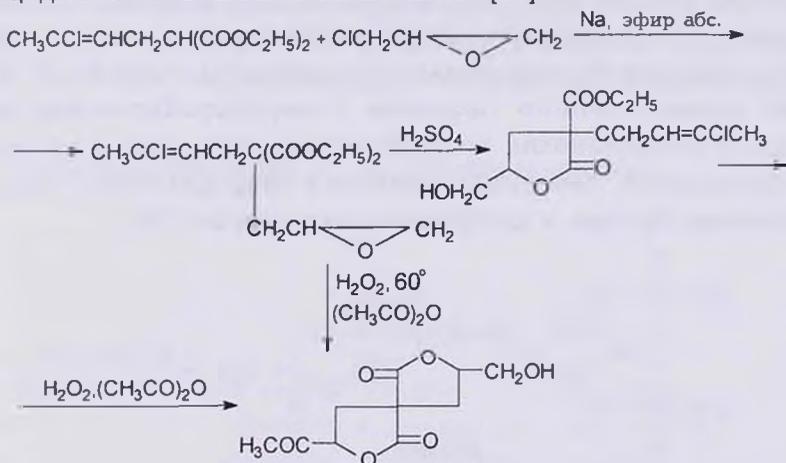


Был разработан еще один метод синтеза спиро-дилактонов на основе взаимодействия монозамещенных дизфиров малоновой кислоты и 1,4-дибром-2-хлорбутана [56].

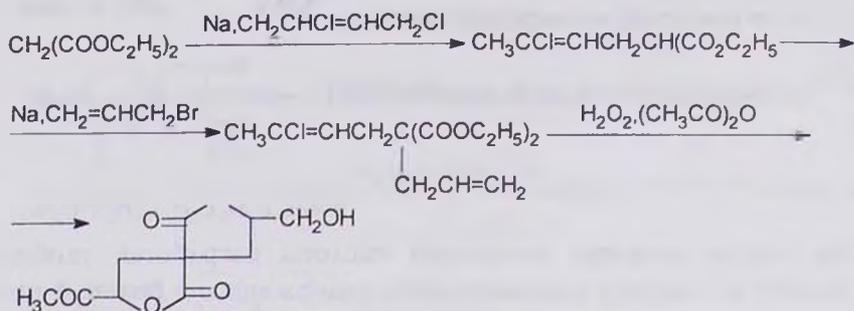
Доказано, что в условиях сернокислотного гидролиза ненасыщенные дикарбоновые кислоты превращаются в спиролактоны, в которых спиросоючленены бутиро- и валеролактонные циклы [57].



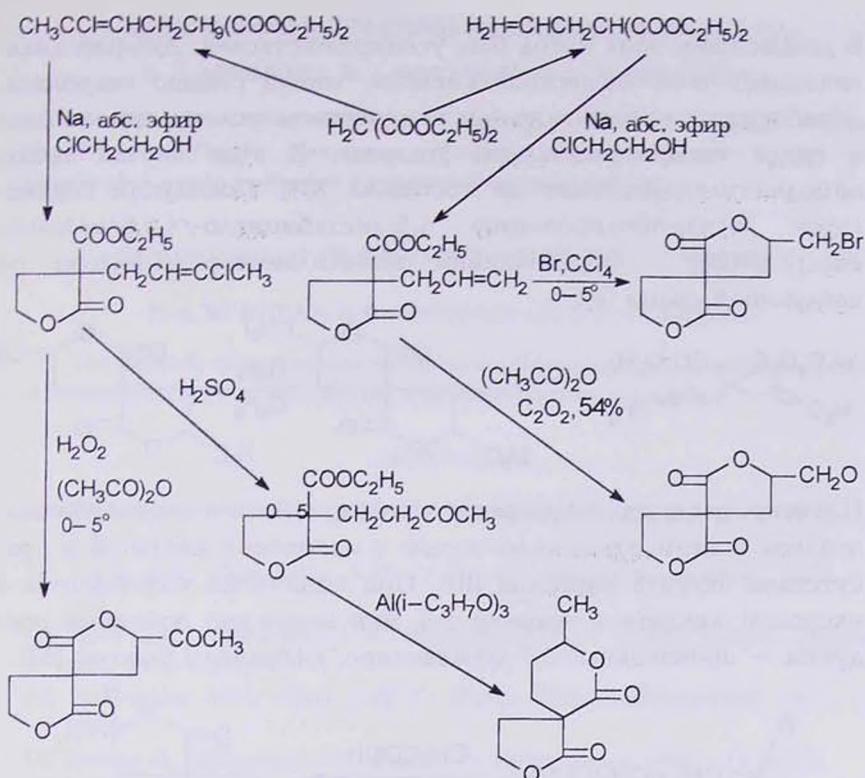
На основе диэфира малоновой кислоты разработан удобный способ по синтезу спиролактонов, содержащих в боковой цепи функциональные группы. При взаимодействии диэтилового эфира  $\gamma$ -хлоркротилмалоновой кислоты с эпихлоргидрином в присутствии натрия образуется диэтиловый эфир  $\gamma$ -хлоркротилглицидилмалоновой кислоты, кислотным гидролизом которого получен  $\alpha$ -карбэтокси- $\alpha$ -( $\gamma'$ -хлоркротил)- $\beta$ -окси- $\gamma$ -валеролактон. Окислением этого лактона перекисью водорода в среде уксусного ангидрида синтезирован 3-ацетил-8-гидроксиметил-1,6-диоксо-2,7-диоксаспиро/4,4/нонан, полученный также окислением перекисью водорода диэтилового эфира  $\gamma$ -хлоркротилглицидилмалоновой кислоты по схеме [58]:



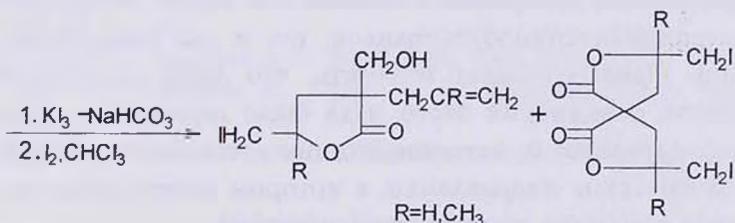
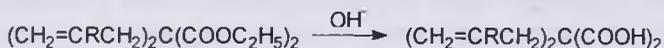
Описанный выше спиродилактон, содержащий ацетил- и гидроксиметильные группы, был синтезирован еще одним способом: диэфир малоновой кислоты последовательно алкилировался 1,3-дихлорбутеном и аллилбромидом. Полученный эфир  $\gamma$ -хлоркротилаллилмалоновой кислоты подвергался окислению перекисью водорода в среде уксусной кислоты. Выход полученного таким способом спиродилактона близок к количественному [59].



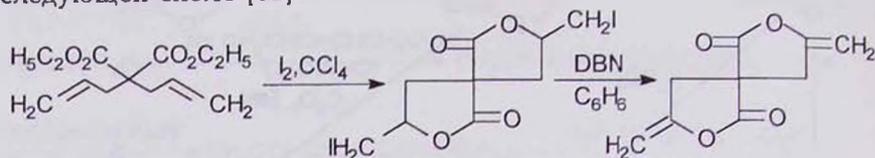
В этой же работе приведены результаты изучения реакции этиленхлоргидрина с аллил- и  $\gamma$ -хлоркротилмалоновым эфиром. Установлено, что оптимальными условиями реакции, в которых образуются  $\alpha$ -аллил- $\alpha$ -карбэтокси- и  $\alpha$ ( $\gamma$ -хлоркротил)- $\alpha$ -карбэтоксибутанолиды, являются соотношения реагентов 1:1 и растворитель — абсолютный эфир. Окислением перекисью водорода в уксусном ангидриде полученных аллил- и  $\gamma$ -хлоркротилбутанолидов синтезированы бутанолиды с оксиметиленовой и ацетильной группой, соответственно. Бромированием аллилзамещенного бутанолида в четыреххлористом углероде получен 3-бромзамещенный спиродилактон с хорошим выходом. В условиях сернокислотного гидролиза  $\gamma$ -хлоркротилбутанолид превращен в кетобутанолид, восстановлением кетогруппы в котором изопропилатом алюминия привело к спиродилактону спиросо-члененных бутиро- и валеролактонных циклов [59].



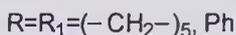
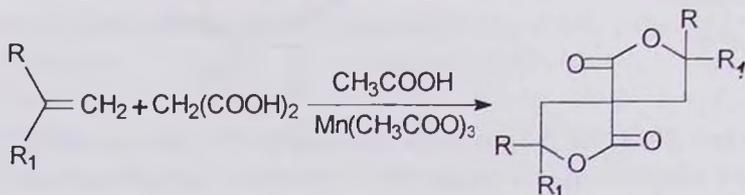
Изучена реакция 3-брометил-1,6-диоксо-2,7-диоксаспиро/4,4/нонана с широко применяемыми в медицине соединениями, такими как норсульфазол, этазол, новокаин, анестезин и некоторыми гетероциклическими аминами: имидазолом, индолом, аминоэфиром тетрагидропиранотиофена. В результате получены с высокими выходами их монозамещенные производные [60]. На основе сложного эфира диаллилмалоновой кислоты разработан метод получения спиролактонов, содержащих йодметильную группу [61].



В дальнейшем этот метод был усовершенствован. Диэфир диаллилзамещенной малоновой кислоты, минуя стадию гидролиза, обрабатывался эквимолярным количеством молекулярного йода в среде четыреххлористого углерода. В этом случае выход дийодметилспиродилактона составлял 75%. Последний подвергался дегидроiodированию 1,5-диазабигило-/4,3,0/нонан-5-еном (DBN) с образованием диметиленспиродилактона по следующей схеме [62]:



Изучена реакция 1,1-дифенилэтилена, 1,1-ди-*p*-метоксифенилэтилена и метилденциклогексана с малоновой кислотой в присутствии ацетата марганца (III). При кипячении компонентов в уксусной кислоте в течение 1-5 мин выделены основные продукты — производные 2,7-диоксапило-/4,4/нонан-1,6-диона [63].



В заключение можно сказать, что выделенные из растительного сырья и обладающие полезными свойствами гетероцикло-спиробутанолиды инициировали разработку многочисленных синтетических методов получения соединений этого ряда. Разработаны синтетические методы, которые дают возможность спиросочленять азот-, кислород- и серусодержащие гетероциклы различного строения во всех возможных положениях кольца бутанолида, причем известны как общие методы получения гетероцикло-спиробутанолидов, так и для конкретных соединений. Однако следует отметить, что лишь незначительное количество соединений этого ряда было подвергнуто биологическому изучению и, естественно, пока что четко не выявлено то биологическое направление, в котором гетероцикло-спиробутанолиды имели бы практическое значение.

## ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՍՊԻՐՈՐՈՒՄԻՏԱՆՈՒԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Ա. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Համակարգվել և ընդհանրացվել են այնպիսի սպիրոհետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզին վերոբերող տվյալները, որոնցում բուտանոլիդի կամ բուտենոլիդի օղակը համկցված է տարբեր հետերոցիկլերի հետ:

## SYNTHESES OF HETEROCYCLOSPIROBUTANOLIDES

R. A. KUROYAN, S. H. POGOSIAN and N. P. GRIGORIAN

The methods of synthesis of spiroheterocyclic compounds in which butanolide or butenolide rings coupled with different heterocycles are reviewed.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Попа Д.П., Рейнбольд А.М. // Химия природ.соединений, 1972, т.1, с.67.
- [2] Попа Д.П., Рейнбольд А.М. // Химия природ.соединений, 1972, т.1, с.31.
- [3] Попа Д.П., Рейнбольд А.М., Резвухин А.И. // Химия природ.соединений, 1973, т.2, с.169.
- [4] Рейнбольд А.М., Попа Д.П. // Химия природ.соединений, 1974, т.5, с.589.
- [5] Savona G., Paternostro M., Piozzi F. // Heterocycles, 1980, v.14, p.193.
- [6] Nakatsu T., Ito S.H., Kawashima T. // Heterocycles, 1981 v.15 p.241.
- [7] Marquez C., Rabenal M.R., Valverde L., Perales A., Foyos J. // Tetrah.Lett., 1981 №22, p.2823.
- [8] Savona G., Paternostro M., Piozzi F., Rodriguez // Tetrah.Lett., 1979 №4, p.379.
- [9] Malakov P.Y., Papanov., Mollov N.M. // Tetrah.Lett., 1978, №23, p.2025.
- [10] Purushothman K.K., Vasanth S., Connoly I.D. // Chem.Soc., Perkin Trans., Part 1, 1974, №23, p.2661.
- [11] Martinez-Fypoly M., Foyos J., Rodriguez B., Garcia-Alvarez M., Savona G., Piozzi F., Paternosto M., Hanson I.R. // J.Chem.Soc., Perkin Trans., Part 1, 1984, №4, p.1186.
- [12] Adesogan K.E. // J.Chem.Soc., Perkin Trans., Part 1, 1981, №4, p.1151.
- [13] Kimuza Y., Kobayashi Y., Takeda T., Ogihora Y. // J.Chem.Soc., Perkin Trans., Part 1, 1981, №7, p.1923.
- [14] Kobayashi Y., Takeda T., Ogihora Y. // J.Chem.Soc., Perkin Trans., Part 1, 1982, №12, p.2795.
- [15] Chatterjec A., Bancrjec A. // Tetrah. Lett., 1947, v.33, p.2407.
- [16] Kando Y., Sugiyama K., Nozoc Sh. // Chem.Pharm.Bull., 1986, v.34, p.4829.
- [17] Hofheinz W., Schönholzer P. // Helv.Chim.Acta., 1977, v.60, p.1367.

- [18] *Fujita E., Uchjda I., Fujita T., Masaki N., Osaki K.* // J.Chem.Soc., Chem. Comm., 1973, v.20, p.793.
- [19] *Miyase T., Kawasaki H., Noro T., Uedo A., Fukushima S., Takemoto T.* // Chem.Pharm.Bull., 1981, v.29, p.3561.
- [20] *Avchibasi H., Anil H., Toprak M.* // Phytochemistry, 1987, v.26, p.2852.
- [21] *Itakava H., Morita H., Osawa K., Watanabe K., Itaka Y.* // Chem. Pharm. Bull., 1987, v.35, p.2849.
- [22] *Yamazaki M., Okuyama E., Macbagashi Y.* // Chem.Pharm.Bull., 1979, v.27, p.1611.
- [23] *Rao Y.S.* // Chem.Rev., 1964, v.64, p.353.
- [24] *Rao Y.S.* // Chem.Rev., 1976, v.76, p.625.
- [25] *Аветисян А.А., Дагян М.Т.* // Успехи химии, 1977, т.46, с.1250.
- [26] *Shinzo K., Shiroshi Sh., Tsutomu E.* // Heterocycles, 1980, v.14, p.661.
- [27] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г.* // ХГС, 1987, №6, с.723.
- [28] *Grob C.A., Renk E.* // Helv.Chim.Acta., 1954, v.37, p.1672.
- [29] *Grob C.A., Renk E.* // Helv.Chim.Acta., 1954, v.37, p.1681.
- [30] *Eckhardt W., Grob C.A., Treffert N.D.* // Helv.Chim.Acta., 1972, v.55, p.2432.
- [31] *Wittekind R.R., Weismann C.* // J.Heterocycl.Chem., 1972, v.9, p.111.
- [32] *Marxer A., Rodriguez R.H., Makenna M.Y., Tsai H.M.* // J.Org.Chem., 1975, v.40, p.1427.
- [33] Пат.3985889, 1976, США // Chem.Abstr., 1977, v.86, №55302f.
- [34] *Sigeru T., Masasi U., Hiromichi K., Takuya F.* // J.Org.Chem., 1976, v.41, p.2628.
- [35] *Girvais Ch., Anker D., Chereire M., Pacheco H.* // Bull.Soc.Chim.Fr., 1979, №5-6, p.241.
- [36] Пат.4284644, 1977, США // Chem.Abstr., 1981, v.95, №187057a.
- [37] *Ohnuma T., Kasuya H., Mimura Y., Ban Y.* // Heterocycles Spec. Issue, 1982, v.17, p.377.
- [38] *Saprago H.G., Winkler T., Martin P.* // Helv.Chim.Acta., 1983, v.66, p.362.
- [39] *Шипов А.Г., Бауков Ю.И.* // ЖОХ, 1988, т.58, с.1164.
- [40] *Nagichettiar S., Darrell B.K., Douglas P.R., Dick H.* // Phosphorus Sulfur, 1984, v.19, p.137, Chem.Abstr., 1984, v.101, №13110702s.
- [41] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №3, с.158.
- [42] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Арм.хим.ж., 1993, т.46, №3-4, с.198.
- [43] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П., Василян С.С.* // Арм. хим.ж., 1993, т.46, №3-4, с.203.
- [44] *Азербает И.Н., Курмангазиева Ж.М., Ягидаев Т.А., Хелерова Ф.Х., Сарбаев Т.Г.* // Доклады IV Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972, т.1, с.326.
- [45] *Piancatelli G., Scettri A.* // Gazz.Chim.Ital., 1974, v.104, p.35.
- [46] *Tamesvari-Major E., Gruber L., Tömösközi I., Kovács G., CseGy.* // Tetrah.Lett., 1980, №21, p.849.
- [47] А.с. 1351933, 1986, СССР. // Б.И., 1987, т.42, с.82.

- [48] *Bilinski V., Karpf M., Dreiding A.S.* // *Helv.Chim.Acta.*, 1986, v.69, p.1734.
- [49] *Adam W., Klim U., Lucchini V.* // *Lieb. Ann.Chem.*, 1988, Bd.9, s.869.
- [50] *Mixich G., Zinke A.* // *Monasch.Chem.*, 1965, v.96, p.226.
- [51] *Kimura M.* // *J.Heterocycl.Chem.*, 1987, v.24, p.283.
- [52] Пат.13111, (1980), Европа // *Chem.Abstr.*, 1981, v.94, №47311h.
- [53] *Sutter H., Wijkman N.* // *Lieb. Ann.Chem.*, 1935, Bd.519, s.97.
- [54] *Zurcher A., Hesse M.* // *Helv.Chim.Acta.*, 1987, v.70, p.1937.
- [55] *Bennel G.M.* // *J.Chem.Soc.*, 1925, v.127, p.1277.
- [56] *Ахназарян А.А., Шахназарян Г.М., Ахумян В.А., Дангян М.Т.* // *Изв.АН Арм. ССР. Хим.науки*, 1964, т.17, с.656.
- [57] *Ахназарян А.А., Шахназарян Г.М., Ахумян В.А., Дангян М.Т.* // *Изв.АН Арм. ССР. Хим.науки*, 1964, т.23, с.661.
- [58] *Месропян Э.Г., Каралетян З.Т., Буниатян Ю.А., Дангян М.Т.* // *Арм.хим.ж.*, 1970, т.23, №8, с.713.
- [59] *Каралетян З.Т., Дангян М.Т.* // *Арм.хим.ж.*, 1979, т.32, №7, с.564.
- [60] *Каралетян З.Т., Аветисян А.А.* // *Арм.хим.ж.*, 1988, т.41, №5, с.263.
- [61] *Lobba E.* // *Bol.Dept.Eng.Quim. EPUSP*, 1964, v.19, p.44.
- [62] *Simura T., Saito Z., Satonaka H.* // *Nippon Kagaku Zasshi.*, 1969, v.90, p.716.
- [63] *Ito N., Nishino H., Kurosawa K.* // *Bull.Soc.Chim. Jpn*, 1983, v.56, p.3527.

АНАЛОГИ СПАРСОМИЦИНА

V. СИНТЕЗ  $\beta$ -D-РИБОФУРАНОЗИДА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА  
S-ДЕЗОКСО-(R<sub>c</sub>)-СПАРСОМИЦИНА\*

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫН и А. А. АРУТЮНЯН

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

Поступило 9 VIII 1996

Осуществлено рибозилирование метилового эфира 2,4-бис(триметилсилилокси)-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты 1-O-ацетокси-2,3,5-три-O-бензоил- $\beta$ -D-рибофуранозой. Полученная смесь региоизомерных нуклеозидов разделена колоночной хроматографией. Снятием бензольных групп в остатке сахара, введением O-тетрагидропиранильной защиты с последующим щелочным гидролизом получено N<sub>3</sub>- $\beta$ -D-рибофуранозильное производное 6-метилурацилил-5-акриловой кислоты. Амидированием последней метиловым эфиром S-метилтиометил-(R<sub>c</sub>)-цистеина впервые получен нуклеозидный аналог спарсомицина.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

В продолжение исследований по синтезу новых аналогов природного антибиотика спарсомицина [1-4] нами получено  $\beta$ -D-рибофуранозильное производное I.

\* Предыдущее сообщение этой серии см. [1].



Взаимодействием бис(триметилсилилоксипроизводного) III с 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозой в CH<sub>3</sub>CN в присутствии SnCl<sub>4</sub> получена смесь трех нуклеозидов IV а-в (N<sub>1</sub>, N<sub>3</sub> и, вероятно, N<sub>1</sub>, N<sub>3</sub>-биспроизводного), которые разделены колоночной хроматографией на силикагеле. Необходимо отметить, что в случае метилового эфира урацилил-5-акриловой кислоты проведение реакции рибозилирования в аналогичных условиях приводит исключительно к N<sub>1</sub>-нуклеозиду [1]. Такое влияние метильной группы в положении 6 пиримидинового ядра согласуется с данными других авторов по рибозилированию 6-метилурацила [5].

Строение соединений IVг, Va доказано на основании характерного батохромного сдвига в УФ спектрах N<sub>3</sub>-замещенных урацилов и их производных в щелочной среде [5-7]. Кроме того, в спектрах ПМР Н-1<sup>1</sup>-протон в N<sub>3</sub>-β-D-рибофуранозильных производных резонирует в более слабом поле по сравнению с Н-1<sup>1</sup>-протоном N<sub>1</sub>-производного из-за наличия двух соседних карбонильных лактамных групп [5].

Дебензоилирование соединений IVа-в осуществлено действием каталитического количества метилата натрия в метаноле, после чего N<sub>3</sub>-производное Va введено в реакцию с 2,3-дигидропираном в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Щелочной гидролиз карбометоксильной группы соединения VI привел к целевой акриловой кислоте II.

В начальных исследованиях по синтезу аналогов спарсомицина нами была выбрана кислота Vб, которая, как выяснилось, плохо растворяется в апротонных растворителях и ее амидирование по методу смешанных ангидридов или карбодиимидным методом привело к неудовлетворительным результатам. Попытка сохранения О-бензоильных групп с одновременным щелочным гидролизом сложноэфирной группы также была безуспешной, т.к. одновременно с омылением происходило дебензоилирование. Поэтому для получения кислотного фрагмента спарсомицина с хорошей растворимостью в апротонных растворителях и защищенными гидроксильными группами в остатке сахара нами выбрана тетрагидропиранильная защита. Наличие в остатке сахара О-ТГП-групп приводит также к значительному снижению токсичности соединений, как это было показано в случае антрациклиновых антибиотиков [8].

Амидированием кислоты II метиловым эфиром S-метилтио-метил-(R<sub>c</sub>)-цистеина по методу смешанных ангидридов с использованием изобутилового эфира хлоругольной кислоты получено β-D-рибофуранозильное производное S-дезоксо-(R<sub>c</sub>)-спарсомидина I. Снятие O-ТПП-групп осуществлено в метаноле в присутствии каталитического количества 0,1 N HCl.

### Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе "Varian T-60" с использованием TMS или ГМДС в качестве внутреннего стандарта. УФ спектры сняты на приборе "Specord UV-VIS" в водном растворе NaOH (0,04%) и HCl (0,04%). Тонкослойная хроматография проведена на пластинках марки "Silutol UV-254", проявление в УФ свете.

Метиловый эфир 2,4-бис-(триметилсилилокси)-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (III) и метиловые эфиры N-(2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (IVa-в). Смесь 2,5 г (0,012 моля) метилового эфира 2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты, 20 мл гексаметилдисилазана и 50 мл CH<sub>3</sub>CN кипятят с обратным холодильником 2 ч, упаривают в вакууме досуха, переупаривают с 50 мл сухого толуола. Маслообразный остаток перегоняют в вакууме и к полученному бис(триметилсилилокси)производному III добавляют 5,04 г (0,01 моля) 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозы в 100 мл сухого CH<sub>3</sub>CN и 1,5 мл (0,0125 моля) SnCl<sub>4</sub>.

Оставляют на ночь при комнатной температуре. Отгоняют CH<sub>3</sub>CN, маслообразный остаток растворяют в 100 мл хлороформа, промывают 50 мл 10% NaHCO<sub>3</sub>, водой, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и хроматографируют на колонке с силикагелем (Kieselgel 100-150 m, 250 г). Элюированием хлороформом получают вначале N<sub>1</sub>,N<sub>3</sub>-биспроизводное IVв, затем N<sub>1</sub>-производное IVб и далее N<sub>3</sub>-производное IVа. Метиловый эфир III, т.кип. 158-160°C/2 мм рт.ст., спектр ПМР, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,34 с (3H, 4-OSiMe<sub>3</sub>); 0,40 с (3H, 2-OSiMe<sub>3</sub>); 2,25 с (3H, 6-CH<sub>3</sub>); 3,74 с (3H, OCH<sub>3</sub>); 7,12 кв (2H, АВ-спектр, J = 16 Гц, транс CH = CH).

Метиловый эфир N<sub>3</sub>-(2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (IVa),

спектр ПМР,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,37 с (3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3,75 с (3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 4,63 уш.с (3H, 4<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-, 5<sup>II</sup>-H); 6,15 уш.м (2H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-H); 6,79 уш.м (2H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-H); 6,79 уш.с (1H, 1<sup>1</sup>-H); 6,99 д (1H, J=16 Гц, транс  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7,19-8,11 м (16H, OBz,  $\text{CH}=\text{C}$ ).

**Метилловый эфир  $\text{N}_1$ -(2<sup>2</sup>,3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-три-О-бензоил- $\beta$ -D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (IVб)**, спектр ПМР,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,49 с (3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3,78 с (3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 4,94 м (3H, 4<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-, 5<sup>II</sup>-H); 5,89 д (1H, 1<sup>1</sup>-H); 6,14 м (2H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-H); 7,02 д (1H, J=16 Гц, транс  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7,14-8,16 м (16H, OBz,  $\text{CH}=\text{C}$ ); 9,24 уш.с (1H,  $\text{N}_3$ -H).

**Метилловый эфир  $\text{N}_1, \text{N}_3$ -бис-(2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-три-О-бензоил- $\beta$ -D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (IVв)**, кристаллы с желтоватым оттенком, т.пл. 80-82°C,  $R_f$  0,58 (этанол-хлороформ 2,5-97,5), выход 8,4%.

Соединения IVа-в перекристаллизовывают из смеси гексан- $\text{CHCl}_3$  (табл.).

**Дебензоилированные производные IVг, Va.** Суспендируют 5 ммоль соответствующего 2,3,5-три-О-бензоильного производного IVа,б в 30 мл сухого MeOH, добавляют 15 мл 0,5 М раствора метилата натрия, оставляют на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор нейтрализуют ионообменной смолой DowexH+, фильтруют, отгоняют MeOH почти полностью.

Выпавший осадок фильтруют, промывают холодным этанолом, эфиром, перекристаллизовывают из метанола (табл.).

**Метилловый эфир  $\text{N}_1$ - $\beta$ -D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (IVг)**, спектр ПМР,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,56 с (3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3,80 с (3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,64-4,10 м (3H, 4<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-, 5<sup>II</sup>-H); 4,41 т (1H,  $J_3I_2I=J_3I_4I=6,5$  Гц, 3<sup>1</sup>-H); 4,83 дд (1H,  $J_2I_1I=3,3$  Гц,  $J_2I_3I=6,5$  Гц, 2<sup>1</sup>=H); 5,79 д (1H,  $J_1I_2I=3,3$  Гц, 1<sup>1</sup>-H); 6,73 д (1H, J=15,7 Гц,  $\text{CH}=\text{C}$ ); 7,53 д (1H, J=15,7 Гц,  $\text{CH}=\text{C}$ ). УФ спектр IVг ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $c=10^{-4}$ );  $\lambda_{\text{max}}$  pH 5,300 нм ( $\epsilon$  36000),  $\lambda_{\text{max}}$  pH 12,306 нм ( $\epsilon$  31000),  $\lambda_{\text{min}}$  pH 5,233 нм,  $\lambda_{\text{min}}$  pH 12,245 нм.

**Метилловый эфир  $\text{N}_3$ - $\beta$ -D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (Va)**, спектр ПМР,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,49 с (3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3,78-4,22 м (3H, 4<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-, 5<sup>II</sup>-H); 3,92 с (3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 4,55 дд (1H,  $J_3I_2I=6,5$  Гц,  $J_3I_4I=7,0$  Гц, 3<sup>1</sup>-H); 4,86 дд (1H,  $J_1I_2I=3,2$  Гц,  $J_2I_3I=6,5$  Гц, 2<sup>1</sup>=H); 6,38 д (1H, J=16 Гц,  $\text{CH}=\text{C}$ ). УФ спектр Va ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $c=10^{-4}$ );  $\lambda_{\text{max}}$  pH 5,300 нм ( $\epsilon$  45000),  $\lambda_{\text{max}}$  pH 12,336 нм ( $\epsilon$  64000),  $\lambda_{\text{min}}$  pH 5,234 нм,  $\lambda_{\text{min}}$  pH 12,257 нм.

## Свойства соединений II-VI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub> *	Найдено			Брутто-формула	Вычислено		
				С	Н	N		С	Н	N
II	91,7	123-126	0,85	57,64	6,49	5,21	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	57,92	6,94	4,82
IVa	39,0	207-208	0,63	63,90	5,00	3,80	C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	64,22	4,62	4,28
IVб	32,0	114-115	0,66	64,90	4,57	4,18	C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	64,22	4,62	4,28
IVг	60,0	182-183	0,73	48,25	5,50	8,65	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	49,12	5,30	8,18
Va	81,9	225-227	0,70	49,10	5,71	8,37	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	49,12	5,30	8,18
Vб	94,1	195-197	0,50	47,15	5,30	8,16	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	47,56	4,91	8,53
VI	92,2	88-90	0,78	57,92	6,20	4,32	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	58,57	6,61	4,71

\* Системы:

II, VI – MeOH-CHCl<sub>3</sub>, 1-4IVa,б – EtOH-CHCl<sub>3</sub>, 5-95IVг, Va – EtOH-CHCl<sub>3</sub>, 1-4

Vб – изопропанол-аммиак-вода, 7-1-2.

**N<sub>3</sub>-β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (Vб).** Растворяют 0,684 г (2 ммоль) метилового эфира Va в 6 мл 1 N NaOH и оставляют при комнатной температуре на 3 ч. Доводят pH до 5 добавлением AcOH и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из смеси метанол-вода (табл.).

**Метилловый эфир N<sub>3</sub>-(2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-три-О-тетрагидропиранил-β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (VIв).** Смесь 3,42 г (0,01 моль) метилового эфира Va, 50 мг *m*-толуолсульфокислоты и 5,0 мл 2,3-дигидропирана в 50 мл ТГФ оставляют на ночь при комнатной температуре, прибавляют 5,0 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, перемешивают 3 ч и фильтруют. После упаривания раствора маслообразный остаток кристаллизуют гексаном. Спектр ПМР, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 1,64 уш.с (18H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO); 2,38 с (3H, 6-CH<sub>3</sub>); 3,75 с (3H, COOCH<sub>3</sub>); 4,38-5,10 (14H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO); 6,57 уш.с (1H, 1<sup>1</sup>-H); 6,98 д (1H, J=16 Гц, транс CH=C); 7,48 д (1H, J=16 Гц, транс CH=C); 10,67 уш.с (1H, NH).

**N<sub>3</sub>-(2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-три-О-тетрагидропиранил-β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5-акриловой кислоты (II).** Растворяют 5,94 г (0,01 моль) метилового эфира VI в 50 мл 2% NaOH при комнатной температуре и подкисляют AcOH до pH 5. Выделившееся масло экстрагируют бензолом (2×50 мл), промывают 50 мл воды, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и пропускают через воронку с силикагелем (L 5/40, ЧССР, 20 г).

После отгонки бензола маслообразный остаток кристаллизуют гексаном (табл.). Спектр ПМР, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.: 1,50 уш.с (18H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO); 2,28 с (3H, 6-CH<sub>3</sub>); 3,00-4,80 (14H, 2<sup>1</sup>-, 3<sup>1</sup>-, 5<sup>1</sup>-H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO); 6,20 уш.с (1H, 1<sup>1</sup>-H); 6,73 д (1H, J=16 Гц, транс CH=C); 7,38 с (1H, J=16 Гц, транс CH=C).

**Метилловый эфир N-(N<sub>3</sub>-β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксо-6-метилпиримидинил-5)акрилоил/-S-метилтиометил-(R<sub>c</sub>)-цистеина (II).** К охлажденному до -10°C раствору 2,9 г (5 ммоль) кислоты II и 0,51 г (5 ммоль) триэтиламина в 50 мл CH<sub>3</sub>CN прикапывают 0,69 г (5 ммоль) изобутилового эфира хлоругольной кислоты, оставляют на 10 мин при -10°C и добавляют охлажденную суспензию 1,16 г (5 ммоль) гидрохлорида метилового эфира S-метилтиометил-L-цистеина [9] и 0,51 г (5 ммоль) триэтиламина в

50 մլ  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Смесь помещают в холодильник при  $0^\circ\text{C}$  на 2 ч, оставляют на ночь при комнатной температуре. Отгоняют  $\text{CH}_3\text{CN}$ , остаток растворяют в 100 мл  $\text{CCl}_4$ , промывают 5%  $\text{NaHCO}_3$ , водой, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтруют через воронку с силикагелем (L 5/40, ЧССР, 20 г). После упаривания  $\text{CCl}_4$  остаток растворяют в 20 мл метанола, прибавляют 0,2 мл 1 N  $\text{HCl}$ , нагревают 10 мин и отгоняют метанол. Полученный маслообразный остаток хроматографируют на пластинах с силикагелем (Kieselgel 100-150  $\mu$ ,  $20 \times 10$  см, толщина слоя 2 мм, элюент метанол-хлороформ, 4/96), выделяют целевой продукт I.

Выход 2,0 г (79,2%), т.пл.  $79-81^\circ\text{C}$ ,  $R_f$  0,44 ( $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$  [1-4]).

Спектр ПМР,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,11 с (3H,  $\text{SCH}_3$ ); 2,33 с (3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3,00 уш.д (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 3,69 с (2H,  $\text{SCH}_2\text{S}$ ); 3,80 с (3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,20-4,32 (5H, 2<sup>1-</sup>, 3<sup>1-</sup>, 5<sup>1-</sup>-H); 4,53 м (1H,  $\text{CHCH}_2$ ); 6,14 д (1H, 1<sup>1-</sup>-H); 6,84 д (1H,  $J=16$  Гц, транс  $\text{CH}=\text{C}$ ); 7,48 с (1H,  $J=16$  Гц, транс  $\text{CH}=\text{C}$ ).

Работа финансировалась Международным научным фондом Дж. Сороса (грант №RYQ000), за что авторы выражают искреннюю благодарность Фонду и лично его Председателю.

### ՍՊԱՐՍՈՄԻՅԻՆԻ ՆՄԱՆԱԿՆԵՐ

#### V: S-ԴԵՉՕՔՍՈ-(Rc)-ՍՊԱՐՍՈՄԻՅԻՆԻ ՄԵԹԻԼԷՍԹԵՐԻ $\beta$ -D-ՌԻԲՈՖՈՐԱՆՈՋԻԳԻ ՍԻՆԹԵՉ

#### Ո. Գ. ՄԵԼԻԶ-ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ և Ա. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Իրականացվել է 2,4-բիս(տրիմեթիլսիլիլիօքսի)-6-մեթիլպիրիմիդինիլ-5-ակրիլաթթվի մեթիլէսթերի սիրոզիլացումը 1-0-ացետաքսի-2,3,5-տրի-0-բենզոիլ- $\beta$ -D-ռիբոֆուրանոզայով, ացետոնիտրիլում,  $\text{SnCl}_4$  ներկայությամբ: Ստացված ռեզիդուները նուկլեոզիդների խառնուրդը բաժանվել է աշտարակային քրոմատոգրաֆիայով: Շաքարի մնացորդում բենզոիլ խմբի հեռացմամբ, 0-տետրահիդրոպիրանիլ պաշտպանիչ խմբի ներմուծմամբ և հետագա հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է 6-մեթիլուրացիլիլ-5-ակրիլաթթվի  $N_5$ - $\beta$ -D-ռիբոֆուրանոզիլածանցյալը: Վերջինիս ամրացմամբ S-մեթիլթրոմեթիլ-(Rc)-ցիստեինի մեթիլէսթերով առաջին անգամ սինթեզվել է սպարոմիցինի նուկլեոզիդային նմանակը:

#### SPARSOMYCIN ANALOGUES V. SYNTHESIS OF S-DEOXO-(Rc)- SPARSOMYCIN METHYL ESTER OF $\beta$ -D-RIBOFURANOSIDE

#### R. G. MELIK-OHANJANIAN and A. A. HARUTYUNIAN

In order to obtain the new synthetic derivatives of the natural antibiotic-sparsomycin the synthesis of S-deoxosparsomycin  $\beta$ -D-ribofuranoside was performed by silyl method.

By the reaction of 2,4-bis-trimethylsilyloxy derivative of methyl ester of 6-methyluracilyl-5-acrylic acid with 1-0-acetyl-2,3,5-tri-0-benzoyl  $\beta$ -D-ribofuranose in MeCN in the presence of  $\text{SnCl}_4$  the corresponding protected nucleosides have been obtained. The mixture of  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_3$  and  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_3$ -bis regioisomers was separated by column chromatography on silica gel.  $\text{N}_3$ - $\beta$ -D-Ribofuranosyl derivative of 6-methyluracilyl-5-acrylic acid was prepared by debenzoylation of the starting  $\text{N}_3$ -isomer nucleoside, followed by protection as O-THP-ethers and subsequent saponification.

The first nucleoside analogue of S-deoxosparosomycin was prepared by amidation of the key acrylic acid with (Rc)-S-methylthiomethylcysteine methyl ester by mixed method in the presence of isobutyl chloroformate.

The position of sugar moiety in the isomeric was found by investigation of their NMR and UV data in acidic and alkaline media. The  $\text{N}_3$ -nucleosides (in contrast with corresponding  $\text{N}_1$ -isomer) reveal the specific bathochromic shift in alkaline medium, which is in accordance with literature data on UV spectral data of  $\text{N}_3$  and  $\text{N}_1$ -substituted 6-methyluridines.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мелик-Оганджян Р.Г., Арутюнян А.А., Мирзоян В.С., Мамян С.С., Степанян Г.М., Казарян Э.В., Саркисян Т.П. // Арм.хим.ж., 1995, т.48, №1-3, с.76.
- [2] Мелик-Оганджян Р.Г., Арутюнян А.А., Степанян Г.М., Арсенян Ф.Г., Гарибджанян Б.Т., Казарян Э.В., Тер-Захарян Ю.З., Пароникян Г.М., Саркисян Т.П. // Хим.-фарм.ж., 1988, т.22, №9, с.1095.
- [3] Арутюнян А.А., Мелик-Оганджян Р.Г., Алавердова Л.Г., Палоян С.А., Тер-Захарян Ю.З., Казарян Э.В., Пароникян Г.М., Саркисян Т.П. // Хим.-фарм.ж., 1989, т.23, №10, с.1223.
- [4] Арутюнян А.А., Мелик-Оганджян Р.Г., Степанян Г.М., Арсенян Ф.Г., Пароникян Г.М., Саркисян Т.П., Самвелян Т.П., Джанполадян Е.Г. // Арм.хим.ж., 1995, т.48, №1-3, с.70.
- [5] Niedballa U., Vorbruggen H. // J.Org.Chem., 1974, v.39, №11, p.3660.
- [6] Fox J.J., Shugar D. // Biochim. Biophys. Acta, 1952, v.9, p.109.
- [7] Prystas M., Sorn F. // Coll.Czech.Chem.Comm., 1969, v.34, №1, p.331.
- [8] Umezawa H., Takahashi Y., Kinoshita M., Naganawa H., Masuda T., Ishizuka M., Tatsuka K., Takeuchi T. // J. Antibiotics, 1979, v.32, №10, p.1082.
- [9] Dubois R.J., Lin C.C.L., Michel B.L. // J.Pharm.Sci., 1975, v.64, p.825.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (0.88.8)

VI. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ  
ИМИДАЗОЛИДИНИЛ-СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

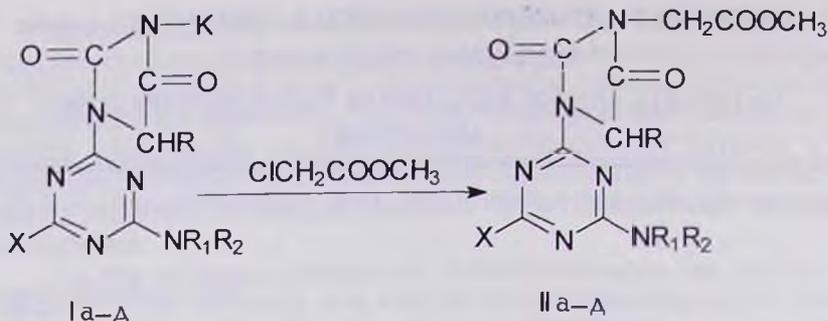
Поступило 6 XI 1996

Осуществлено введение в имидазолидиновое ядро ранее полученных имидазолидинил-симм-триазинов карбметоксиметил-, метил(арил)карбамоил-, и арилсульфонилгрпп.

Табл. 4, библи. ссылок 5.

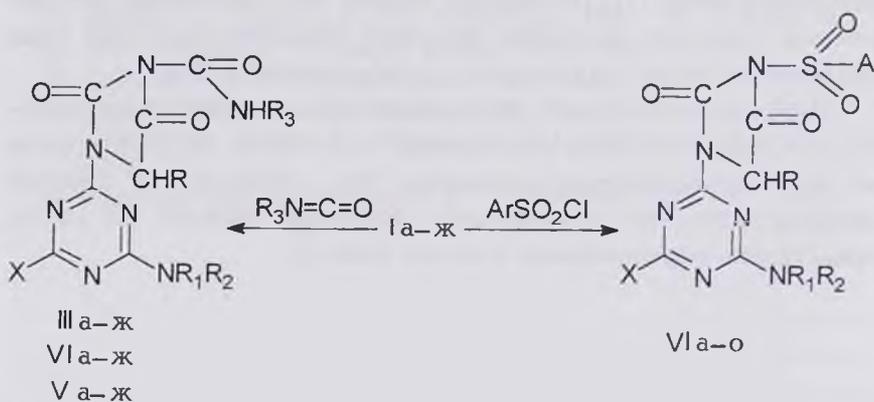
Ранее было показано, что N-циан-N-карбметоксиметил-симм-триазины при гидролизе подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации, образуя производные имидазолидинил-симм-триазинов [1]. Последние, будучи NH кислотами, растворяются в водных растворах щелочей, образующиеся при этом соединения легко подвергаются метилированию [2,3].

В продолжение этих работ действием метилмонохлорацетата на N-калиевые соли соединений Ia-d в среде ДМФ получены их карбметоксиметилпроизводные Па-d, которые как аналоги гетероциклических производных уксусной кислоты [4] могли представить определенный интерес (табл.1).



- Ia, IIa. R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 Ib, IIb. R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=SCH<sub>3</sub>;  
 Ic, IIc. R=R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо, X=NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо;  
 Id, IId. R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 Ia, IIa. R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=SCH<sub>3</sub>;

Среди производных N-гетерил-N-алкил(арил)сульфонилмочевин найдены весьма эффективные гербициды [5]. Поскольку соединения Ia-д фактически являются производными циклических уреидов, было логично осуществить их карбамолирование и сульфонилирование. Было показано, что при действии метил(арил)изоцианатов на соединение Ia-ж в присутствии каталитических количеств пиридина образуются метил(арил)-карбамоилпроизводные III-Va-ж. Сульфонилпроизводные VIa-о были синтезированы действием арилсульфохлоридов на калиевые соли соединений Ia-ж в водно-ацетоновой среде (табл.2-4).



IIIa-ж, R = CH<sub>3</sub>, IV a-e R<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; V a-ж R<sub>3</sub> = 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>;  
 I, III, IVa, б, в, Va, в, R = H, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>;  
 Iг, IIIг, IVг, Vг, R = R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо, X = NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо;  
 I, III, IV, Vд, е, ж, R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>;  
 VIa-г, A<sub>7</sub> = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; I, IVa, б, в, R = H, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
 OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>; Iг, Vг, R = R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо, X = NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо;  
 VIд-з, A<sub>7</sub> = 4-Cl C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ia, б, в, VIд, е, ж, R = H, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>,  
 X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, Iг, IVз, R = R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо,  
 X = NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо, Id, е, VIи, к, R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>,  
 A<sub>7</sub> = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Id, е, VIл, м, R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>,  
 A<sub>7</sub> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ia, д, VIи, о, A<sub>7</sub> = 4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 Ia, VIи, R = H, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, Id, VIо, R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UY-254" (гексан-ацетон, 5:10), проявитель — 2% AgNO<sub>3</sub> + 0,4% бромфеноловый синий + 4% лимонной кислоты. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ПМР — на "Varian T-60".

2-(2,4-Диоксо-3-карбметоксиметилимидазолидинил)-4,6-ди-замещенные-симм-триазины II а-д. К 0,01 моля калиевой соли 2-(2,4-диоксоимидазолидинил)-4,6-дизамещенных-симм-триазинов в 10 мл ДМФ при охлаждении холодной водой прикапывают 0,01 моля метилового эфира хлоруксусной кислоты. Нагревают 5-6 ч 60-70°C, затем охлаждают и осаждают водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл.1). ИК спектр, γ, см<sup>-1</sup>: 1730-1760 (СО), 1100-1200 (С-О-С), 3200-3300 (NH), 1560-1600 (С=С, С-N). ПМР спектр соединения IIа: (ДМСО, Д<sub>6</sub>), δ, м,д: 3,16 с (12H, 4CH<sub>3</sub>), 3,8 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4,3 с (2H, CH<sub>2</sub>-экзо), 4,53 с (2H, CH<sub>2</sub>-цикл): IIб: (ДМСО, Д<sub>6</sub>), δ, м,д: 2,5 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,1(6H, 2CH<sub>3</sub>), 3,7 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4,25 с (2H, CH<sub>2</sub>-экзо), 4,6 с (2H, CH<sub>2</sub>-цикл).

2-(2,4-Диоксо-3-N-метил(арил)-карбамоилимидазолидинил)-4,6-дизамещенные-симм-триазины III, IV, V а-ж. К смеси 0,01 моля 2-(2,4-диоксоимидазолидинил)-4,6-дизамещенных симм-триазинов Ia-о и 0,01 моля метил(фенил, 2,4-дихлорфенил) изоцианитов в 10 мл абс. бензола добавляют 1-2 капли пиридина и кипятят 4-5 ч. Продукт реакции осаждают гексаном,

отфильтровывают (табл.2,3). ИК спектр,  $\gamma$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640-1660(CO), 3170-3260 (NH), 1720-1780 (C=O). 1580-1600 (C=C-сопр, A<sub>7</sub>).

Таблица 1

2-(2,4-Диоксо-3-карбметоксиметилимидазолидинил-1)-4, 6-  
дизамещенные-симм-триазины II а-д

Соединение	Т.пл., °C	Выход, %	Rf	Найдено % N	Брутто- формула	Вычислено, % N
II а	88-90	72	0,47	28,9	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	29,1
II б	129-130	76	0,43	24,9	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	24,6
II в	79-80	85	0,40	26,6	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	26,8
II г	131-132	86	0,50	28,2	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	27,9
II д	119-120	77	0,51	23,6	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	28,3

Таблица 2

2-(2,4-Диоксо-3-N-метилкарбамоилимидазолидинил-1)-  
-симм-триазины III а-з

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Rf	Найдено % N	Брутто- формула	Вычислено % N
III а	83	242-244	0,50	35,1	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	34,8
III б	82	238-249	0,44	31,9	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	31,7
III в	91	152-154	0,48	30,2	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> SO <sub>3</sub>	30,1
III г	70	200-202	0,50	32,2	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	31,7
III д	83	205-207	0,55	33,6	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	33,3
III е	82	120-122	0,48	30,1	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	30,3
III ж	91	172-173	0,52	29,0	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> SO <sub>3</sub>	28,9

Таблица 3

## 2-(2,4-Диоксо-3-N-арилкарбамоилимидазолидинил-1)-симм-триазины IV а-е, V а-ж

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Rf	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	Cl		N	Cl
IV а	73	168-170	0,40	29,3	—	$C_{17}H_{20}N_8O_3$	29,2	—
IV б	95	156-158	0,42	26,2	—	$C_{16}H_{17}N_7O_4$	26,4	—
IV в	93	158-160	0,38	25,4	—	$C_{16}H_{17}N_7O_3S$	25,3	—
IV г	80	188-190	0,35	27,2	—	$C_{19}H_{24}N_8O_3$	27,1	—
IV д	97	184-186	0,40	28,3	—	$C_{18}H_{22}N_8O_3$	28,7	—
IV е	90	158-159	0,44	25,6	—	$C_{17}H_{19}N_7O_4$	25,5	—
V а	96	186-188	0,37	24,9	15,2	$C_{17}H_{16}N_8O_3Cl_2$	24,7	15,7
V в	96	180-182	0,43	21,2	16,1	$C_{16}H_{15}N_7O_3Cl_2S$	21,5	15,6
V г	95	174-176	0,39	23,15	14,3	$C_{19}H_{22}N_8O_3Cl_2$	23,3	14,8
V д	98	188-190	0,39	27,5	15,5	$C_{18}H_{20}N_8O_3Cl_2$	23,9	15,2
V е	97	196-197	0,41	21,7	15,8	$C_{17}H_{17}N_8O_4Cl_2$	21,6	15,6
V ж	98	112-114	0,51	21,2	15,4	$C_{17}H_{17}N_7O_3Cl_2S$	20,85	15,1

2-(2,4-Диоксо-3-арилсульфонилимидазолидинил-1)-симм-триазины VI а-о

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Rf	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
IV а	69	256-258	0,54	23,6	7,5	$C_{17}H_{21}N_7O_4S$	23,4	7,60
IV б	60	125-126	0,51	21,00	8,0	$C_{16}H_{18}N_6O_5S$	20,7	7,80
IV в	67	179-180	0,40	20,1	14,9	$C_{16}H_{18}N_6O_4S_2$	19,9	15,2
IV г	53	186-188	0,36	21,7	7,3	$C_{19}H_{25}N_7O_4S$	21,9	7,2
IV д	70	196-198	0,35	22,5	7,1	$C_{16}H_{18}N_7ClO_4S$	22,3	7,3
IV е	78	136-138	0,37	20,0	7,9	$C_{15}H_{15}N_6ClO_5S$	19,6	7,5
IV ж	77	154-156	0,35	18,7	14,2	$C_{15}H_{15}N_6ClO_4S_2$	18,9	14,5
IV з	75	110-112	0,42	20,7	6,3	$C_{18}H_{22}N_7O_4ClS$	20,9	6,8
IV и	62	195-196	0,56	22,8	7,7	$C_{18}H_{23}N_7O_4S$	22,6	7,4
IV к	60	106-108	0,41	20,2	7,4	$C_{17}H_{20}N_8O_5S$	20,0	7,6
IV л	55	195-196	0,44	21,4	7,3	$C_{17}H_{20}ClN_7O_4S$	21,6	7,1
IV м	68	135-137	0,61	18,9	7,5	$C_{16}H_{17}N_6ClO_5S$	19,1	7,3
IV н	60	248-249	0,52	24,6	6,4	$C_{18}H_{22}N_8O_2S$	24,2	6,9
IV о	50	209-210	0,50	23,7	6,5	$C_{19}H_{24}N_8O_5S$	23,5	6,7

2-(2,4-Диоксо-3-арилсульфонилимидазолидинил-1)-4, 6-дизамещенные-симм-триазины IV а-о. К 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали, растворенного в 2 мл воды, добавляют 0,01 моля 2-(2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-дизамещенного симм-триазинов (Ia-о) и перемешивают при комнатной температуре около получаса. Охлаждая ледяной водой, по каплям прибавляют ацетоновый раствор 0,01 моля *n*-толуол(*n*-хлорбензол, *n*-ацетиламинобензол)-сульфохлоридов. Перемешивают 8-10 ч, промывают эфиром (табл.4). ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1310-1330 ( $SO_2$ ), 1720, 1750, 1780, 1790, ( $C=O$ ), 1500-1600 ( $C=C$ ,  $C=N$ ,  $A_2$ ).

Соединения III-VI практически нерастворимы, поэтому невозможно было снятие PMR спектров.

**VII. ԻՄԻԴԱԶՈԼԻՆԻԴԻՆԻԼ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ԱՅԻԼՈՒՄԸ**

**Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ**

Նոր ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միացությունների ստացման նպատակով իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիազինների կալիումական աղերի և քլորբացախաթթվի էսթերի փոխազդմամբ սինթեզվել են իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիազինների կարբամեթոքս-իմիլիդանցյալներ: Սինթեզվել են նաև իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիազինների մեթիլ (արիլ)կարբամոլիդանցյալներ իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիազինների և համապատասխան իզոյլանատների փոխազդմամբ: Իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիազինների սուլֆոտեղակալված անցյալները ստացվել են իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիազինների կալիումական աղերի և սուլֆոբորիդների փոխազդմամբ ջրա-ացետոնային միջավայրում:

**VII. ALKYLATION AND ACYLATION OF IMIDAZOLIDINYL-1,3,5-TRIAZINES**

**V. V. DOVLATYAN and E. W. HAMBARTSUMYAN**

Introduction of carbmethoxymethyl-, methyl(aryl)-carbamoyl and arylsulfonyl groups in imidazoimidinyl ring of the earlier synthesized imidazolidinyl-1,3,5-triazines has been performed.

**ЛИТЕРАТУРА**

[1] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Гюльбудагян Л.Л., Амазасян Г.С. // ХГС, 1993, №8, с.1114.  
 [2] Довлатян В.В., Гюльбудагян Л.Л., Амбарцумян Э.Н. // Арм.хим.ж., 1983, т.36, №6, с.404.  
 [3] Довлатян В.В., Гюльбудагян Л.Л., Амбарцумян Э.Н. // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №11, с.714.  
 [4] Мельников Н.Н. // Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, С.604.  
 [5] Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с.95, 99, 118.

VIII. ТРИХЛОРЭТОКСИ (ТРИХЛОРЭТИЛАМИНО)-  
-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВАЛТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

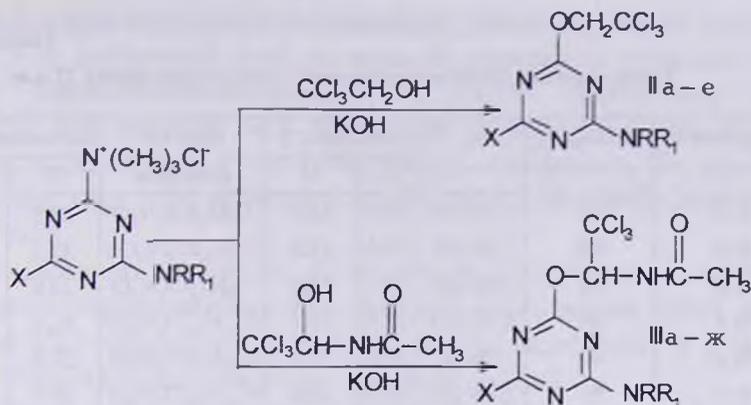
Поступило 6 XI 1996

Действием трихлорэтанола и его ацетиламинопроизводного — ацетилхлоральа-мида на хлориды триметил-симм-триазиниламмония синтезированы трихлорэток-си-симм-триазины.

Показано, что 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазин с трихлор-этиламином образуют соответствующие трихлорэтиламино-симм-триазины.

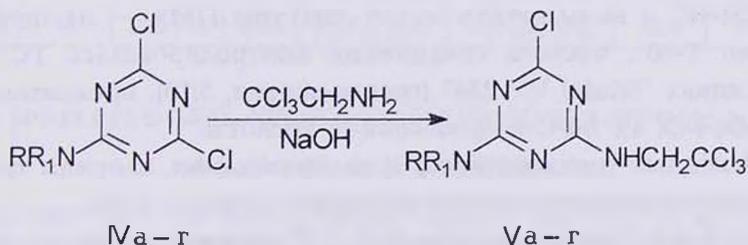
Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Известно, что наиболее высокой гербицидной активностью обладают производные симм-триазина, содержащие алкокс(амино)-группы [1]. Определенный интерес в качестве гербицидов могли представить и хлоралкокси(амино)-симм-триазины. Нами ранее было показано, что эти хлориды вообще нестабильны и спонтанно перегруппировываются либо в хлоралкил-симм-триазины, либо в конденсированные оксазоло(имидазо)-симм-триазины [2,3]. В настоящей работе установлено, что в отличие от этого трихлорэтоксисимм-триазины IIa-e, IIIa-ж вполне устойчивы. Они синтезированы действием трихлорэтанола и его ацетиламинопроизводного — ацетилхлоральаамида на хлориды триметил-симм-триазиниламмония Ia-ж в присутствии щелочи (табл.1,2).



- I а, II а, III а.  $R=R_1=CH_3$ ,  $x=N(CH_3)_2$ ;  
 I б, II б, III б.  $R=R_1=CH_3$ ,  $x=SCH_3$ ;  
 I в, II в, III в.  $R=H$ ,  $R_1=C_2H_5$ ,  $x=NHC_2H_5$ ;  
 I г, II г, III г.  $R=H$ ,  $R_1=C_3H_7$ -изо,  $x=NHC_3H_7$ -изо;  
 I д, II д, III д.  $R=H$ ,  $R_1=C_3H_7$ -изо,  $x=NHC_4H_9$ -втор;  
 I е, II е, III е.  $R=H$ ,  $R_1=C_3H_7$ -изо,  $x=NHC_4H_9$ -трет;  
 I ж, III ж.  $R=R_1=CH_3$ ,  $x=OCH_3$ ;

Показано, что трихлорэтиламин в отличие от алкиламинов не реагирует с монохлор-симм-триазидами. Взаимодействие же его с хлористым циануром протекает с образованием смеси продуктов замещения. Реакция же 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинов IV а-г с указанным амином отличается региоселективностью и приводит к образованию исключительно 2-хлор-4-алкил(диалкил)-амино-6-(2',2'-трихлор)этиламино-симм-триазинов V а-г.



- IV а, V а.  $R=R_1=CH_3$ ; IV б, V б.  $R=H$ ,  $R_1=C_2H_5$ ;  
 IV в, V в.  $R=H$ ,  $R_1=C_3H_7$ -изо; IV г, V г.  $R=H$ ,  $R_1=C_4H_9$ -втор.

Таблица 1

## Трихлорэтилоксизамещенные симм-триазины II а-е

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			Cl	N		Cl	N
II а	92	115-116	33,4	22,8	$C_9H_{14}Cl_3N_5O$	33,9	22,5
II б	60	105-107	33,3	17,8	$C_8H_{12}Cl_3N_5OS$	33,5	17,6
II в	84	105-106	33,2	22,3	$C_9H_{14}Cl_3N_5O$	33,9	22,5
II г	90	112-114	31,4	20,1	$C_{11}H_{18}Cl_3N_5O$	31,1	20,4
II д	90	86-88	29,5	19,9	$C_{12}H_{20}Cl_3N_5O$	29,5	19,5
II е	91	115-117	29,3	19,8	$C_{12}H_{20}Cl_3N_5O$	29,7	19,5

Таблица 2

## 2-(1-Ацетиламино-2,2,2-трихлорэтилокси)-4,6-замещенные симм-триазины III а-ж

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	$R_f$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
III а	84	196-198	0,44	28,5	22,8	$C_{11}H_{17}Cl_3N_6O_2$	28,6	22,6
III б	79	184-185	0,33	28,3	18,5	$C_{10}H_{14}Cl_3N_5SO_2$	28,4	18,7
III в	78	120-122	0,37	38,4	22,8	$C_{11}H_{17}Cl_3N_6O_2$	28,6	22,6
III г	90	185-187	0,40	26,4	21,2	$C_{13}H_{21}Cl_3N_6O_2$	26,7	21,0
III д	75	189-190	0,47	25,9	20,1	$C_{14}H_{23}Cl_3N_6O_2$	25,7	20,3
III ж	83	195-196	0,31	29,7	19,6	$C_{10}H_{14}Cl_3N_5O_3$	29,9	19,5

## Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе "Varian T-60", чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" (гексан-ацетон, 5:10), проявитель 2%  $Ag NO_3 + O$ , 4% БФС + 4% лимонной кислоты.

Исходные трихлорэтанол, трихлорэтиламин, хлориды триметил-симм-триазиниламмония получены согласно [4-6].

2,4-Алкил(диалкил)амино-6-(2',2',2'-трихлорэтил)окси-симм-триазины II а-е. К смеси 0,7 г (0,01 моля) 84% КОН в 8-10 мл воды и 3 г (0,02 моля) 2,2,2 - трихлорэтанола при охлаждении льдом добавляют 0,01 моля хлористого триметил-[2,4-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-6]аммония. Перемешивают.

вают 1 ч при комнатной температуре, затем нагревают при 45-50°C 7 ч. Добавляют 8-10 мл воды и кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (1:2) (табл.1). ИК спектр,  $см^{-1}$ : 3240, 3100 (NH), 1560, 1600 (C=C, C=N), 1120, 1200 (C-O-C). ПМР спектр соединения Пг, (ДМСО,  $D_6$ ),  $\delta$ , м.д: 1,0,д (2Н, 4CH<sub>3</sub>); 4,1, кв (2Н, 2CH); 5,6 с (2Н, CH<sub>2</sub>); 6,6 м (2Н, 2NH).

Аналогично получены 2,4-алкил(диалкил)амино-6-(1-ацетил-амино-2,2,2-трихлорэтил-симм-триазинил-6)аммония, 0,015 моля 1-окси-2,2,2-трихлорэтилацетамида и 0,01 моля КОН в 8-10 мл воды. Перекристаллизация из диоксана (табл.2).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-(2',2',2'-трихлорэтил)амино-симм-триазины V а-г. К 1,48 г (0,01 моля) 2,2,2-трихлорэтиламина в 20 мл ацетона при охлаждении льдом добавляют 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, затем прикапывают водный раствор 0,44 г (0,011 моля) едкого натра в 8 мл воды. Нагревают 3 ч при 45-50°C, затем добавляют воду и кристаллы отфильтровывают (табл.3). ИК спектр:  $см^{-1}$ : 3260 (NH), 1580, 1600 (C=C). ПМР спектр соединения V б, (ДМСО,  $D_6$ ),  $\delta$ , м.д: 1,1 т (3Н, CH<sub>3</sub>), 4,4 кв (2Н, CH<sub>2</sub>), 5,2 с, (2Н, CH<sub>2</sub>).

Таблица 3

Трихлорэтиламинозамещенные симм-триазины V а-г

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
V а	69	164-166	0,41	46,9	22,5	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	46,5	22,9
V б	73	196-198	0,31	46,1	22,6	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	46,5	22,9
V в	80	165-167	0,34	44,9	21,4	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	44,5	21,9
V г	71	142-144	0,45	42,9	21,5	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	42,6	21,0

VIII. ՏՐԻԷԼՈՐԵԹՕՔՍԻ /ՏՐԻԷԼՈՐԵԹԻԼԱՄԻՆԱ/ՍԻՍ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԳՈՎԼԱԹՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Տրիքլորէթանոլի և նրա ացետիլամինաածանցյալի և տրիմեթիլ-սիմ-տրիագինիլ ամոնիումի քլորիդի փոխազդմամբ հիմքի ներկայութեամբ սինթեզված են տրիքլորէթօքսի-սիմ-տրիագիննների նոր ախանջյալներ:

Ցույց է տրված, որ 2,6-դիքլոր- սիմ-տրիագինները հեշտությամբ փոխազդում են տրիքլորէթիլամինի հետ առաջացնելով համապատասխան 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ) ամինա-6-(2,2,2-տրիքլորէթիլ)ամինա-սիմ-տրիագիններ:

## VIII. TRICHLORETHOXY (TRICHLORETHYLAMINO)-1,3,5-TRIAZINES

V. V. DOVLATYAN and E. W. HAMBARTSUMYAN

The titled compounds have been synthesized by the reaction of trichloroethanol and its acetylaminoderivative-acetylchloralamide with trimethyl-1,3,5-triazinylammonium chlorides in the presence of alkali.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. // М., Химия, 1974, с.666,670.
- [2] Довлатян В.В., Элизян К.А., Агаджанян Л.Г. // ХГС, 1977, №2, с.262.
- [3] Довлатян В.В., Элизян К.А., Довлатян А.В. // ХГС, 1977, №7, с.989.
- [4] Haues K., Dieke G. // J.org.chem., 1950, v.15, №4, p.873.
- [5] Amundsen L.H. // J.Am.chem.soc., 1959, v.73, №1, p.243.
- [6] Довлатян В.В., Элизян К.А. // Арм.хим.ж., 1971, т.24, №11, с.1011.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРЕНА  
И ПОЛИ/1-ХЛОР-2-БУТАНБУТАНОНИЛЕНА, 2-ХЛОР-1-  
-БУТЕНИЛЕНА/ С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СОЛЯМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VIII 1996

Исследованы реакции эпоксида полихлоропрена и поли/1-хлор-2-бутанбутанононилен, 2-хлор-1-бутенилена/ с Д(+)-винной кислотой и ее солями; разработан способ получения поли/1-бутанон-2-ил тартрат-1,4-диил, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил/ных полимеров. Исследована зависимость  $P^{Ka}$  от степени диссоциации полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 15.

Дисимметричные полимеры используются для расщепления рацематов на оптически активные компоненты. Они используются также в качестве катализаторов в асимметрическом органическом синтезе [1-11].

Дисимметричные ионнообменные и комплексообразующие полимеры получают методом полимеризации [1,8], введением дисимметричных компонентов в уже готовую макромолекулу [1-10] и методом поликонденсации [2,8,10]. При получении дисимметричных соединений методом полимер-аналогичных превращений в качестве высокомолекулярных соединений использованы: сополимеры стирола с п-дивинилбензолом [1,3,9,10], линейный полиэтиленимин [10], агароза [9], поливинилпиридин [3], кремнезем [11], полиакрилоилхлорид [12] и др.





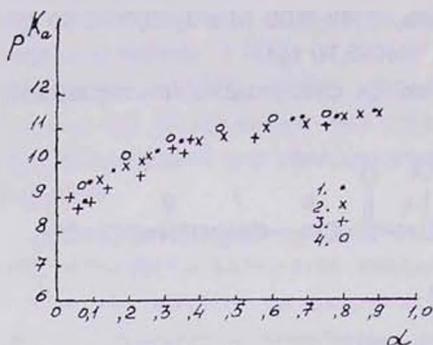


Рис. Зависимость  $pK_a$  от степени диссоциации  $\alpha$ : 1 — табл.1, вещество №9; 2 — табл.1, вещество №12; 3 — табл.2, вещество №4; 4 — табл.2, вещество №5.

ожидать, не всегда ионный обмен является количественным (табл. 1 и 2).

### Экспериментальная часть

Для получения ЭПХ и ПХБ использованы полихлоропрены марки "Наирит". Полимеры переосаждены из бензольного или хлороформного раствора спиртом. ЭПХ и ПХБ получены из полихлоропрена известными методами [14,15]. Растворители марки "ч.д.а", Д/ +/--винная кислота и ее соли марки "ч." использованы без очистки. ИК спектры сняты на приборе "UR-20", ПМР спектры — на приборе "Тесла BS-497", 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

**Взаимодействие ЭПХ и ПХБ с Д/ +/--винной кислотой и ее солями.** В круглодонную колбу помещали раствор ЭПХ или ПХБ, винную кислоту и ее соли, а в некоторых случаях прибавляли катамин АВ или ДМФА. В случае использования винной кислоты прибавляли также бикарбонат калия. Реакционную смесь некоторое время перемешивали при комнатной температуре, затем кипятили на водяной бане с обратным холодильником, после чего реакционную смесь отфильтровывали, осадок обрабатывали до нейтральной реакции. Переосаждали полимер из ДМФА или хлороформного раствора спиртом или смесью бензола с гексаном (табл.1,2).

полимеров вначале, без добавления метилата натрия, почти совпадают:  $pK_a$  винной кислоты равно 8,1, а среднее значение  $pK_a$  для 10-ти полимеров равно  $8,2 \pm 0,3$ .

В случае полимеров, которые не растворяются в щелочах, определены СОЕ по 0,1 N КОН и 0,05 N  $CuSO_4$  (табл.1,2) и на их основе определены % превращения эпоксидных групп. Как и можно было

## Взаимодействие ЭПХ и ПХБ с виннокислым натрием

Растворитель	К-во р-ра, мл	ЭПХ			Натрий виннокислый		Вода, мл	Продолжительность реакции $\varphi$ , при		Выход, г	Найдено, %		СОЕ мэкв/г по		% превращения по	
		% эпокси-сидрования	Количество		г	моль $\cdot 10^2$		комн. температуре	нагревания		С	Н	0,1 н KOH	0,05 н CuSO <sub>4</sub>	% С	СОЕ
			г	моль $\cdot 10^2$												
CHCl <sub>3</sub>	14	90	2,9	2,6	17,5	9,0	3	35	1	4,1	45,1	5,0			70	
" "	7,5	" "	1,9	1,7	4,7	2,4	1 <sup>а</sup>	29	12	1,9	45,7	5,2	0,9		30	12
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,5	" "	" "	" "	" "	" "	б	20	12	2,5	45,3	4,9			60	
CHCl <sub>3</sub>	10	87	1,6	1,4	4,0	2,1	1 <sup>а</sup>	28	9	1,6	45,8	5,3	1,3		46	16
" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	1	28	" "	1,8	45,0	5,4	3,1		75	67
" "	10	80	1,9	1,5	4,6	2,3	1	33	" "	2,5	45,1	4,4			80	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4,2	47	0,9	0,44	2,9	1,6	б	96	0	0,8	46,9	5,4	3,6		100	100
CHCl <sub>3</sub>	6,2	40	1,3	0,55	1,6	0,8	1 <sup>а</sup>	28	9	1,8	51,3	5,6		1,73	75	75
" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	1	" "	" "	2,0	47,9	5,0			95	
" "	9,3	18	1,5	0,30	5,8	3,0	3	35	1	1,9	50,8	4,6 <sup>б</sup>			100	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	17,6	50 <sup>г</sup>	2,3 <sup>г</sup>	1,2	3,5	1,8	д	28	9	2,8	48,0	5,7	2,3	1,9	60	60
" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	е	" "	" "	3,1	47,3	5,4	2,8	2,0	80	79

а. прибавлено 0,65 мл 50% катамина АВ, б. прибавлено 6 мл ДМФА, в. найдено, % Cl — 24,7

г. использован ПХБ, д. прибавлено 0,4 г 50% катамина АВ, е. прибавлено 3,9 мл ДМФА

Таблица 2

Взаимодействие ЭПХ с винной кислотой в присутствии гидрокарбоната калия  
(на моль хлороксирановых групп использовано 1,5 моля винной кислоты)

Растворитель	К-во р-ра, мл	ЭПХ			КНС <sub>3</sub> О моль·10 <sup>2</sup>	Продолжительность реакции $\tau$ , при		Выход, г	Найдено, %		СОЕ мэкв/г по		% превращения по	
		% эпокси-рования	Количество			комн. температура	нагрева-гии		С	Н	0,1 н КОН	0,05 н CuSO <sub>4</sub>	%С	даным титрования полимера
			г	моль ·10 <sup>2</sup>										
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,5	90	1,7	1,5	1,6	23	12	1,8	46,0	6,1	2,0		20	33
CHCl <sub>3</sub>	10,2	87	1,6	1,4	3,5	28	9	2,5	44,8	4,6			80	80
/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub> CO	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	2,3	44,6	4,5			83	82
CHCl <sub>3</sub>	29	80	5,9	4,7	12,9	33	4	8,1	45,4	4,9			70	65
/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub> CO	27	" "	5,0	4,0	11	" "	" "	7,8	45,5	4,9			65	55
CHCl <sub>3</sub>	10	" "	1,9	1,5	3,6	" "	12	2,6	45,3	4,7		1,7	80	83
/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub> CO	" "	" "	" "	" "	3,8	" "	9	3,4	45,1	4,7		1,9	90	85
/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub> CO	6	40	1,3	0,55	1,35	28	9	1,5	47,3	5,4	2,1	1,4	95	100

ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՊՈԼԻ/1-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԱՆՈՆԻԼԵՆ,  
2-ՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻԼԵՆԻ/ ՓՈՒՍԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԸ  
ԳԻՆԵԹԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԳՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵՅՅԱՆ

Նպատակ ունենալով սինթեզել նոր դիսսիմետրիկ պոլիմերներ, ուսումնասիրվել է պոլիքլորոպրենի էպոքսիդի և պոլի/1-քլոր-2-բուտանոնիլեն, 1-քլոր-բուտենիլենի/ փոխադրյալները գինեթթվի և նրա աղերի հետ: Մշակվել է պոլի/1-բուտանոն-2-իլտարտրատ-1,4-դիլի, 1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիլիները/ ստացման եղանակ:

Գտնվել է, որ դիսոցման աստիճանից  $P^{ka}$ -ի նկատմամբ կախումը բնորոշ է թույլ պոլիթթուներին:

THE REACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE AND  
POLY(1-CHLORO-2-BUTANONYLENE, 2-CHLORO-1-BUTENYLENE)  
WITH THE D(+) TARTARIC ACID AND ITS SALTS

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN, Zh. N. TERLEMEZYAN

The reaction of polychloroprene epoxide and poly(1-chloro-2-butanonylene, 2-chloro-1-butenylene) with the D(+) tartaric acid and its salts has been investigated. The methods of preparation of poly(1-butanon-2-yltartrat-1,4-diyl-1-chloro-1-buten-1,4-diyls) have been developed.  $P^{ka}$  as function of the degree of dissociation of polymers has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аллен Марк С. Хроматографическое разделение энантиомеров. М., 1991, с.288.
- [2] Энциклопедия полимеров. М., 1972, т.1, с.727.
- [3] Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе (под ред. П.Ходж и Д.Шерингтон). М., Мир, 1983, с.236, 389.
- [4] Рогожин С.В., Довенков В.А. // Успехи химии, 1927 (1968), т.37, №7, с.1327.
- [5] Рогожин С.В., Довенков В.А. // ДАН СССР, 1970, т.192, с.1288.
- [6] Rogozin S.V., Dovenkov V.A. // Chem.Comm., 1971, p.490.
- [7] Dovenkov V.A., Kurganov G. // Adv.Chromotogr., 1983, v.22, p.71.
- [8] Liu J.h., Kondo K., Takemoto K. // Makromol.Chem., 1983, v.184, p.1547.
- [9] Sacco D., Dellacherie E. // Makromol.Chem., 1981, v.182, p.763.
- [10] Overberger C.G., Morishima Y. // J.Polym.Sci., Polym.Chem., Bd.1980, v.18, p.1267.
- [11] Souse L.R., Sogah G.D.J., Hoffman D.J. // J.Am.Chem.Soc., 1978, v.100, p.4569.
- [12] Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967, с.295.
- [13] Сиггна С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983, с.134.
- [14] Дургарян А.А., Терлсезян Ж.Н., Аракелян Р.А. // ВМС, 1996, т.38Б, №2, с.340.
- [15] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Т. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.560.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА  
С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТИЛАКРИЛАТОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Н. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VIII 1996

Исследована сополимеризация *n*-диметиламинобензальдегида с акрилонитрилом и метилакрилатом под действием комплекса натрийнафталина, трет-бутилата натрия и лития. Определены относительные активности мономеров.

Удельные объемные сопротивления полученных сополимеров изменяются от  $1,2 \cdot 10^9$  до  $1 \cdot 10^{10}$  ом см, а термические энергии активации электропроводимости — от 1,3 до 1,9 эВ.

Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 15.

На примере сополимеризации бензальдегида и фурфурола с акрилонитрилом (АН) и метилакрилатом (МА) было показано, что ароматические альдегиды сополимеризуются с виниловыми мономерами по анионному механизму [1-3].

Известно также, что сополимеры, содержащие в молекуле электронодонорные и электроноакцепторные группы, проявляют интересные фотоэлектрические свойства [4].

С целью исследования влияния заместителя в бензольном кольце бензальдегида на его относительную активность при анионной сополимеризации с вышеуказанными мономерами и получения сополимеров, содержащих донорные и акцепторные группы, исследована сополимеризация с *n*-диметиламинобензальдегида (ДМАБ) с АН и МА под действием натрийнафталинового комплекса, трет-бутилата лития и натрия при 0-20°C в

ДМФА (табл.1,2) и определены относительные активности этих мономеров.

В ИК спектре сополимера АН с ДМАН имеют поглощения, характерные для бензольного кольца (3050-3100, 1600-1620, 1540, 810), для  $-C\equiv N$  (2200, 2250) и  $-C-O-$  (1100-1150  $cm^{-1}$ ). В спектре сополимера МА с ДМАН наблюдаются поглощения, характерные для бензольного кольца (3020, 3050-3100, 1625, 1540, 810), группы  $-C=O$  (1750),  $=C-O-$  (1260),  $-C-O-$  (1105, 1165  $cm^{-1}$ ).

Таблица 1

Сополимеризация ДМАН с АН при 0°С в ДМФА и электрические свойства сополимеров

Мол. % ДМАН в исходной смеси	Катализатор, мол. %	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол. % ДМАН в сополимере	$\rho_{yx} \cdot 10^{-10}$ Ом см при 72°С	Энергия активации электропроводности, эВ
Натрийнафталин							
15	1,0	1,5	55	23,1	8 <sup>а</sup>	0,12	1,8
30	0,25	1,4	23	19,9	16		
44	1,0	1,5	25	20,7	15	0,13	1,9
53	1,0	1,0	12	20,6	16		
68	1,0	18	5,7	19,7	18		
85	1,0	92	1,0	17,1	31		
25 <sup>б</sup>	0,1	0,75	37	21,1	14		
39 <sup>б</sup>	1,0	91,5	45	19,5	18	0,15	1,8
58 <sup>б</sup>	1,0	24	9	18,4	24		
Трет-бутилат лития							
16	1,0	1,5	50	22,0	11		
20	0,26	0,5	41	21,2	13	0,22	1,3
42	1,0	3,0	30	20,3	16 <sup>в</sup>	1,02	1,6
56	1,0	1,7	7	19,7	18		
65	0,7	2,7	3,5	16,7	32		
Трет-бутилат натрия							
16	1,0	1,5	26,6	20,2	16		
44	1,0	3,0	26,0	20,5	16		

а)  $[\eta] = 0,03$  дм/г, при 25°С в ацетоне,

б) температура реакции — 20°С

в)  $[\eta] = 0,04$  дм/г, при 25°С в ацетоне



альдегидной группы более важен, чем присоединение мономера  $M_1$ , иначе у углерода плотность отрицательного заряда будет мала и реакция замещения не будет протекать.

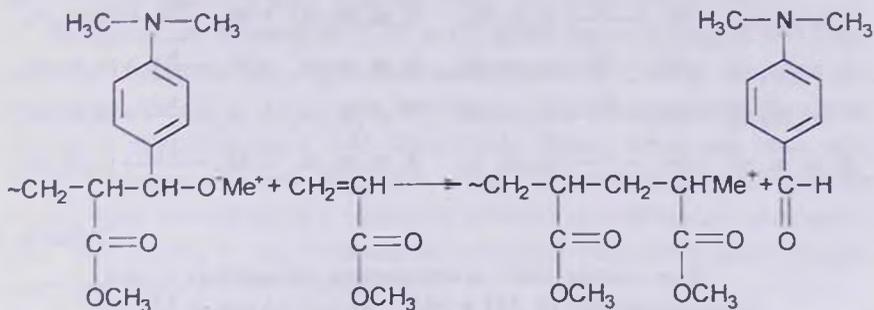


Таблица 2

Данные сополимеризации ДМАБ с МА при  $0^\circ\text{C}$  в ДМФА

Мол. % ДМАБ в исходной смеси	Катализатор, мол. %	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол. % ДМАБ в сополимере
Натрийнафталин					
11	1,0	4,0	-	4,0	30
16	2,2	2,3	32	3,8	29
18	1,0	1,6	4	3,4	25
23	3,0	4,4	22	4,3	32 <sup>а</sup>
31	1,0	1,9	7	4,2	32 <sup>б</sup>
46	1,0	8,0	1	3,6	26
50	2,7	1,4	11,2	4,0	30
Трет-бутилат лития					
10	1,0	4,0	7	4,1	31 <sup>б</sup>
18	"	2,0	1	3,4	25
30	"	12	9	3,5	26
47	"	20	1	3,8	25 <sup>в</sup>
Трет-бутилат натрия					
84	2,0	43	0,3	3,5	26
17	1,0	2	1	3,3	24
46	"	10	4	3,6	26

Характеристические вязкости  $dM/g$ , в ацетоне, при  $25^\circ\text{C}$

а)  $[\eta] = 0,04$ ; б)  $[\eta] = 0,03$ ;

в)  $\rho_{\text{гд}} = 9,2 \cdot 10^{10}$   $ом\text{см}$ , энергия активации электропроводности равна 1,4 эВ.

В предположении, что более вероятно влияние предыдущих групп на реакции роста цепи, нами принята следующая схема реакции роста цепи:

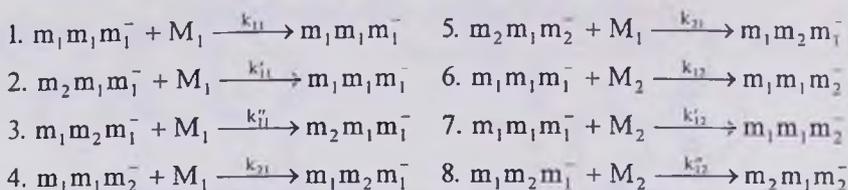


Таблица 3

Константы сополимеризации уравнения 1 при сополимеризации АН и МА с альдегидами в ДМФА

Мономер		Катализатор	Температура, 0°C	Константы			Литература
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>			r <sub>1</sub>	C	C <sub>1</sub>	
АН	БА	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OLi	0	0,30 <sup>a</sup>	1/r <sub>1</sub>	1/r <sub>1</sub>	1
"	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CONa	0	0,22	"	"	1
"	"	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Na <sup>+</sup>	-33±2	0,29	"	"	1
"	"	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Li <sup>+</sup>	-33±2	0,13	"	"	1
"	фурфурол	H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	0	0,40 <sup>a</sup>	"	"	2
"	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COLi	0	0,20	"	"	4
"	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CONa	-3±3	0,40	"	"	2
"	"	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Na <sup>+</sup>	-3±3	0,12	"	"	2
"	"	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Li <sup>+</sup>	-30±3	0,12	"	"	2
"	ДМАБ	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Na <sup>+</sup>	0	3,50	"	0,1	
МА	БА	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Na <sup>+</sup>	0	0,20	"	1/r <sub>1</sub>	3
"	"	H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	0	0,25	"	"	3
"	фурфурол	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Na <sup>+</sup>	0	0,12	"	"	3
"	"	H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	0	0,15	"	"	3
"	ДМАБ	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) Na <sup>+</sup>	0	0,0	"	"	
"	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COLi	0	0,0	0,2	0	

Реакция проведена в массе.

Если соблюдается квазистационарность по числу активных центров, а скоростью расхода мономеров на другие реакции можно пренебречь по сравнению с их расходами на реакции роста цепи, получается следующее уравнение состава сополимера:

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 + \frac{S(r_1 S^2 + 2S + C)}{(S + C)(S + C_1)}$$

где  $r_1 = K_{11} / K_{12}$ ,  $C = K_{12}^* / K_{11}^*$ ,  $C_1 = K_{12}^* / K_{11}^*$ ,  $S = [M_1] / [M_2]$

Найденные значения  $r_1$ ,  $C$  и  $C_1$  приведены в табл.3. Из этих данных следует, что при сополимеризации ДМАБ с АН, АН активнее ДМАБ, в то время как при сополимеризации бензальдегида и фурфурола с АН альдегиды более активны, чем АН. Этого можно было ожидать, т.к. *л*-диметиламино группа вследствие мезомерного эффекта сильно увеличивает электронную плотность у карбонильной группы, следовательно, уменьшает активность мономера  $M_2$ .

Вероятно, вследствие пространственного фактора имеет место уменьшение активности ДМАБ относительно активного центра мономера  $M_1$ , которому предшествует единица ДМАБ  $C_1 = 0,1$ . Такое влияние при сополимеризации с МА выражено сильнее ( $C_1 = 0$ ,  $C = 1$  и  $0,2$ ).

Исследованы также скорости сополимеризации (табл.4). Из этих данных следует, что при больших концентрациях АН и МА сополимеризация протекает вначале быстрее, а затем сильно замедляется.

Определены объемные удельные сопротивления и термические энергии активации электропроводимости некоторых сополимеров (табл.1), а также полиакрилонитрила на воздухе. Удельное сопротивление полиакрилонитрила при  $72^\circ\text{C}$  равно  $1,4 \cdot 10^{12}$ , при  $25^\circ\text{C}$  —  $5 \cdot 10^{14}$  *ом·см* (литературные данные  $10^{14}$  *ом·см*) [9], а энергия активации электропроводимости 2,3 эВ. Энергии активации рассчитаны по формуле  $\rho = \rho_0 e^{-E/2kT}$ .

Удельное сопротивление сополимеров на два-три порядка ниже, чем у полиакрилонитрила, а энергия активации электропроводности изменяется от 0,5 до 1 эВ. Это можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием между диметиламинобензальдегидными и нитрильными группами с образованием комплекса с переносом заряда. Действительно, в УФ спектре сополимера имеется сильное поглощение при 367 *нм* и слабое — при 323 *нм*. Эти поглощения не имеются ни у *л*-диметиламинобензальдегида, ни у полиакрилонитрила. В спектре имеется также поглощение при 260 *нм*, характерное для диметиламинофенильной группы [10].

Таблица 4

**Зависимость процента превращения от продолжительности  
реакции при сополимеризации ДМАБ  
с АН и МА в ДМФА при 0°C**

Концентрация, моль/л		Катали- затор, моль/л	Продолжи- тельность реакции, ч	% прев- ращения	% N в сополи- мера	[η] дм/г, в ацетоне, при 25°C
ДМАБ	виниловый мономер					
АН			натрийнафталин			
1,58	3,67	0,013	0,55	10		0,03
"	"	"	1,41	23	19,3	
"	"	"	2,75	41	19,9	
"	"	"	3,75	49		
"	"	"	22,70	53	19,6	
1,27 <sup>a</sup>	3,79	0,005	0,75	37	20,9	
"	"	"	4,90	37	21,2	
АН			трет-бутилат лития			
1,58	3,67	0,013	0,50	41		0,04
"	"	"	1,41	44	20,2	
"	"	"	2,75	55		
"	"	"	22,46	53		
1,05 <sup>a</sup>	0,55	0,012	2,67	4		
"	"	"	4,67	5		
"	"	"	20,16	19		
МА			натрийнафталин			
0,796	4,27	0,011	1,01	24	3,5	0,04
"	"	"	2,40	30	3,8	
"	"	"	13,80	36	3,7	
1,54	1,54	0,082	1,36	11	4,0	0,03
"	"	"	2,48	17		
"	"	"	3,36	27	3,8	
"	"	"	18,90	37	4,1	

a) Температура реакции -20°C

УФ спектр сополимера снят в ацетонитриле, что могло привести к образованию комплекса с переносом заряда с ацетонитрилом. Однако УФ спектры полимера, содержащего диме-

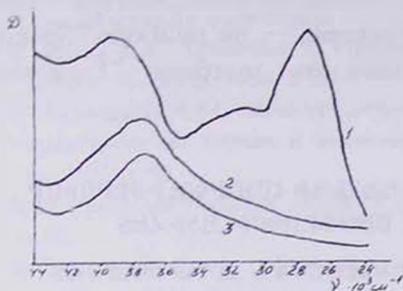


Рис. УФ спектры сополимера ДМАБ с АН в ацетонитриле (1) и поли(1-п-диметиламинофенил)имино-2-п-диметиламинофенил)аминотетраметилена, 1-хлор-1-бутенилена) — в спирте (2), в ацетонитриле (3).

тиламинофенильные группы — поли/1-(п-диметиламинофенил)имино-2-(п-диметиламинофенил)аминотетраметилена, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил/, снятые в ацетонитриле и этиловом спирте, почти не отличаются (рис.) и в них отсутствуют поглощения при 367 и 323 нм. Эти данные говорят о том, что комплекс с переносом заряда между ацетонитрилом и диметиламинофенильной

группой не образуется.

### Экспериментальная часть

Очистка МА, АН и ДМФА проведена по прописям [11,12], ДМАБ и комплекс натриянафталина получены известными методами [13,14]. Кристаллы ДМАБ высушены в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом и имеют  $T_{пл} = 73^{\circ}\text{C}$ . Алкоголяты лития и натрия получены по [15]. Для сополимеризации использован свежеперегранный в атмосфере азота ДМАБ при  $149^{\circ}/4 \text{ кПа}$ . Сополимеризация ДМАБ с АН и МА проведена в ампулах по описанию [1]. К диметилформаидному раствору ДМАБ определенной концентрации добавлен сомономер и при соответствующей температуре добавлен катализатор. Реакция остановлена прибавлением 0,5 н раствора соляной кислоты эквивалентно количеству катализатора. Сополимеры переосаждены дважды из ацетонового раствора водным спиртом (2:1), затем сополимер АН осажден из ацетонового раствора эфиром, а АМ — промыт эфиром.

Сополимеры высушены при  $50^{\circ}/0,4 \text{ кПа}$  до постоянного веса. Азот в сополимерах определен методом Дюма, скорость сополимеризации определена весовым методом — осаждением полимера. ПМР спектры сняты на спектрометре "Hitachi Perkin-

Elmer R-20" с рабочей частотой 69 МГц в СДС13, с внутренним стандартом ГМДС. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", пленка на кристалле КВг, УФ спектры — на приборе "Specord". Электропроводимость определена на приборе "Тераомметр Е6-137".

## Պ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՔԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պ-դիմեթիլամինոբենզալդեհիդի համապոլիմերումը ալրիլո-  
նիտրիլի և մեթիլակրիլատի հետ. նատրիումնաֆթալինի, ինչպես նաև նատրիումի և  
լիթիումի երր-բուտիլատների ազդեցությունը: Որոշվել են մոնոմերների հարա-  
բերական ակտիվությունները: Ուսումնասիրվել են ստացված համապոլիմերների  
էլեկտրական հատկությունները: Համապոլիմերների որոշված տեսակարար դիմա-  
դրությունները փոփոխվում են  $1,2 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{10}$  օհմ սմ սահմաններում, իսկ  
էլեկտրահաղորդականության ջերմային ակտիվացման էներգիաները՝ 1,3-1,9 էՎ  
սահմաններում:

## THE COPOLYMERIZATION OF P-DIMETHYLAMINO BENZALDEHYDE WITH ACRYLONITRILE AND METHYL ACRYLATE

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN, N. A. DURGARYAN

The copolymerization of p-dimethylaminobenzaldehyde with acrylonitrile and  
methyl acrylate in the presence of sodium naphthalene complex, with sodium and  
lithium tertbutylates has been studied. The copolymerization constants have been  
determined. Electrical conductivity of the obtained copolymers has been studied.  
The specific resistances are changed within the  $1,2 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{10}$  ohm cm range, the  
activation energy of electrical conductivity is equal to 1,3-1,9 eV.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Бадоян Э.А., Карапетян Ж.Н. // Арм.хим.ж., 1987, т.37, №6, с.368.
- [2] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Мартиросян А.А. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №12, с.762.
- [3] Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Покрипян Э.В. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №11, с.727.
- [4] Natansohn A., Flascher S. // J. Polim. Sci. PIE, 1984, v.22, p.579.
- [5] Ерусалимский Б.Л., Лобецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л., Химия, 1974, с.79.
- [6] Дургарян А.А., Бегинян Р.М. // Изв.АН Арм. ССР, хим.науки, 1965, т.18, №2, с.139.

- [7] Дургарян А.А., Аракелян Р.А. // ВМС, А, 1967, т.9, №1, с.114.
- [8] Дургарян А.А. // ВМС, А, 1966, т.8, №2, с.226.
- [9] Энциклопедия полимеров, т.1, М., Советская энциклопедия, 1972, с.49.
- [10] Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., Мир, 1964, с.211.
- [11] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972, с.66.
- [12] Макромолекулярные синтезы (ред. Эллиот Дж.). М., Мир, вып.2, 1969, с.93.
- [13] Organic Syntheses collective, v.1, New York, London, Sydney, John Wiley and Sons, 1941, p.214.
- [14] Сренсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров, М. Л., вып.2, 1963, с.242.
- [15] Талалаева И., Царева Г.В., Симонов А.П., Кошечков К.А. // Изв.АН СССР, сер.хим., 1964, №4, с.638.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.003

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В СИСТЕМЕ  
[CuO–Al] ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКИ

Т. А. КОСТЯНЯН, А. Р. ТОРОСЯН и В. Г. МАРТИРОСЯН

Институт общей и неорганической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1997

Известно, что механохимическая обработка ряда оксидов и сульфидов металлов с более активными металлами (Mg, Al) приводит к восстановлению металлов с образованием оксидов и сульфидов активных металлов [1,2], причем в работе [3] отмечается, что в системах [MoS<sub>2</sub>–Mg] и [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Si] образуются аморфные металлические порошки Mo и Fe. Образование аморфных металлов, по-видимому, является одним из неизбежных этапов в процессе этого восстановления и требует более детального и обширного исследования.

Несмотря на многочисленные исследования в этой области механизм взаимодействия твердофазных компонент и кинетика протекания реакции, инициированной механическим воздействием, остаются невыясненными.

С этой точки зрения интерес представляет механохимическое восстановление оксида меди (II). Нами была исследована стехиометрическая смесь [CuO–Al], в которой при механичес-

кой обработке реакция восстановления протекает за строго определенное время и заканчивается взрывом.

В качестве реагентов использовались оксид меди (II) квалификации "ч.д.а.", порошок металлического алюминия квалификации "ч.", с размером частиц  $1-30 \cdot 10^{-6}$  м. Стехиометрическая смесь в количестве 5 г засыпалась в барабан вибрационной мельницы объемом 200 мл, заполненный на 2/3 стальными парами диаметром 8 мм. Механическая обработка проводилась при амплитуде 4 мм в течение 20-21 мин. Учитывая, что при описанных условиях через 20-21 мин после начала механической обработки происходит взрыв, исследования в рассмотренной системе проводились после взрыва и непосредственно перед взрывом (в активированном состоянии). Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре "Дрон-3" с  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  излучением. Электронно-микроскопические исследования проводились сканирующим электронным микроскопом ("Тесла", Чехословакия).

На рис.1 приведены результаты рентгенофазового анализа реакционной смеси [Cu-Al]. Как видно из рисунка, взаимодействие реагентов происходит уже на промежуточной стадии (рис.1,б). Об этом свидетельствует то, что наряду с исходными CuO и Al на рентгенограмме фиксируются характерные пики металлической меди с искаженной кристаллической структурой (частичная аморфизация), причем пики, соответствующие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отсутствуют (рис.1,б). Это может быть обусловлено либо аморфностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Cu, либо мелкодисперсностью продуктов.

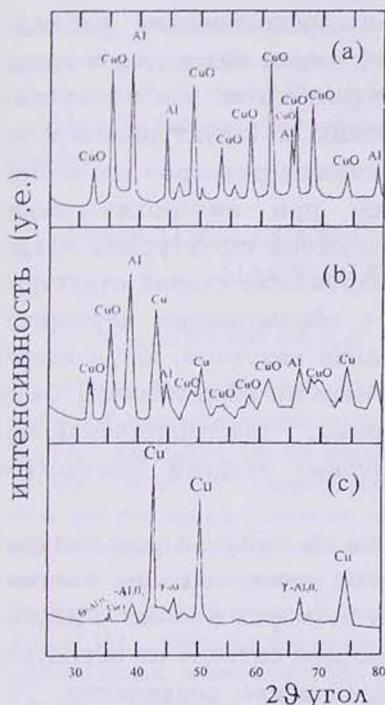


Рис.1. Рентгенограммы смеси [Cu-Al]: а) исходная смесь, б) активированная смесь, в) после взрыва.

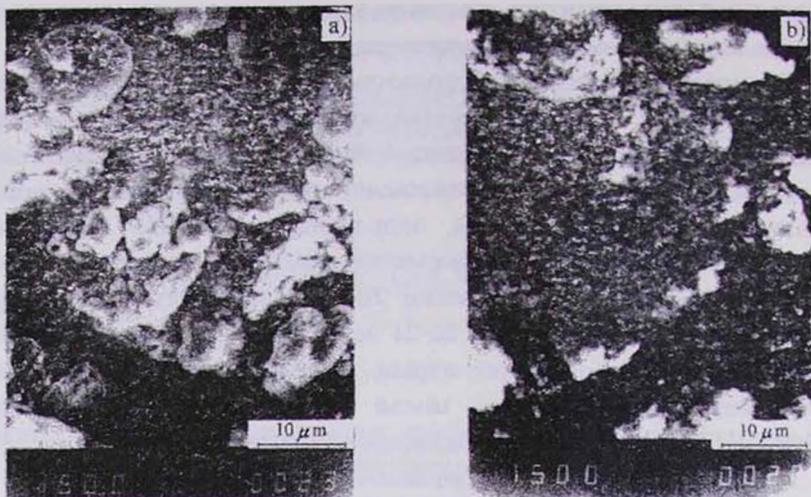


Рис.2. Электронно-микроскопические данные смеси [Cu-Al]:  
а) исходная смесь, б) активированная смесь.

Как показывают электронно-микроскопические наблюдения, размеры частиц в реакционной смеси находятся в пределах  $10\text{-}15 \cdot 10^{-6}$  м (рис.2, б.). Это говорит о том, что искажения, показанные на рентгенограмме, связаны со структурными искажениями продуктов, а не с уменьшением размеров их частиц. Образование аморфных продуктов при механохимических реакциях хорошо согласуется с идеологией структурной макрохимии (СМК), согласно которой, разрушение старой структуры и образование новой происходит с образованием неупорядоченного состояния вещества [4]. Такие ситуации, когда старая структура уже разрушена, а новая еще не образовалась, более вероятны для высокотемпературных, быстропротекающих процессов, имеющих высокие значения энергии химической активации [5].

При механической обработке еще до взрыва в реакционной среде образуется конгломерат частиц, составляющих систему  $\text{CuO-Cu-Al-Al}_2\text{O}_3$ . Из-за различий в размерах ионных радиусов и структурных типов компонент в данной системе не образуются твердые растворы и интерметаллические соединения. Это приводит к искажению кристаллической структуры всех компонент и возникновению локальных напряжений в них. Об этом свидетельствует увеличение на несколько порядков скорости

горения активированной смеси при уменьшении температуры воспламенения в 2-3 раза. Важно отметить, что возникновение такого состояния происходит не скачкообразно, а непрерывно, что позволяет после определенного времени механической обработки в активированной смеси проводить низкотемпературный синтез продуктов (до 400°C) [2] с сохранением искаженной структуры. Таким образом, в результате структурных изменений, происходящих при механической обработке, в системах с высокой энергией активации  $E_a \sim 400-500$  кДж/моль (какой является рассматриваемая система [CuO-Al]) представляется возможным проведение низкотемпературного синтеза с получением аморфных продуктов.

### СuO-Al ՀԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ՀԵՏԵՎԱՆՔՈՎ ԱՌԱՋԱՅՈՂ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Տ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Վ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ մեխանիկական մշակման հետևանքով CuO-Al համակարգում տեղի են ունենում առաջացող կոմպոնենտների (Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) կառուցվածքային փոփոխություններ: Դա բացատրվում է մեխանիկական ազդեցության հետևանքով Cu-CuO-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> մասնիկների կոնգլոմերատների և հետագա մշակման ընթացքում բյուրեղային կառուցվածքի աղավաղման և տեղային լարվածությունների առաջացմամբ:*

### STRUCTURAL CHANGES ACCUMULATED BY MECHANICAL ALLOYING IN THE (CuO-Al) SYSTEM

T. A. KOSTANYAN, A. R. TOROSYAN and V. G. MARTIROSYAN

The mechanisms of solid-phase chemical reduction of CuO-Al by aluminum under influence of impulsive mechanical alloying (IMA) have been investigated. It has been established that the explosive kinetics of this reaction is the result of the so called "activated" complex particles. Being conglomerated during the plastic flow and the chemical reaction, these particles represent a compact mixture of reactants and form products with crystalline structure irregularities. Due to the current structural changes part of mechanical energy is continuously accumulated in the form of internal energy decreasing the value of activation energy. After some time of IMA, when the activation energy becomes comparable with the energy of external action, inflammation and detonation take place. It has been shown, that as a result of mechanical alloying in CuO-Al system, it is possible at low temperature of synthesis to work up amorphous products.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Rusanov V., Chakuruv C.* // J. of Solid State Chemistry, 1989, vol.79, №2, p.181.
- [2] *Danelyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V., Yenikalopyan N.S.* // Modern Physics Letters B, 1991, vol.5, №19, p.1301.
- [3] *Danelyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V.* // Modern Physics Letters B, 1991, vol.5, №20, p.1355.
- [4] *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок, Пленарный доклад на Международном симпозиуме "Combustion and Oslasma of Synthesis of High-Temperature Materials", San-Fransisco, 23-26 October, 1988.
- [5] *Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Питюлин А.Н.* В сб.: "Процессы горения в химической технологии и металлургии", Черноголовка, 1975, с.113.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**  
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.636 + 547.323

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАСЧЕТЫ 3-ФОРМИЛ- И 3-ЦИАНО-2-  
МЕТОКСИКАРБОНИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ**

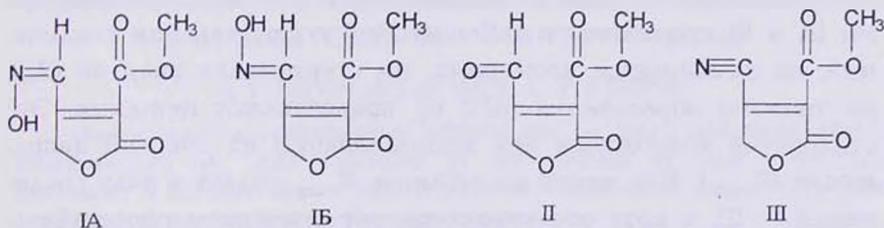
А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 XI 1996

Конформационный анализ оксима 3-формил-2-метоксикарбонил-2-бутен-4-олида I показал, что содержание s-транс-форм анти-IA и син-IB изомеров в равновесной смеси составляет 94,32% [1].

В настоящей работе методом ММР2 [2] проведены конформационные расчеты 3-формил-(II) и 3-циано-(III)-2-метоксикарбонил-2-бутен-4-олидов с целью сравнения их физических и химических свойств со свойствами оксима I.



Расчет соединения II выявил лишь s-транс-форму. Содержание s-цис-формы в равновесной смеси пренебрежимо мало. s-Транс-форма существует в виде двух ротамеров, которые возникают при вращении сложноэфирной группы вокруг связи C—C и находятся в динамическом равновесии. Те же ротамеры появляются и для соединения III, однако углы в минимумах несколько меньше, чем для соединения II.

Для оценки степени сопряжения сложноэфирной группы с  $\pi$ -системой молекулы нами был вычислен средний угол ориентации  $\varphi$  в ротамерах соединений II и III.

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

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

Из расчета следует, что этот угол равен  $34,7$  и  $28,6^\circ$ , соответственно. Энергия сопряжения медленно убывает при малых значениях межплоскостного угла, а затем это уменьшение происходит очень резко. Следовательно, в отличие от оксима I ( $\varphi = 47,7^\circ\text{C}$ ) [1], ИК спектр которого содержит карбональную полосу при  $1740\text{ см}^{-1}$ , в спектрах соединений II и III следует ожидать понижения частоты этой группы. Действительно, соединения II и III поглощают при  $1730$  и  $1725\text{ см}^{-1}$ , соответственно [3]. С другой стороны, значение карбонильной частоты формильной группы соединения II при  $1690\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о большой степени сопряжения этой группы с  $\pi$ -системой молекулы [4]. Это подтверждается расчетными данными, которые показали, что формильная группа ориентирована вблизи  $180^\circ$ .

Расчитанные энергии соединений II и III вместе с энергиями IA и IB приведены в таблице. При сопоставлении соединений, не являющихся изомерами, ни стерические энергии ( $E_{\text{ст}}$ ), ни теплоты образования ( $\Delta H$ ) не представляют ценности. Это становится возможным при использовании их энергий напряжения ( $E_{\text{напр}}$ ). Как видно из таблицы,  $E_{\text{напр}}$  падает в ряду соединений I—III, и хотя она характеризует относительную стабильность молекул, их реакционная способность будет зависеть от энергий активации тех реакций, которые ведут к менее напряженным молекулам [5]. Скорости реакций конформеров I—III или геометрических изомеров, как в случае оксима I, зависят от разности энергий реагентов и переходного состояния. Если же переходные состояния различаются мало, то о скоростях можно судить только по напряжениям в исходных молекулах.

Энергетические характеристики I–III, кДж/моль

Соединение	$E_{ст}$	$E_{нагр}$	$\Delta H$
IA	214,17	196,43	-438,19
IB	207	189	-443,97
II	94,02	72,10	-658,04
III	92,21	70,28	-399,20

Как указывалось выше, оксим I существует в основном в s-транс-формах IA и IB. Реакция соединения II с гидроксиламином могла бы контролироваться как термодинамическим, так и кинетическим фактором. Однако данная реакция идет под конформационным контролем, т.е. определяющим является кинетический фактор, т.к. отношения концентраций s-транс- и s-цис-форм продукта I и исходного соединения II почти не меняются. Следовательно, скорость этой реакции существенно больше скорости перехода между конформерами соединения II.

Работа осуществлена в рамках темы 607-93, финансируемой из централизованных государственных источников РА.

### 3-ՖՈՐՄԻԼ- ԵՎ 3-ՑԻԱՆ-2-ՄԵԹՕԲՄԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԳՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՆԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ա. Վ. ՄԽԻՏԻԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մոլեկուլային մեխանիկայի MMP2 եղանակով կատարված են 3-ֆորմիլ- և 3-ցիան-2-մեթօքսիկարբոնիլ-2-բուտեն-4-օլիգների կոնֆորմացիոն ճաշվարկներ: Ցույց է տրված, որ այդ միացությունների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները կախված են նրանց կոնֆորմացիոն առանձնահատկություններից:

### CONFORMATIONAL CALCULATION OF 3-FORMYL AND -3-CYANO-2-METHOXYCARBONYL-2-BUTENE-4-OLIDES

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISYAN

The conformational calculation of 3-formyl- and -3-cyano-2-methoxycarbonyl-2-butene-4-olides has been performed by the methods of MMP2 molecular mechanics. It has been shown, that the physical and chemical properties of these compounds depend on their conformational features.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мхитарян А.В., Аветисян А.А. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.144.
- [2] Allinger N.L. // L. Am. Chem. Soc., 1977, vol.99, №25, p.8127.
- [3] Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
- [4] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с.261.
- [5] Буркерт У., Элинджер Н. Молекулярная механика. М., 1986, с.215.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ  
ЭНЕРГИЙ КОНФОРМЕРОВ АНТИ- И СИН-ИЗОМЕРОВ ОКСИ-  
МА 2-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-3-ФОРМИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 XI 1996

Ранее [1] проведенный методом молекулярной механики конформационный анализ анти- и син-изомеров оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида (I) выявил наиболее предпочтительные конформеры этого соединения.

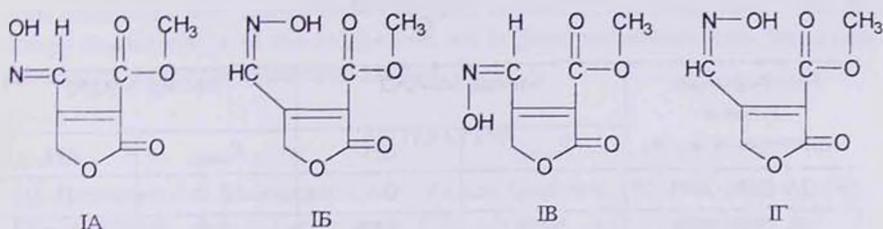
Для изучения и предсказания поведения оксима I в химических реакциях, в частности, при исследовании структуры переходного состояния, использование квантовохимических методов представляется очевидным. Поскольку точность квантовохимических методов расчета геометрического строения молекул значительно уступает результатам молекулярной механики, то рассчитывались конформеры, полученные из данных конформационного анализа анти- и син- изомеров оксима I.

Для исследования механизмов реакций соединения I, в частности, процесса дегидратации в рамках метода MNDO, прежде всего необходимо убедиться в том, что выбранный метод расчета правильно отражает энергетику самих конформеров.

Экспериментально было показано [2], что оксим 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в присутствии  $\text{POCl}_3$  превращается в 3-цианпроизводное с выходом 47,8%, что

свидетельствует об участии в данной реакции лишь одного из его изомеров. Известно также [3], что дегидратация альдоксимов идет наиболее успешно, если атом Н и группа ОН находятся в транс-положении относительно друг друга. Однако анти-элиминирование не является универсальным процессом. Пространственные факторы могут повышать энергию переходного состояния анти-элиминирования до такой степени, что син-элиминирование становится предпочтительным [4]. Следовательно, для исследования механизма этой реакции, а также оценки реакционной способности соединения I необходимо, как указывалось выше, сравнить относительные энергии его конформеров, полученные с помощью двух независимых методов расчета.

Методом MMP2 [5] найдены конформеры IA-IG [1]. Показано, что содержание s-транс форм IA и IB в равновесной смеси является подавляющим.



Расчет этих же конформеров методом MNDO [6] показывает, что син-изомер стабильнее анти-изомера. Разность полных энергий ( $E_{\text{полн}}$ ) между их s-транс формами IA и IB равна 2,81 кДж/моль, а s-цис формы IB и IG менее выгодны соответствующих s-транс форм (табл.). Эти результаты хорошо согласуются с энергиями напряжений ( $E_{\text{напр.}}$ ) IA и IG, полученных методом MMP2.

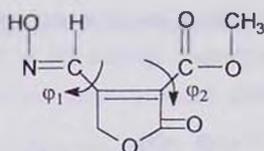
Относительная устойчивость конформеров IA-IG подтверждается также сравнением их теплот образования ( $\Delta H$ ). Хотя метод молекулярной механики MMP2 находится вне конкуренции с любым методом расчета теплот образования [7], тенденция в изменении их величин, рассчитанных методом MNDO, правильно передается расчетом.

Способностью к внутримолекулярной циклизации обладает лишь анти-изомер соединения I. Легкость циклизации зависит от возможности контакта реагирующих центров. В s-транс

форме IV межатомное расстояние между кислородом оксимной группы и углеродом метаксикарбонила равно 0,535 нм, а в s-дис форме II, концентрация которого на пять порядков меньше по сравнению с IV [1], это расстояние равно 0,318 нм. Межатомные расстояния в анти-изомере значительно превышают равновесное, и поэтому даже в наиболее благоприятном для циклизации конформере II необходимо вращение заместителей лактонового кольца вокруг связей C-C, что требует дополнительной затраты энергии.

Таблица

Относительные энергии конформеров IA-II, рассчитанные методами MNDO и MMP2, кДЖ/моль



Конформеры, углы в минимумах $\phi_1, \phi_2$	Метод MNDO		Метод MMP2	
	$E_{\text{полн.}}$	$\Delta H$	$E_{\text{напр.}}$	$\Delta H$
IA (180, 310)	0	0	0	0
IB (350, 300)	3,03	3,52	7,54	8,15
IV (180, 50)	2,81	3,26	7,00	5,68
II (40, 55)	9,48	9,92	14,56	19,83

Таким образом, результаты расчетов относительных энергий конформеров IA—II, полученные двумя независимыми методами, хорошо согласуются друг с другом и, следовательно, метод MNDO может успешно применяться для исследования механизмов реакций и оценки реакционной способности подобных систем.

Работа осуществлена в рамках темы 607-93, финансируемой из централизованных государственных источников РА.

**2-ՄԵԹՕԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-3-ՖՈՐՄԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ՕՔՍԻՄԻ ԱՆՏԻ-  
ԵՎ ՍԻՆ-ԻԶՈՄԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿԱՆ  
ԷՆԵՐԳԻԱՆԵՐԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ**

**Ա. Վ. ՄՆԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

*MNDO* եղանակով կատարված են 2-մեթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-2-բուտեն-4-օլիդի օքսիմի անտի- և սին-իզոմերների կոնֆորմերների հարաբերական էներգիաների քվանտաքիմիական հաշվարկները: Ցույց է տրված, որ այդ միացության կոնֆորմերների էներգետիկական լավ համաձայնության մեջ է գտնվում մոլեկուլային մեխանիկայի համապատասխան արդյունքների հետ:

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF THE RELATIVE  
ENERGIES FOR CONFORMERS OF ANTI- AND SYN- ISOMERS  
OF 2-METHOXYCARBONYL-3-FORMYL-2-BUTENE-4-OLIDE OXIME**

**A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISYAN**

Calculation of relative energies of 2-methoxycarbonyl-3-formyl-2-butene-4-olide oxime has been carried out by MNDO method. It has been shown, that the energy characteristics of the conformers are in good accordance with the results obtained by molecular calculation method.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Мхитарян А.В., Аветисян А.А. // Хим.ж.Армении, 1997, т.50, №3-4, с.144.
- [2] Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г. // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
- [3] Марч Дж. Органическая химия. М., Мир, 1988, т.4, с.77.
- [4] Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М., Мир, 1976, с.339.
- [5] Allinger N.L. // J.Am.Chem.Soc., 1977, v.99, №25, p.8127.
- [6] Dewar N.J.S., Thiel W. // J.Am.Chem.Soc., 1977, v.99, №15, p.4899.
- [7] Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М., Мир, 1986, с.218.

НЕОБЫЧНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛЛИЛБРОМИДА  
В 1,2-ДИБРОМПРОПАН ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

К. А. КУРГИНЯН, А. А. НАЗАРЯН и М. А. ЕРИЦЯН

Ереванский государственный педагогический институт им. Х.Абовяна

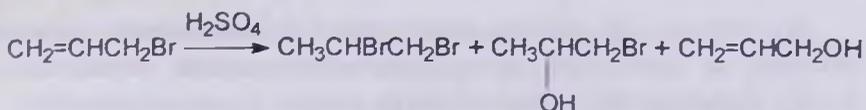
Институт прикладной химии РА "АРИАК", Ереван

Поступило 5 XI 1997

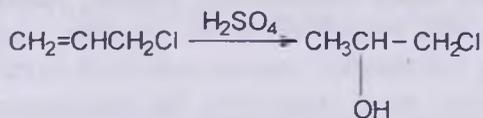
Нами было обнаружено, что при получении аллилбромидов из аллилового спирта под действием серной кислоты и бромистого калия наряду с основным продуктом образуются незначительные количества 1,2-дибромпропана. Следует отметить, что образование последнего наблюдалось также Бодриковым и Окраковой [1] при хроматографическом исследовании продуктов алкилирования бензола аллилбромидом в присутствии серной кислоты.

С целью превращения 1,2-дибромпропана в основной продукт реакции и выяснения возможного пути его образования из аллилового спирта в настоящей работе нами было более подробно изучено взаимодействие бромистого аллила с серной кислотой.

Варьированием соотношения реагентов и температуры реакции найдены оптимальные условия, обеспечивающие 67% выход 1,2-дибромпропана. Среди продуктов реакции обнаружены также 1-бром-2-пропанол и аллиловый спирт.

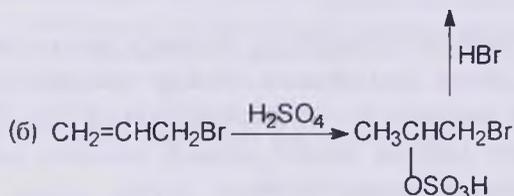
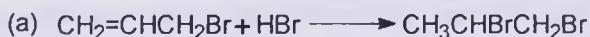
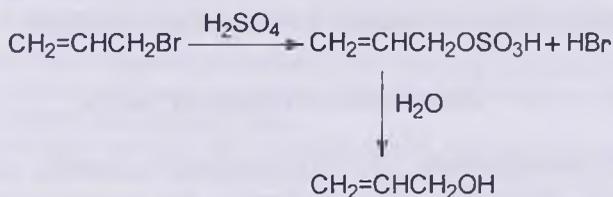


Исследования показали, что в тех же условиях реакции из хлористого аллила получается 1-хлор-2-пропанол с выходом 43%, что находится в соответствии с литературными данными [2].



Отметим, что реакция бромистого аллила с серной кислотой ранее была изучена Пономаревым и др. [3], утверждающими, что в ее результате получается 1-бром-3-пропанол. Однако повторением этого опыта в описанных авторами условиях нами показано, что в этих условиях в основном получается 1,2-дибромпропан. Среди продуктов реакции обнаружены также аллиловый спирт и небольшое количество 1-бром-2-пропанола.

Образование указанных продуктов из аллилбромидов можно представить следующей схемой:

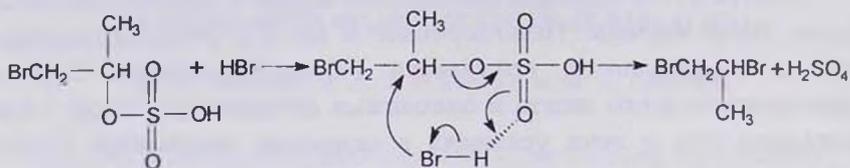


Согласно пути (а), бромистый водород, выделяющийся в результате первоначального образования моноаллилового эфира серной кислоты, гидробромирует бромистый аллил, приводя к 1,2-дибромпропану.

По пути же (б) сначала имеет место присоединение серной кислоты по винильной группе бромистого аллила, затем замещение гидросульфат-аниона бромид-ионом.

Специально поставленным опытом показано, что бромистый аллил в использованных выше условиях не присоединяет бромистого водорода, что исключает путь (а).

Полученные нами экспериментальные данные позволяют предположить, что, вероятнее всего, реакция идет по пути (б), причем стадия замещения гидросульфатной группы бромид-ионом, по-видимому, идет синхронно, без промежуточного зарождения карбокатиона по схеме:



Хроматографически обнаружено, что аналогичный ход реакции наблюдается также в случае 1,4-дибром-2-бутена, который в результате взаимодействия с серной кислотой приводит к 1,2,4-трибромбутану, правда, с небольшим выходом.

## Экспериментальная часть

**1,2-Дибромпропан.** В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещали 60,5 г (0,5 моля) аллилбромида и при перемешивании по каплям добавляли 25 мл конц. серной кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 65-70°C.

Реакция протекает экзотермично, поэтому время от времени реакционную смесь охлаждали. После добавления всего количества серной кислоты смесь перемешивали при температуре 65-70°C 20 мин. Иногда подача серной кислоты не сопровождается выделением тепла. В этом случае после подачи серной кислоты реакционную смесь осторожно нагревали до 70°C, после чего перемешивали еще 20 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осторожно добавляли 10 мл воды и с водяным паром отгоняли 38-40 г сырца 1,2-дибромпро-

пана. Органический слой отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия. Перегонкой получали 34 г (67%), 1,2-дибромпропана с т.кип. 136-138°/680 мм, 52-53°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,5200,  $d_4^{20}$  1,9246.

1-Хлорпропанол-2. Аналогично из 38,3 г (0,5 моля) аллилхлорида и 25 мл конц. серной кислоты при температуре 45-50°C получали 20,5 г (43,4%) 1-хлорпропанола-2 с т.кип. 122-127°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4398 [2].

## ԱԼԼԻԲՐՈՄԻԿԻ ԱՆՍՈՎՈՐ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ 1,2-ԵՐԿԵՐՈՄՊՐՈՊԱՆԻ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Յույց է արված, որ ալիլբրոմիդի և ծծմբական թթվի փոխազդեցությունը կարելի է իրականացնել այնպես, որ իբրև սեպարատի հիմնական արգասիք առաջանա 1,2-երկբրոմպրոպան: Ստացված փորձնական տվյալները խոսում են հոգուտ մի սխեմայի, որն իր միջ ներառում է ալիլբրոմիդին ծծմբական թթվի սկզբնական միացումը, հիդրոսուլֆատային խմբի բրոմիդ-իոնով հետագա տեղակալմամբ:

## UNUSUAL TRANSFORMATION OF ALLYLBROMYDE TO 1,2-DIBROMPROPANE UNDER THE ACTION OF CONCENTRATED SULFURIC ACID

K. A. KURGINYAN, A. A. NAZARYAN and M. L. YERITSYAN

It has been noticed that on preparation of allyl bromide by the reaction of allyl alcohol with sulfuric acid and potassium bromide the formation of negligible amounts of 1,2-dibromopropane takes place.

To bring to light a possible way of formation of 1,2-dibromopropane from allyl alcohol we have investigated the reaction of allyl bromide with sulfuric acid.

By varying of the reagents ratio and the reaction temperature we have found the optimal conditions, ensuring 67% yield of 1,2-dibromopropane. 1-Bromo-2-propanol and allyl alcohol as the reaction products were obtained as well.

Under the same conditions allyl chloride forms 1-chlor-2-propanol with 43% yield in accordance with the literature data.

Earlier Ponomaryov and others investigated the reaction of allyl bromide with sulfuric acid resulting in the formation of 1-bromo-3-propanol. However under the same experimental conditions we obtained only 1,2-dibromopropane.

It has been disclosed by GLC analysis that the same reaction course takes place in the case of 1,4-dibromo-2-butene, forming, as a result of the reaction with sulfuric acid, 1,2,4-tribromobutane with small yield.

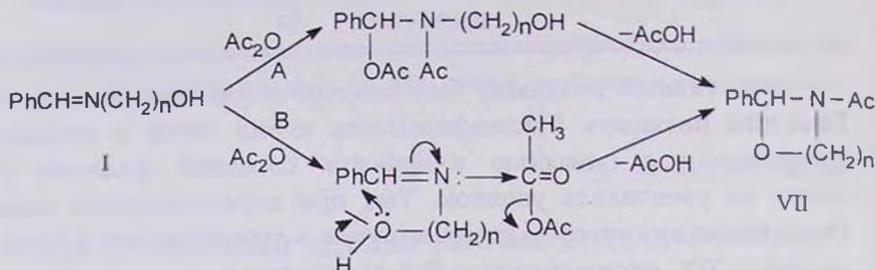
## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бодриков И.В., Окракова И.С. // ЖОрХ, 1967, т.3, №9, с.1706.
- [2] Магидсон О.Ю., Федосова В.М. // Мед. промышленность СССР, 1957, №3, с.25; РЖХ, 1957, 18, 60533.
- [3] Пономарев Ф.Г., Есипова Л.Г., Ламтева О.Г., Мизилина М.Ф., Форберова Б.Ж. // Тр. Воронежского ун-та, 1958, 49, с.9, РЖХ, 1960, 133317.
- [4] Свойства орг. соединений. Справочник, Л., Химия, 1984.





способствует протеканию реакции не через присоединение – внутримолекулярное замещение (путь А), а по синхронному механизму (путь В) с образованием оксазациклоалканов VII.



### Экспериментальная часть

ПМР спектры ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.) сняты на приборе "Perkin-Elmer R-12B" (60 МГц) и "Varian" (250 МГц).

Получение  $\beta$ -/ $\beta$ -хлор-2-бутенил-1/оксиэтилбензальмина (IV). 21,1 г (0,02 моля) бензальдегида и 30 г (0,02 моля)  $\beta$ -/ $\beta$ -хлор-2-бутенил-1/оксиэтиламина в 50 мл бензола нагревают с насадкой Дина-Старка до полного выделения воды. Затем отгоняют бензол и остаток перегоняют под вакуумом. Получают 40 г (84,2%) имина IV с т.кип.  $136^\circ\text{C}/1 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,5466. ПМР спектр: 1,86 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,51 уш. с (4H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ); 3,91 д (2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}$ ,  $J=5 \text{ Гц}$ ); 5,37 т (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ,  $J=5 \text{ Гц}$ ); 7-7,7 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8,08 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

Взаимодействие  $\beta$ -ацетоксиэтилбензальмина (Va) с ацетилхлоридом в пиридине. К 3,82 г (0,02 моля) соединения Va в 10 мл пиридина при  $0-5^\circ\text{C}$  добавляют по каплям 2,13 г (0,028 моля) хлористого ацетила, затем перемешивают при той же температуре 2 ч и еще 2 при  $25-30^\circ\text{C}$ , после чего реакционную смесь вливают в воду, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют хлороформом. Объединенный экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$  и после отгонки растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Получают 2,3 г (79,3%)  $\beta$ -ацетаминоэтил-/ацетата (VIa), т.кип.  $117-118^\circ\text{C}/2 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4720. ПМР спектр: 1,84 с (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}$ ); 1,95 с (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}$ ); 3,37 т (2H,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ,  $J=4,5 \text{ Гц}$ ); 4,03 т (2H,  $\text{CH}_2-\text{N}$ ,  $J=4,5 \text{ Гц}$ ); 5,95 ш (1H, NH) [4].

Взаимодействие  $\gamma$ -ацетоксипропилбензальмина (Vб) с ацетилхлоридом в присутствии пиридина. Аналогичным образом при взаимодействии 4,1 г (0,02 моля) соединения Vб с 0,028 моля ацетилхлорида в 10 мл пиридина получают 2,5 г (80,1%)  $\gamma$ -ацетаминопропил/ацетата (VIб), с т.кип. 148-150°C/2-3 мм.  $n_D^{20}$  1,5082. ПМР спектр: 1,83 с (3H, CH<sub>3</sub>CO-N); 2,06 с (3H, CH<sub>3</sub>CO-O); 1,5-1,96 м (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 3,96 т (2H, CH<sub>2</sub>-O, J=6 Гц); 3,1 т (2H, CH<sub>2</sub>-N, J=6 Гц); 6,5 ш (1H, NH).

Взаимодействие  $\beta$ -3-хлор-2-бутенил-1/оксизтилбензальмина (Vв) с ацетилхлоридом в присутствии пиридина. Аналогичным образом при взаимодействии 7,12 г (0,03 моля) соединения Vв с 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида в 15 мл пиридина получают 3,7 г (60%) соединения VIв, т.кип. 136°C/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5034. ПМР спектр: 1,95 с (3H, CH<sub>3</sub>-C=); 2,2 с (3H, CH<sub>3</sub>CO); 3,3-3,6 м (4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 3,9 с (1H, NH); 4,15 д (2H, O-CH<sub>2</sub>-CH=, J=4 Гц); 5,7 т (1H, CH=, J=4 Гц).

## ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՅԻԼԱՅԻՄԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Յույց է արվել, որ արիլէթիլամինի ներկայությամբ բնօրգիլամինների ացիլման ռեակցիան անսպասելիորեն տեղի չի ունենում: Ստացված արդյունքների վրա եկրակացություն է արվել, համաձայն որի հիդրօքսիլ խումբ պարունակող բնօրգիլամինների և քաղցրամանհիդրիդի փոխազդեցությունը ընթանում է սինխրոն մեխանիզմով, առաջացնելով համապատասխան օքսազոցիկլոալկաններ:

## THE IMPEDANCE FOR ACYLATION OF BENZALIMINES

S. G. KONKOVA, A. E. BADASYAN,  
A. Kh. KHACHATRYAN and M. S. SARGSYAN

It has been shown that acylation of benzalimines is hindered in the presence of triethylamine. On the basis of the results obtained the conclusion has been made that the reaction of the hydroxyl group, containing imines with acetic anhydride, proceeds according to mechanism resulting in the formation of the corresponding oxazacycloalkanes.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Аттарян О.С., Довлатян В.В., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.162.
- [2] Layer R.W. // Chem. Rev., 1963, v.63, №5, p.489.
- [3] Греков А.П., Весслов В.Я. // Усп. хим., 1978, вып.7, с.1200.
- [4] Frankel, Cornelius // Chem. Ber., 1918, v.51, s.1657.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ  
К СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОМУ ПОЛИАЦЕТИЛЕНУ

А. А. МАТНИШЯН, Т. Л. АХНАЗАРЯН и Н. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное предприятие "Арев", Ереван

Поступило 21 IV 1997

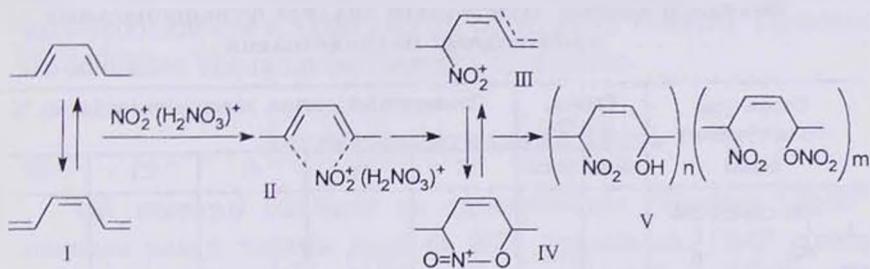
Ранее сообщалось, что некоторые электрофильные реагенты в мягких условиях практически количественно присоединяются к стереорегулярному полиацетилену (ПА) [1,2]. Эти реакции перспективны для получения функциональных полимеров экологически чистыми, доступными и простыми технологичными методами.

В настоящей работе нами рассмотрены закономерности присоединения азотной кислоты и некоторых других электрофильных агентов в водных и органических средах к сопряженной полиеновой цепи на примере стереорегулярного полиацетилена.

Исследования показали, что азотная кислота в водной среде при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  может количественно присоединяться к стереорегулярному полиацетилену. Скорость присоединения к цисоидной (цис-транс-оидная, транс-цисоидная и цис-цисоидная) структуре в 2-3 раза выше, чем к транс-транс-оидной и определяется диффузионным эффектом. Образующийся на первой стадии растворимый продукт ( $[\eta] = 0,11-0,17 \text{ дл/г}$ ) частично теряет растворимость при повышении температуры и увеличении продолжительности реакции. Полученный на первом этапе растворимый полимер выделен из реакционной среды при низкой температуре для установления структуры. В

ИК спектрах полимера обнаружены поглощения в областях,  $см^{-1}$ : 1560, 1380 ( $NO_2$ ); 1630, 1270 ( $ONO_2$ ); 1660 ( $C=C$ ); 3200-3550 ( $\delta$  OH); 860-870 ( $C-N$ ). В спектрах ПМР сигналы  $HCNO_2$ ,  $HCONO_2$  и  $HCON$  групп проявляются в области 4,2-5,1, а олефиновых протонов — 5,5-6,2 м.д. с соотношением порядка 1:1. Эти результаты в совокупности с данными элементного анализа и выходов полимера (табл.) позволяют утверждать, что в этих условиях происходит каталитическое, практически количественное 1,4- присоединение азотной кислоты к диеновому фрагменту полиена.

В спектрах ЯМР  $^{13}C$ , кроме сигналов указанных выше групп, имеются сигналы в областях 80 и 88 м.д., соответствующие  $CNO_2$  и  $CONO_2$ . После математической обработки спектров обнаруживается широкий, плохо выраженный пик в области 70-71 м.д., соответствующий  $CON$  группам, присутствующим в структуре полимера в основном вследствие присоединения воды к карбокатиону, однако, возможно, и из-за побочных реакций окисления полимеров. В областях 125 и 130 м.д. различаются два типа  $sp^2$  гибридизованных атомов углерода [2,3,5-7]. Исходя из полученных результатов предлагается следующая схема реакции:



С повышением концентрации кислоты и температуры реакции продолжается дальнейшее присоединение катиона нитрония по образовавшейся изолированной двойной связи полимера. Увеличивается доля нитро- и нитратных групп по данным ИК и ПМР спектров (увеличение интенсивности поглощения в областях 840,  $1380\text{ см}^{-1}$ ), а олефиновых — падает ( $1660\text{ см}^{-1}$ ). В более жестких условиях наблюдается интенсивное окисление полимера с образованием  $CO_2$  и щавелевой кислоты.

Проведение реакции с дымящей азотной кислотой или с раствором пятиоксида азота позволяет получать практически полностью прореагированный продукт преимущественно следующей структуры:  $[-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}(\text{ONO}_2)-]_n$ , что подтверждается слабым поглощением в ИК спектрах в областях  $3200-3550 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta \text{ OH}$ ), значительным уменьшением доли олефиновых протонов по данным ПМР спектров, а также результатами элементного анализа (табл.).

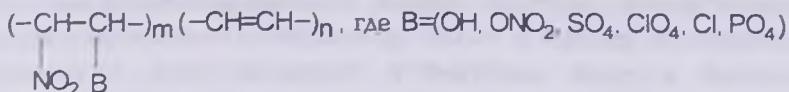
При увеличении в реакционной среде концентрации нитратных анионов (добавление водорастворимых нитратов), согласно данным ЯМР и элементного анализа, количество нитратных групп в полимере увеличивается. Эти данные свидетельствуют о возможности взаимодействия образующегося промежуточного катиона (схема) с внешним нуклеофилом. В реакционную систему, кроме нитрат-анионов, были введены сульфаты, хлориды, перхлораты в виде солей или соответствующих кислот в концентрациях 0,5-3 моль/л. Во всех указанных случаях введенные группы были обнаружены в структуре полимера, что подтверждено результатами элементного анализа (табл.) ПМР и ИК спектров.

Таблица

Выходы и данные элементного анализа функциональных производных полиацетилена

Структура элементарного звена	Выход, г/г ПА		Элементный состав, вычислено/найдено, %				
	теор.	эксп.	C	H	N	Cl	S
1. $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{NO}_2 \quad \quad \text{B} \end{array}$							
1.1 B=OH	2,23	2,2	41,4/42,0	4,3/4,1	12,1/11,8	—	—
1.2 B=Cl	2,56	2,8	36,0/36,4	3,0/3,2	10,5/9,8	26,6/26,0	—
1.3 B=HSO <sub>4</sub>	3,75	3,4	24,6/25,1	2,1/2,0	7,2/7,5	—	16,4/14,5
1.4 B=ONO <sub>2</sub>	3,07	—	30,0/31,2	2,5/2,52	17,5/16,8	—	—
1.5 B=ClO <sub>4</sub>	3,78	—	24,3/25,7	2,0/3,1	7,0/14,5	18,0/3,6	—
2. $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH} \\   \quad   \\ \text{NO}_2 \quad \text{B} \end{array}$							
2.1 B=OH	3,42	3,2	27,0/26,6	3,3/2,5	15,7/15,0	—	—
2.2 B=ONO <sub>2</sub>	5,15	3,5	17,9/16,7	1,5/1,7	20,9/18,3	—	—

Реакция присоединения азотной кислоты и электрофильных агентов к полиенам позволяет получать полимеры, содержащие различные функциональные группы в макромолекуле следующего строения:



Необходимо отметить, что из-за легкости окисления полиацетилена как кислородом воздуха, так и азотной кислотой возможно образование карбонильных гидроксильных и карбоксильных групп, о чем свидетельствует наличие соответствующих поглощений в ИК и ЯМР спектрах в области 1680-1780 и 3250-3550  $\text{см}^{-1}$ , однако количество указанных групп в выделенных полимерах, исходя из полученных данных анализа, не превышает 5-7%. Количественные структурные данные, связанные с побочными процессами, протекающими при нитровании полиацетилена, будут приведены в последующих сообщениях.

Таким образом, исследована реакция азотной кислоты и некоторых солей и кислот со стереорегулярным полиацетиленом, выделены продукты реакции и установлены их структурные особенности в зависимости от условий синтеза. Предложена основная схема происходящих процессов.

### Экспериментальная часть

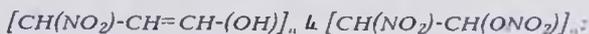
ИК спектры снимали на спектрометре "Specord UR-20" в пленках или в тонком слое на KRS подложках. ПМР спектры снимали в растворе дейтероацетона на приборе "AMX 400 и WM-400 Bruker" с накоплением сигнала до 20  $\tau$  при частоте 80 МГц. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимались в растворе обезвоженного дейтероацетона или дейтерохлороформа на приборах "Tesla BS-587A" и "AMX 400 Bruker" при частоте 20 МГц с накоплением сигнала в течение 48  $\tau$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ . Отнесение сигналов для нитрозамещенных производных проводили по литературным данным [5-7,9,10]. Характеристическая вязкость определялась на вискозиметре "Убеллоде" в растворе ацетона при  $20^\circ\text{C}$ .

Синтез полиацетилена проводили в растворе диметилформамида при температуре  $-7^{\circ}\text{C}$  в присутствии катализатора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NaBH}_4$  по методике [3]. Содержание цисоидных изомеров в исходном полимере, определенное по ИК спектрам полиацетилена по методике [8], составляет 85-90%. Реакцию полиацетилена с азотной, серной, соляной и хлорной кислотами и нитратами натрия и калия проводили в водных растворах с дымящей азотной кислотой и окислами азота в растворах нитрометана и четыреххлористого углерода. Полученные продукты промывали соответствующими растворителями до полного удаления исходных компонентов, затем 0,5% раствором бикарбоната натрия и сушили на воздухе при  $25-35^{\circ}\text{C}$ , в эксикаторе над пятиокисью фосфора до 200 ч и затем определяли выход. Следует осторожно обращаться с продуктами при выделении и сушке.

## ՍՏԵՐԵՈՐԵԳՈՒԼԱՐ ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻՆ ԱՉՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԵԱՅՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՎՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ն. Հ. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են պոլիեններից ազոտական թթվի միացման մեխանիզմը և օրինաչափությունները ՄՄԻ  $^1\text{H}$  և  $^{13}\text{C}$  և սպեկտրալ եղանակներով: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի առաջին ստադիայում առաջանում են 1,4 միացման ածանցյալները, որոնք Հետագայում դարձյալ միացնում են ևս մեկ մոլ թթու, առաջացնելով Հետևյալ ածանցյալները՝



Ստացվել են նաև ածանցյալներ, որոնք պարունակում են և ուրիշ թթվային մնացորդներ.  $\text{SO}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{PO}_4$ :

## THE REGULARITIES OF THE ADDITION OF NITRIC ACID TO STEREOREGULAR POLYACETYLENE

A. A. MATNISHYAN, T. L. AKHNAZARYAN and N. A. MATNISHYAN

The reaction of nitric acid with stereoregular polyacetylene has been investigated. The products of quantitative 1,4-addition to the dienic fragments of cisoidal conformation of the polymer and the products of complete nitration, containing about 11-18% of nitrogen in the form of nitro- and nitrate groups, have been isolated. The structures of the obtained polymeric nitroderivatives have been established on the basis of IR, NMR  $^1\text{H}$  and NMR  $^{13}\text{C}$  spectral data. The scheme of the formation of functional derivatives of polyacetylene during the reaction of polyenes with electrophilic reagents has been put forward.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Матнишян А.А.* // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.20.
- [2] *Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Matnishyan L.A.* // Polymer Science. B. 1994, v.36, №12, p.1769.
- [3] *Matnishyan A.A.* // Polymer Science, B, 1995, v.37, №11, p.570.
- [4] *Матнишян А.А., Сафарян А.А., Давтян М.М., Казарян С.А.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №7, с.457.
- [5] *Химия нитро- и нитрозогрупп.* М., Мир. 1972.
- [6] *Соловецкий В.И.* // Успехи химии, 1971, т.40, вып. 4, с.740.
- [7] *Зык Н.В., Лалин Ю.А., Учак Б.И., Зефиоров Н.С.* // ЖОрХ. 1995, т.31, вып. 6, с.840.
- [8] *Рашидян Л.Г., Сафарян А.А., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., 1991, т.33, №5, с.367.
- [9] *Золтин С.Г., Каюшин М.М., Севостьянова В.В., Новиков С.С.* // Известия АН СССР, сер. хим., 1977, с.2362.
- [10] *Borisenko* // J. Am. Chem. Soc., 1984, v.106, p.1074.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՓԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԽԱՏԱՆԻ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

УДК 542.952.6 + 678.046.3

СОЗДАНИЕ ВЫСОКО- И СВЕРХВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ  
КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
УСТОЙЧИВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

С. М. АЙРАПЕТЯН, С. М. МИРЗОЯН, А. С. БАБАНОВА, В. Г. ТОВМАСЯН,  
М. С. МАЦОЯН и С. М. АТАШЯН

Институт общей и неорганической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 VI 1997

Известно, что наиболее трудноразрешимой задачей при создании высоко- и сверхвысоконаполненных полимерных композитов является проблема равномерного распределения полимерного связующего на частицах дисперсного наполнителя. Традиционные методы механического смешения в данном случае неприемлемы.

Ранее было показано, что даже незначительные количества полимера можно равномерно распределить на поверхности частиц дисперсного наполнителя путем обработки их латексами различных гомо- и сополимеров [1,2]. Однако в ряде конкретных случаев, в частности, при использовании водорастворимых наполнителей, применение латексов полимеров также становится невозможным.

Поэтому нами была предпринята попытка синтеза устойчивых полимерных дисперсий в органической среде.

В литературе имеются сведения о синтезе подобных дисперсий, в частности, на основе натурального каучука и акриловых мономеров [3].

Нами была выбрана аналогичная система с использованием синтетического изопренового каучука марки "СКИ-3" и метилметакрилата.

Синтез полимерной дисперсии осуществляется прибавлением к раствору каучука в алифатическом углеводороде (гептан, декан, уайт-спирит) расчетного количества метилметакрилата в строго определенных пропорциях, нарушение которых приводит к дестабилизации системы (температура полимеризации 80°C, инициатор — перекись бензоила). На начальных стадиях процесса происходит, в основном, образование статистических привитых сополимеров, состоящих из двух компонент — растворимой (каучук) и не растворимой (полиметилметакрилат) в дисперсионной среде.

Прививка осуществляется как по непредельным связям, так и за счет отрыва водорода от реакционноспособных групп каучука [4]. Такие привитые сополимеры служат в дальнейшем стабилизаторами образующейся полимерной дисперсии за счет связывания нерастворимой компоненты сополимера с полимером, образующим дисперсную фазу (в нашем случае, полиметилметакрилатом) [3].

По мере добавления акрилового мономера к системе происходит конкурентное образование стабилизирующего привитого сополимера и не растворимого в данной среде полимера.

Процесс образования полимерной дисперсии сопровождается резким уменьшением макровязкости реакционной системы. Конечные дисперсии приобретают характерную для латексов молочную окраску и низкую вязкость.

Таким образом были получены устойчивые полимерные дисперсии в среде алифатического углеводорода с содержанием каучука от 10 до 30 масс.% (срок хранения подобных дисперсий не менее 6 месяцев). Средний размер частиц синтезированных дисперсий, определенный методом турбидиметрии [5], практически не зависит от содержания каучука и составляет 0,2-0,27 мкм.

Методом оптической микроскопии показано, что при обработке такого рода дисперсиями наполнителей реализуется равномерное распределение полимерного связующего на

поверхности их частиц. Предварительные испытания свидетельствуют о том, что полученные таким образом высоко- и сверхвысоконаполненные композиты характеризуются высокими прочностными показателями. Так, прочность на сжатие композитов на основе полимерной дисперсии, содержащей 20 масс.% каучука и хлорида калия (степень наполнения 90 масс.%), достигает 45 МПа.

Таким образом, показано, что синтезированные устойчивые в органической среде полимерные дисперсии с успехом могут быть применены в качестве связующего для создания высоко- и сверхвысоконаполненных композитов.

**ԽԻՏ ԵՎ ԳԵՐԽԻՏ ԼՅՈՆՎԱԾ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ  
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿԱՅՈՒՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ  
ԳԻՍՊԵՐՄԻԱՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԿ**

**Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ա. Ս. ԲԱԲԱՆՈՎԱ, Վ. Գ. ԹՈՎՄԱՅԱՆ,  
Մ. Ս. ՄԱՅՈՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՏԱՇՅԱՆ**

*Մինթեզվել են կայուն պոլիմերային դիսպերսիաներ ալիֆատիկ լուծիչի միջավայրում օգտագործելով սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկ և մեթիլմեթակրիլատ (կաուչուկի պարունակությունը վերջնական նյութում 10-30% ըստ զանգվածի): Որոշվել է ստացված դիսպերսիաների մասնիկների միջին մեծությունը՝ որը անկախ կաուչուկի պարունակությունից կազմում է 0,2-0,27 միկրոն: Ցույց է տրված, որ մանրահատիկ լցոնների մշակումը այդպիսի դիսպերսիաներով ապահովում է պոլիմերային կապակցողի հավասարաչափ բաշխում լցոնի մասնիկների մակերեսին: Այդ եղանակով ստացված խիտ և գերխիտ լցոնված կոմպոզիտները օժտված են բարձր ամրային հատկություններով:*

**HIGHLY AND HYPER-HIGHLY FILLED COMPOSITES PREPARATION  
BY USING THE STABLE IN ORGANIC MEDIUM POLYMERIC  
DISPERSIONS**

**S. M. HAYRAPETYAN, S. M. MIRZOYAN, A. S. BABANOVA,  
V. G. TOVMASYAN, M. S. MATSOYAN and S. M. ATASHYAN**

The stable in organic medium polymer dispersions were obtained by methyl metacrylate polymerization in a solution of isoprene rubber in saturated hydrocarbon.

The acrylic monomer adding to the rubber solution results in the formation both the stabilizing grafted copolymer and insoluble in this medium polymer. The average size of the dispersions' particles is 0,2-0,27  $\mu$

The filler treatment by those dispersions leads to the uniform distribution of the polymer binder on the filler particles surface.

Highly and hyper-highly filled composites thus obtained show the increased strength as it follows from the mechanical measurements.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Даниелян А.В., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А., Моцоян С.Г. // Пластмассы, 1989, №6, с.392.
- [2] Айрапетян С.М., Айвазян Г.Б., Исабекян С.Е., Акопян Л.А., Моцоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №11, с.693.
- [3] Баррет К.Е.Дж. Дисперсионная полимеризация в органических средах, Л., Химия, 1979, 334с.
- [4] Seresa R.J., Block, Graft. Copolymers, Butterworths, London, 1962.
- [5] Фролова Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М., Химия, 1986, 215с.

## ИНФОРМАЦИЯ

### V ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР ПО СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

9 и 10 декабря 1997 г. в Москве состоялся V Всероссийский семинар по спектроскопии ЯМР, посвященный памяти члена-корреспондента АН СССР Владимира Федоровича Быстрова. Семинар был организован Институтом биоорганической химии им. М.М.Шемякина и Ю.А.Овчинникова РАН и химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова. Хотя семинар был назван Всероссийским, фактически он оказался международным. Помимо участников из СНГ (Армения, Беларусь, Узбекистан), с докладами выступили и представители Германии и Великобритании. В программу семинара были включены 26 докладов и 73 стендовых сообщения, которые по сути разделились на три основных направления: физика, химия и биомедицина. Работ, посвященных чисто физико-химическим аспектам ЯМР, было немного, но они заслуживали внимания. Доклад А.Е.Мефёда из Института радиотехники и электроники РАН (Фрязино, Московская обл.) был посвящен ЯМР твердого тела. Из анализа многоспиновых диполь-дипольных взаимодействий во вращающейся системе координат получается информация о спиновой динамике, кристаллическом и молекулярном строении вещества в твердой фазе. Обширный доклад Э.Купче, представителя фирмы Вариан из Оксфорда (Великобритания), был посвящен развитию технических методов ЯМР спектроскопии, большим возможностям доступного на сегодняшний день с наибольшим магнитным полем ЯМР-спектрометра (900 МГц), достижению соотношения сигнал/шум до 2000! Современным проблемам физической, неорганической и органической химии была посвящена основная часть докладов. В частности, в докладе В.И.Бахмутова (ИНЭОС РАН, Москва) спин-решеточная

релаксация водорода и дейтерия представляется как структурно-аналитический метод для анализа гидридных молекул в растворе. Полученные константы квадрупольного взаимодействия дейтерия предлагаются в качестве меры ионности связи металл-дейтерий.

Актуальность исследований процессов сольватации, межмолекулярных взаимодействий была отражена во многих работах. Метод ЯМР-релаксации был применен для исследования строения сольватных оболочек ионов в растворах электролитов (В.И.Чижик из СПГУ, Санкт-Петербург)

И.М.Сергеев (МГУ, Москва) в своем докладе подробно представил ЯМР воды в сольватирующих средах. Используемый ЯМР спектрометр (750 МГц) дал возможность обнаружить изотопный сдвиг протонов, вызванный  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  замещением, а также наблюдать сигналы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$ . Проявлению дальних изотопных эффектов в спектрах ЯМР ряда комплексов, содержащих несколько взаимодействующих водородных связей, был посвящен доклад Н.С.Гоубева (СПГУ, Санкт-Петербург). Доклады по органической химии охватывали как структурные, так и динамические исследования. Р.Г.Костяновский (ИХФ РАН, Москва) в своем докладе говорил о развитии нового направления – пространственно-затрудненной инверсии азота. Найдено необычное повышение инверсионного барьера азота в N-замещенных азиридинах, обусловленное стереоэлектронными эффектами. Доклад А.И.Кольцова (СПГУ, Санкт-Петербург) был посвящен исследованию таутомерного равновесия в кристаллических кето-енолах. В докладе Вад.В.Негребецкого (Гос. медицинский университет, Москва) была представлена исследованная с помощью мультядерной и двумерной спектроскопии ЯМР динамическая стереохимия органических производных пентакоординированных кремния и германия. Ф.Х.Каратаева (КГУ, Казань) докладывала о динамических свойствах тиофосфорил(тиокарбонил)амидов, изученных с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ . Интерес представляли также доклады, посвященные исследованию механизмов органических реакций с помощью ЯМР и химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХИДПЯ, ХПЯ). Доклады А.В.Ильясова (Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова, Казань) и А.И.Круппы (ИХКиГ СО РАН, Новосибирск) были посвящены исследованию механизмов радикальных реакций в растворах. Ш.А.Маркрян (ЕГУ, Ереван) докладывал о фотохимических и фотофизических особенностях реакций кетонов, о возможностях микросекундной времяразрешенной ХИДПЯ в изучении элементарных стадий этих реакций. Особо следует отметить доклады, посвященные биомедицинским объектам и

задачам. Расширенный доклад Х.Рутерьянца из Университета Франкфурта/М (Германия) и доклад В.Д.Федотова из Института биологии (Казань) были посвящены структурной динамике белков. Доклад И.В.Масенникова (ИБХ РАН, Москва) относился к детальному анализу пространственной структуры  $\alpha$ -конотасина G<sub>1</sub> в растворе. Большой интерес вызвал доклад В.И.Польшакова "Спектроскопия ЯМР в молекулярной фармакологии". Было рассмотрено применение современных методов ЯМР для изучения взаимодействия антифолатных препаратов с мишенью их действия – дигидрофолатредуктазой (ДГФР). Выявлена структура комплекса ДГФР с противоопухолевыми препаратами метотрексат и триметрексат. На основании измерения параметров релаксации ядер <sup>15</sup>N получены данные о динамике белка. Следует отметить, что биомедицинская тема составляла определенную часть и в стендовых сообщениях, в которых были представлены и работы ученых Армении: А.С.Галстян, Ш.А.Маркарян "ЯМР-исследование сольватационных процессов в водно-диметилсульфоксидных растворах солей", и с участием А.Г.Шахатуни (информационный центр по спектроскопии ЯМР, ИОХ РАН) была представлена информация о системе использования консультаций по ЯМР, которая будет размещена в Internet и доступ к ней будет свободным.

**Ш. А. Маркарян**

## МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "ФОТОХИМИЯ", ПОСВЯЩЕННАЯ 140-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ДЖАКОМО ЧАМИЧЯНА

13-14 октября 1997 г. в Национальной Академии наук Республики Армения состоялась научная конференция "Фотохимия" (Армения-Италия), посвященная 140-летию со дня рождения выдающегося итальянского химика и крупного общественного деятеля Джакомо (Акопа) Чамичяна. На церемонии открытия конференции выступили пред. оргкомитета А.А.Манташян, президент НАН РА Ф.Т.Саркисян, ректор университета Болоньи Р.Монако и директор Департамента химии "Дж.Чамичян" Джорджи Орланди.

В работе конференции приняли активное участие как ученые нашей Республики, так и приглашенные ученые Итальянского Департамента химии "Джакомо Чамичян".

На конференции были заслушаны доклады, посвященные проводимым в ряде научных центров Республики исследованиям в области фотохимии, фотофизических, фотобиологических процессов и фотосинтеза органических соединений. С обзорным докладом под названием "Фотохимия и цепные реакции" выступил директор Института химической физики НАН РА академик А.А.Манташян. В частности, он отметил, что именно с помощью фотохимии была открыта новая область химических превращений – цепные реакции. О фотохимических и фотофизических процессах при окислении бензола в газовой фазе под действием УФ облучения рассказал сотрудник Института химической физики к.х.н. П.С.Гукасян.

Экскурс по фотохимическим превращениям кетонов со времен Чамичяна до настоящего времени был сделан профессором Ереванского государственного университета Ш.А.Маркаряном. Был заслушан доклад д.х.н. А.А.Шагиняна, посвященный исследованиям, проводимым группой ученых в Институте прикладных проблем физики НАН РА. Ими было установлено, что в абсорбционных спектрах  $S=0$ ,  $P=0$ ,  $C=0$  содержащих амфифильных молекулах происходят изменения вследствие перехода из раствора в мицеллярную или жидкую кристаллическую фазу. Было показано, что в то время как в молекулярном растворе полностью отсутствует флуоресценция, она появляется в условиях образования мицелл.

Был зачитан ряд других интересных докладов по фотофизическим процессам (С.Арутюнян, ЕГУ; Г.Абагян, ИФИ НАН РА;

А.Саркисян, ЕГУ), фотоорганическому синтезу (А.Маргарян, ЕГУ; А.Геворкян, ИОХ НАН РА) и фотобиологическим процессам (К Карагезян, Инст. молек. биологии НАН РА; Л.Паронян, Инст. микробиологии НАН РА и др.).

С обзорным докладом об исследовательской деятельности Итальянского Департамента химии выступил директор Департамента проф. Джорджи Орланди. В частности, он отметил, что Дж.Чамичян был одним из пионеров современной химии, внесшим исключительно большой вклад в ряд отраслей современной химии, как например, спектроскопии, фотохимии и химии природных соединений, которые чрезвычайно успешно развиваются в Департаменте наряду с другими новыми отраслями и по сей день.

К сведению наших ученых небезынтересно привести те основные подразделения исследовательских работ, которые функционируют в настоящее время в Департаменте.

1. Молекулярная спектроскопия высокого разрешения.
2. Теоретическая и вычислительная химия.
3. Фотохимия высокомолекулярных соединений.
4. Органический синтез и механизмы реакций.
5. Структурная химия: биосовместимые молекулы, полилинейные металлоорганические системы, высокомолекулярные кристаллические вещества.
6. Электрохимия и аналитическая химия.
7. Синтез, структура и свойства полимеров и биополимеров.
8. Радиохимия окружающей среды.

## Джакомо Чамичян

25 августа 1857 г. в итальянском городе Триесте в семье эмигрировавшего из Армении Акопа Чамичяна и итальянки Каролины Геццо родился всемирно известный верноподданный химической науки конца XIX и начала XX столетий Джакомо Чамичян. Начальное образование получил в Триесте, а в 17 лет переехал в Вену, где учился в Университете и Политехникуме. За годы учебы в Вене увлеченно занимался физической химией, в частности, эмиссионной спектроскопией. Интенсивные исследования, проведенные им в этой области, легли в основу докторской диссертации, представленной Дж.Чамичяном к защите в совет Венского университета, в чем ему было отказано из-за отсутствия диплома об окончании вуза. Через год Чамичян переезжает в Германию, где Гессенский университет без диплома присуждает ему степень доктора философии. На протяжении после-

дующих 7-8 лет он чрезвычайно плодотворно сотрудничает в Институте общей химии Римского университета с широко известным итальянским химиком Канницаро. В 30 лет Чамичян избирается профессором кафедры общей химии университета Падуи, а спустя 2 года переезжает в Болонью, где и работает до конца жизни.

Отказавшись от ряда приглашений Венского и Германского университетов Чамичян целиком посвятил себя стране, где родился, и сделал очень много для развития итальянской науки, создал славную школу химиков, которые стали известными учеными и возглавили ряд кафедр итальянских высших учебных заведений и руководящие посты научных институтов Италии.

Диапазон научных интересов Дж.Чамичяна был чрезвычайно широк и многообразен. Его научная деятельность, направленная на решение глобальных, а не мелких задач или синтез отдельных соединений, накладывала решающий отпечаток в тех отраслях химии, в которых конкретно проводились исследования. Им опубликовано около 400 научных трудов – монографий, статей и докладов, напечатанных в периодических изданиях Италии, Австрии, Германии, Франции и др.

На ранних стадиях своей научной деятельности Дж.Чамичян занимался различными проблемами физической химии, в частности, эмиссионной спектроскопии. Задолго до появления квантовой теории он выдвинул гипотезу о тождественности эмиссионных спектров элементов одной и той же группы периодической системы, что нашло свое подтверждение значительно позже благодаря новейшим методам исследований. Чамичян одним из первых высказал предположение о возможной сольватации ионов в растворах. В 1964 г. в Нью-Йорке на 147-ом национальном съезде Американского химического общества Чамичян был признан одним из отцов эмиссионной спектроскопии и фотохимии.

Большое число публикаций Дж.Чамичяна посвящено исследованиям о пирроле и его производных, являющихся составными структурными единицами, чрезвычайно важных для жизни соединений (например, пролина, триптофана и др.) или генетически связанных с ними веществ, алкалоидов (например, гидрина, атропина, кокаина, ряда коферментов окисления, хлорофилла и др.). Им изучены интересные с теоретической точки зрения реакции алкилирования пиррола, обнаружены полимеризация пиррола и его трансформация в пиридиновые производные, образование бутадиена из пирролидина, расщепление пиррола под действием гидроксилamina и т.д. В ходе этих исследований Чамичяном выделен тетраодпиррол – йодол,

нашедший большое применение в медицине в качестве заменителя бромформа, за что был удостоен королевской премии Римской научной академии. Интенсивные исследования Чамичяна совместно с Зильбером в области пиррола и его производных нашли отражение в вышедшей в 1988 г. монографии. На сессии Германского химического общества в 1922 г. Р.Якобсон провозгласил благодарность Чамичяну и его школе за чрезвычайно успешное развитие химии пиррола и его производных.

Немаловажны исследования Чамичяна в области органических соединений растительного происхождения, благодаря которым стало возможным установление структуры ряда важных соединений. Эти исследования также позволили разработать метод производства гелиотропина и ванилина и положили начало классическим работам Вильштеттера.

Большое место среди трудов Чамичяна занимают публикации, посвященные органическому синтезу под действием фотолучей. Им было изучено и обнаружено большое число реакций, например, изомеризация и полимеризация ненасыщенных соединений, взаимное окисление и восстановление спиртов и карбонильных соединений, а также много других, которые не потеряли свой значимости до настоящего времени. Например, фотохимический переход *o*-нитробензальдегида в *o*-нитрозобензойную кислоту, а также подобные перегруппировки вошли в химическую литературу по предложению немецкого химика Шонберга в 1958 г. под именем Чамичяна. Его именем названы также реакции пирролов и индолов с галогенкарбенами. Крупнейший специалист фотохимии Плотников назвал 1900 г. самым плодотворным годом в истории развития фотохимии, а Турро из Колумбийского университета считает Чамичяна пионером фотохимии.

Определенное место среди других занимают исследования Чамичяна, посвященные происхождению и роли гликозидов и алкалоидов в растениях. Был установлен механизм их образования и было показано, что гликозиды и алкалоиды играют для растений ту же важную роль, что и гормоны в жизни животных. Чамичян считал, что "растения так же, как и ученые, занимаются химией, однако гораздо более простейшим образом, чем это делают люди, и что превращения в них происходят на уровне высочайшей химической технологии, одним словом, сущность деятельности растений химическая".

Джакомо Чамичян принимал активное участие в работе международных конгрессов по прикладной химии. В своих выступлениях он упорно призывал использовать тепловую и лучевую энергию солнца

не только в целях отопления в сельском хозяйстве и технике, а и в фотохимических процессах, реализуемых в пустынных местностях, где могут возникнуть промышленные колонии, без сажи и дыма.

"Наделенный особым гением серьезного исследователя Дж.Чамичян в своих деяниях был чересчур правдив, терпелив, и, благодаря всему этому, он сделал в химии так много нового, что никакие научные перевороты не смогут стереть проделанную им работу" – так оценивали его деятельность его современники.

В течение всей жизни научная деятельность Дж.Чамичяна сочеталась с педагогической деятельностью, благодаря чему он считался знаменитым педагогом Италии, именитым гражданином и общественным деятелем страны. Он заведовал комиссией по общеобразовательным вопросам и проблемам, относящимся к научным и учебным учреждениям Италии. Как ученый-общественник он, будучи председателем Химического общества страны, был страстным поборником развития не только химической науки, но и организации химической технологии и промышленности. В войну 1914 г. он сделал многое для химической защиты Италии. Имея дело с химически вредными веществами, он заболел, что и стало основной причиной его смерти.

В 1922 г. Чамичян был представлен Э.Фишером на присуждение Нобелевской премии, однако из-за скорой кончины не удостоился этой награды.

Джакомо Чамичян принимал активное участие в работах секций международных конгрессов как по прикладной химии, так и по фундаментальным исследованиям в области фотохимии, органической химии в качестве официального представителя в Берлине, Париже, Лондоне, Нью-Йорке. В 1909 г. на приеме у короля Англии Эдуарда V он был посажен рядом с Ле-Шателье, Аррениусом, Рамзаем и Дьюаром.

Джакомо Чамичян являлся членом Королевской академии Падуи, академии Рима, Генуи, Национальной академии Италии, Британского королевского общества, Академий наук России, Франции, Пруссии. Научного королевского общества Стокгольма.

В городе, где родился Чамичян, Триесте, его именем названа улица, на которой стоит его дом с мемориальной доской. В день 75-летия Дж.Чамичяна в Болонье был установлен его памятник во весь рост, а к столетию рождения институт, основанный им в Болонье, был назван его именем.

**М. Ж. Овакимян**

## 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".

## Բ Ո Վ Ա Ն Կ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

### Անօրգանական քիմիա

Խայատրյան Լ.Ա. Թեթևավոր ֆտորամֆիբրոլ մազնիումի արհեստական հիդրոսիլիկատից .....	3
Գրիգորյան Գ.Հ., Հարությունյան Գ.Ա., Բագինովա Լ.Գ., Մուրադյան Ա.Բ. Բազմալիձք կատիոնների հիդրոսիլիկատների ստացումը 2-րդ խմբի կատիոն պարունակող հիդրոսիլիկատների և մետաղների լուծելի աղերի փոխազդեցությամբ: 1: Կալցիումի հիդրոսիլիկատի (CSH) փոխազդեցությունը $CuCl_2$ ջրային լուծույթների հետ - $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացումը .....	11

### Օրգանական քիմիա

Կուրոյան Ռ.Ա., Պողոսյան Ա.Հ., Գրիգորյան Ն.Պ. Հետերոցիկլիկ սպիրո-րուտանոլիդների սինթեզը .....	24
Սնյիք-Օհանջանյան Ռ.Գ., Հարությունյան Ա.Ա. Սպարսոմիցինի նմանակներ: V: S-դեղօքսո-(R)-սպարսոմիցինի մեթիլէսթերի β-D-ռիբոֆուրա-նոպիլի սինթեզ .....	42
Դովլաթյան Վ.Վ., Համբարձումյան Է.Ն. VII: Իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիագին-ների ալիլումը և ացիլումը .....	51
Դովլաթյան Վ.Վ., Համբարձումյան Է.Ն. VIII: Տրիքլորէթօքսի (տրիքլոր-էթիլամինա)-սիմ-տրիագիններ .....	58
Դուրգարյան Ա.Հ., Առաքելյան Ռ.Հ., Թերլեմեզյան Ժ.Ն. Պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի և պոլի(1-քլոր-2-բուտանոնիլեն, 2-քլոր-1-բուտենիլենի) փոխազդեցությունը գինեթիթվի և նրա ազերի հետ .....	63
Դուրգարյան Ա.Հ., Առաքելյան Ռ.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա. Պ-դիմեթիլամինո-րենդալդեհիդի համապոլիմերումը ակրիլոնիտրիլի և մեթիլակրիլա-տի հետ .....	70

### Կարճ հաղորդումներ

Կոստանյան Տ.Ա., Թորոսյան Ա.Ռ., Մարտիրոսյան Վ.Գ. $CuO-Al$ համակարգում մեխանիկական մշակման հետևանքով առաջացող կառուցվածքային փոփոխությունները .....	80
Սյսիրարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. 3-Ֆորմիլ- և 3-ցիան-2-մեթօքսի-կարբոնիլ-2-բուտեն-4-օլիդների կոնֆորմացիոն հաշվարկներ .....	85
Սյսիրարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. 2-Մեթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-2-բուտեն-4-օլիդի օքսիմի անտի- և սին-իզոմերների կոնֆորմերների հարաբերական էներգիաների քվանտաքիմիական հաշվարկներ .....	88
Կուրյինյան Կ.Ա., Նազարյան Ա.Ա., Երիցյան Մ.Լ. Ալիլբրոմիդի անսովոր փոխարկումը 1,2-երկբրոմպրոպանի .....	92

Կոնկովա Ս.Գ., Բաղասյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Սարգսյան Մ.Ս. <i>Բենգիլամիհների ացիլացման արգելակումը</i> .....	96
Մատնիշյան Հ.Ա., Հախնազարյան Տ.Լ., Մատնիշյան Ն.Հ. <i>Ստերեոռեգուլար պոլիացետիլենին ազոտական թթվի միացման օրինաչափություն- ները</i> .....	100
Հայրապետյան Ս.Մ., Միրզոյան Ս.Մ., Բաբանովա Ա.Ս., Թովմասյան Վ.Գ., Մացոյան Մ.Ս., Աթաշյան Ս.Մ. <i>Խիտ և գերխիտ լծոված կոմպոզիտ- ների ստացումը օրգանական միջավայրում կայուն պոլիմերային դիսպերսիաների օգտագործումով</i> .....	106

### Տեղեկատվություն

Մարգարյան Շ.Ա. <i>V Համառուսաստանյան սեմինար, նվիրված ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիային</i> .....	110
Հովակիմյան Մ.Ժ. <i>«Ֆոտոքիմիա» միջազգային գիտական կոնֆերանս, նվիրված Ջակոմո Չամիչյանի ծննդյան 140-ամյակին</i> .....	113
Կանոններ հեղինակների համար .....	118

## СОДЕРЖАНИЕ

### Неорганическая химия

- Хачатрян Л.А.* Волокнистый фторамфибол из синтетического гидросиликата магния ..... 3
- Григорян Г.О., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Мурадян А.Б.* Синтез гидросиликатов многозарядных катионов взаимодействием гидросиликатов кальция, кальций-магния и бария с растворимыми солями металлов. I. Взаимодействие гидросиликата кальция (CSH) с водным раствором хлорида меди ..... 11

### Органическая химия

- Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* Синтез гетероциклогликопиробутанолидов ..... 24
- Мелик-Оганджян Р.Г., Арутюнян А.А.* Аналоги спарсомицина. V. Синтез  $\beta$ -D-рибофуранозиды метилового эфира S-дезоксо-(R<sub>c</sub>)-спарсомицина ..... 42
- Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н.* VII. Алкилирование и ацилирование имидазолидинил-симм-триазинов ..... 51
- Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н.* VIII. Трихлорэтокси (трихлорэтил-амино)-симм-триазины ..... 58
- Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Терлемезян Ж.Н.* Взаимодействие эпоксида полихлоропрена и поли/1-хлор-2-бутанбутанонилена, 2-хлор-1-бутенилена / с винной кислотой и ее солями ..... 63
- Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А.* Сополимеризация п-диметиламинобензальдегида с акрилонитрилом и метилакрилатом ..... 70

### Краткие сообщения

- Костянян Т.А., Торосян А.Р., Мартиросян В.Г.* Структурные изменения, происходящие в системе [CuO-Al] под воздействием механической обработки ..... 80
- Мхитарян А.В., Аветисян А.А.* Конформационные расчеты 3-формил- и 3-циано-2-метоксикарбонил-2-бутен-4-олидов ..... 85
- Мхитарян А.В., Аветисян А.А.* Квантовохимические расчеты относительных энергий конформеров анти- и син-изомеров оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида ..... 88

<i>Кургинян К.А., Назарян А.А., Ерицян М.Л.</i> Необычное превращение аллилбромида в 1,2-дибромпропан под действием концентрированной серной кислоты.....	92
<i>Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.</i> Предотвращения ацилирования бензальдегидов.....	96
<i>Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Матнишян Н.А.</i> Закономерности присоединения азотной кислоты к стереорегулярному полиацетилену.....	100
<i>Айрапетян С.М., Мирзоян С.М., Бабанова А.С., Товмасян В.Г., Мацоян М.С., Аташян С.М.</i> Создание высоко- и сверхвысоконаполненных композитов с использованием устойчивых полимерных дисперсий в органической среде.....	106

#### Информация

<i>Маркарян Ш.А.</i> V Всероссийский семинар по спектроскопии ЯМР	110
<i>Овакимян М.Ж.</i> Международная научная конференция "Фотохимия", посвященная 140-летию со дня рождения Джакомо Чамичяна.	113
<b>Правила для авторов</b> .....	118

## CONTENTS

### Inorganic Chemistry

- Khachatrian L.A.* The Fibrous Fluoroamphibole From Synthetic Magnesium . 3
- Grigorian G.H., Harutunian G.A., Baguinova L.G., Muradian A.B.* Synthesis of Multicharge Cations' Hydrosilicates by the Reaction of Ca, Mg, Ca-Mg and Ba-hydrosilicates With Soluble Salts. I. The Reaction of Calcium Hydrosilicate (CSH) With Water Solution of  $\text{CuCl}_2$  ..... 11

### Organic Chemistry

- Kuroyan R.A., Pogosian S.H., Grigorian N.P.* Synthesis of Heterocyclospirobutanolides ..... 24
- Melik-Ohanjanian R.G., Harutyunian A.A.* Sparsomycin Analogues. V. Synthesis of *s*-deoxo-(Rc)-sparsomycin Methyl Ester of  $\beta$ -D-ribofuranoside ..... 42
- Dovlatyan V.V., Hambartsumyan E.W.* Alkylation and Acylation of Imidazolidinyl-1,3,5-Triazines ..... 51
- Dovlatyan V.V., Hambartsumyan E.W.* Trichlorethoxy (Trichlorethilamino)-1,3,5-Triazines ..... 58
- Durgaryan A.H., Arakelyan R.H., Terlemezyan Zh.N.* The Reaction of Polychloroprene Epoxide and Poly(1-chloro-2-butanonylene, 2-chloro-1-butenylene) With the D(+) Tartaric Acid and Its Salts ..... 63
- Durgaryan A.H., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A.* The Copolymerization of *P*-dimethylaminobenzaldehyde With Acrylonitrile and Methyl Acrylate 70

### Short Communications

- Kostanyan T.A., Torossyan A.R., Martirosyan V.G.* Structural Changes Accumulated by Mechanical Alloying in the (CuO-Al) System ..... 80
- Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A.* Conformational Calculation of 3-Formyl and -3-cyano-2-methoxycarbonyl-2-butene-4-olides ..... 85
- Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A.* Quantum Achemical Calculations of the Relative Energies for Conformers of Anti- and Syn-isomers of 2-Methoxycarbonyl-3-formyl-2-butene-4-olide Oxime ..... 88
- Kurginyan K.A., Nazaryan A.A., Yeritsyan M.L.* Unusual Transformation of Allylbromide to 1,2-Dibromopropane Under the Action of Concentrated Sulfuric Acid ..... 92
- Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatrian A.Kh., Sargssyan M.S.* The Impedance for Acylation of Benzalimines ..... 96

<i>Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L., Matnishyan N.A.</i> The Peculiarities of the Addition of Nitric Acid to Stereoregular Polyacetylene.....	100
<i>Hayrapetyan S.M., Mirzoyan S.M., Babanova A.S., Tovmasyan V.G., Matsoyan M.S., Atashyan S.M.</i> Highly and Hyper-Highly Filled Composites Preparation by Using the Stable in Organic Medium Polymeric Dispersions.....	106

**Information**

<i>Markaryan Sh.A.</i> V All-Russia Seminar on NMR Spectroscopy.....	110
<i>Hovakimyan M.G.</i> International Scientific Conference on Photochemistry Dedicated to 140 Anniversary of Jacomo Chiamichian Birthday.....	113
<b>Rules for Authors</b> .....	118