

Издается с 1947 г.

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

ՍԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Գ. – գլխավոր խմբագիր
ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Գ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ
ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ա.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

ԲԱԴՅԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ.
(պատասխանատու խմբագիր), ԹՎԱԳՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ Կ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Շ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր),
ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԳ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՌՈՅԱՆ Ռ.Հ.,
ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., АКОПЯН Л.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОР-
КЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН В.В., КАРАХАНИЯН С.С., КУРОЯН Р.А.,
МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

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 H.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S.,
GEVORKYAN A.A., GRIGORYAN S.K., HAKOBYAN L.A., KUROYAN R.H., KARAKHANYAN
S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKLIASYAN A.G.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.45.66.067

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗВЕСТКОВО-АКТИВИРОВАННЫХ ДИАТОМИТОВ

А. Г. МАНУКЯՅ, Դ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՕՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՕՏԱՆՅԱՆ

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 II 1998

Исследовано влияние некоторых параметров известковой активации природных диатомитов с различными содержаниями примесных минералов на форму, интенсивность и температурный интервал экзотермического эффекта превращения гидрометасиликатов кальция серии С-S-H (I) в волластонит. Показано, что по этим признакам можно оценить механизм активации диатомитов различных месторождений.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 8.

Ранее нами было показано [1,2], что при известковой активации природных диатомитов различных месторождений образуются гидрометасиликаты кальция типа С-S-H (I), отличающиеся друг от друга физико-химическими и адсорбционно-структурными характеристиками.

В настоящей работе сделана попытка с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) известково-активированных диатомитов различных месторождений оценить механизм процесса активации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для идентификации гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) нами был применен дифференциально-термический анализ [3-7].

Термоаналитические исследования проведены на дериватографе "Паулик-Паулик Эрдей ОД-122", подъем температуры вели со скоростью 5°С/мин до 1000°С [4,5].

Наличие гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) при известковой активации диатомитов определяли по их термическим эффектам на кривых ДТА. Количественное определение продуктов проводили по потерям веса в результате их дегидратации и декарбонизации [3,6].

Благодаря высокому содержанию аморфного реакционноактивного кремнезема (табл. и рис.1) диатомит Цовинарского месторождения, в отличие от диатомитов других месторождений Армении, полностью взаимодействует с известковым молоком с образованием сравнительно чистых гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) [1]. Особенно интенсивен экзотермический эффект превращения гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) в волластонит при 800-850°C (рис.1), идентичный такому же эффекту на дериватограммах гидросиликатов кальция, полученных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известковым молоком [7]. Однако продукты, полученные при известковой активации диатомитов Цовинарского месторождения способом [8], по удельной поверхности ($S_{уд} = 257 \text{ м}^2/\text{г}$) значительно превосходят аналогичные продукты, полученные путем каустификации щелочно-кремнеземистого раствора ($S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$).

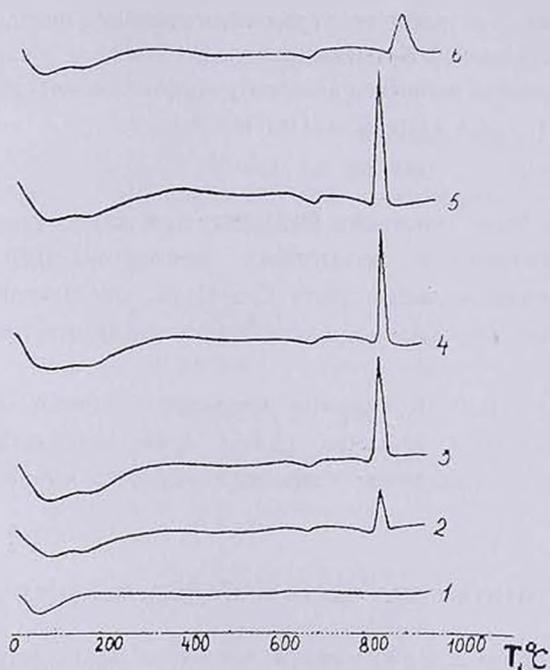


Рис.1. Термограммы исходного диатомита Цовинарского месторождения (1) и известково-активированных образцов. Мол.отн. CaO:SiO₂ в исходной смеси: 2-0,2, 3-0,4; 4-0,6; 5-0,8; 6-1,25. Температура активации – 95°C, продолжительность – 6 ч

Химический состав и некоторые свойства диатомитов различных месторождений РА после его известковой активации
(температура активации – 95°C, продолжительность – 6 ч)

Мол.отн. CaO:SiO ₂ в исходной смеси	Химический состав активированных диатомитов, масс.%									РН водной вытяжки	Удельная по- верхность, м ² /г
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaОбщ.	CaОсвоб.	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	CO ₂	п.п.п.		
	Диатомит Цовинарского месторождения										
исходный д-т	88,26	0,49	1,26	0,58	—	0,42	0,22	—	8,6	6,5	19
0,2	71,44	0,63	1,54	12,50	—	0,79	0,24	—	12,00	9,40	157
0,4	60,03	0,71	1,74	23,28	—	0,98	0,18	—	12,90	9,61	257
1,00	39,47	0,41	1,68	38,04	—	0,63	0,24	—	19,00	10,90	140
1,25	36,47	0,25	1,09	42,60	—	0,42	0,20	—	18,30	11,71	148
1,35	34,59	0,55	1,07	44,31	2,84	1,04	0,21	—	18,00	12,3	159
	Диатомит Джрадорского месторождения										
исходный д-т	86,50	0,36	5,24	1,50	—	0,99	0,36	2,29	6,18	7,5	37
0,2	69,96	0,17	4,99	11,66	—	1,00	0,34	1,20	12,64	9,0	138
0,4	58,30	0,17	4,33	21,00	—	1,01	0,30	1,98	16,15	9,5	200
0,8	38,50	0,18	5,00	31,30	—	0,97	0,30	2,70	15,74	10,2	100
0,9	36,00	0,17	4,30	30,54	0,25	0,87	0,34	1,90	28,90	11,6	67
1,15	36,90	0,15	4,20	40,06	2,5	0,95	0,33	2,30	18,60	12,4	65
	Диатомит Воротанского месторождения										
исходный д-т	70,00	5,50	13,00	2,20	—	1,0	0,87	0,3	7,06	7,6	40
0,2	58,00	5,30	12,80	10,99	—	0,80	0,83	1,50	9,6	9,5	110
0,32	54,30	4,70	12,68	16,50	—	0,90	0,80	1,60	9,8	9,7	132
0,41	49,30	4,10	12,30	19,00	—	1,00	0,79	2,20	11,21	9,8	180
0,69	43,74	3,66	9,67	28,18	—	0,67	0,76	1,80	11,50	10,4	90
0,9	39,80	3,20	8,00	33,60	3,7	0,85	0,70	2,90	11,50	12,5	80

На дериватограммах активированных диатомитов в течение 6 ч (рис.1) температура максимума экзотермического эффекта не изменяется с увеличением мол. отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в реакционной смеси до 0,8 включительно. Увеличивается лишь интенсивность эффекта, что объясняется увеличением содержания гидрометасиликата кальция в продуктах активации (рис.1). Неизменность температуры экзотермического эффекта (830-835°C) свидетельствует о том, что при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ с исходной реакционной смеси 0,2-0,8 образуется гидрометасиликат кальция с одинаковым мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,8$ и в продуктах остается непрореагировавший аморфный кремнезем. При увеличении мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,8$ в исходной смеси превращение гидрометасиликата кальция в волластонит происходит в более широком температурном интервале, пик асимметричен, высота пика постепенно уменьшается, а температура максимума смещена в более высокую температурную область (835-870°C). Диффузность экзотермического пика свидетельствует о том, что в области этого эффекта в волластонит превращается непрерывный ряд гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) с различными мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,8$. Такое объяснение подтверждается и ИК спектроскопическими данными.

При изменении продолжительности известковой активации диатомитов, при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси, равном 0,8, температура экзотермического эффекта не изменяется. При увеличении продолжительности обработки до 2 ч наблюдается рост интенсивности этого эффекта с одновременным уменьшением температурного интервала процесса превращения гидрометасиликата кальция в волластонит. При экспозициях 6-16 ч вид пика экзотермического эффекта не меняется.

На дериватограммах диатомита, активированного при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси, равном 1,25, в течение 1 ч на пике экзотермического эффекта появляется высокотемпературное плечо, а сам эффект смещается в область более высоких температур. Наличие высокотемпературного плеча у экзотермического эффекта связано с тем, что при известковой активации диатомитов с мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,8$ сначала образуются гидрометасиликаты кальция различной основности, а затем сравнительно высокоосновные и реакционноспособные гидросиликаты кальция взаимодействуют со свободным аморфным SiO_2 и постепенно превращается в более устойчивое в данных условиях сравнительно низкоосновное гидрометасиликатное соединение типа С-S-H (I).

В отличие от Цовинарского диатомит Джрадзорского месторождения полностью взаимодействует с известковым молоком до мол. отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,8$ включительно, а при дальнейшем увеличении этого отношения в реакционной смеси в полученном осадке остав-

ся свободный $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл.). Кроме того, как видно из рис.2, экзотермический эффект при $850-870^\circ\text{C}$, относящийся к превращению C-S-H в воластонит, отличается от аналогичного эффекта продуктов, полученных на основе диатомитов Цовинарского месторождения. По-видимому, это связано с минералогическим составом диатомитов.

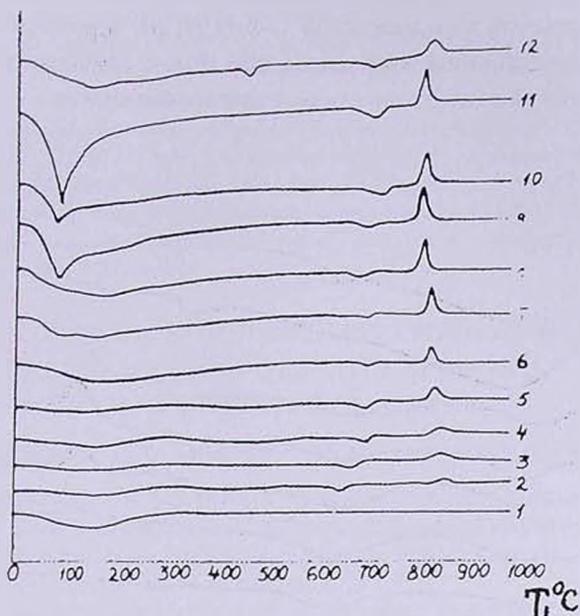


Рис.2. Термограммы исходного диатомита Джрадзорского месторождения (1) и известково-активированных образцов. Мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси: 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2; 5-0,3; 6-0,4; 7-0,5; 8-0,6; 9-0,7; 10-0,8; 11-0,9; 12-1,15. Температура активации – 95°C , продолжительность – 6 ч.

Примесные компоненты также играют большую роль в характере образования гидрометасиликатов кальция типа C-S-H (I).

С увеличением мол.отн., $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси от 0,05 до 0,9 экзотермический эффект становится более ярким и острым. При мол.отн. в исходной смеси $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,9$ появляется эндотермический эффект при $450-480^\circ\text{C}$, связанный с появлением в продуктах небольшого количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл.).

При мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,15$ острота пика экзотермического эффекта уменьшается, пик расширяется в сторону высоких температур, что свидетельствует об образовании сравнительно высокоосновных гидрометасиликатов кальция типа C-S-H (I) [7].

В аналогичных условиях при известковой активации природных диатомитов со сравнительно высоким содержанием примесных минералов (диатомиты Воротанского месторождения), следовательно, с низким содержанием активного кремнезема (табл.), характер кри-

вых ДТА полученных продуктов значительно изменяется (рис.3). На термограмме исходного диатомита наблюдается широкий эндотермический эффект при 400-500°C, показывающий присутствие значительного количества монтмориллонита, которое при известковой активации с увеличением молярного отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси постепенно уменьшается и при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 \geq 0,8$ практически исчезает. В процессе известковой активации образование гидросиликатов кальция типа С-S-H (I) на термограммах фиксируется экзотермическим эффектом при более высоких температурах 900-950°C и со сравнительно слабой интенсивностью.

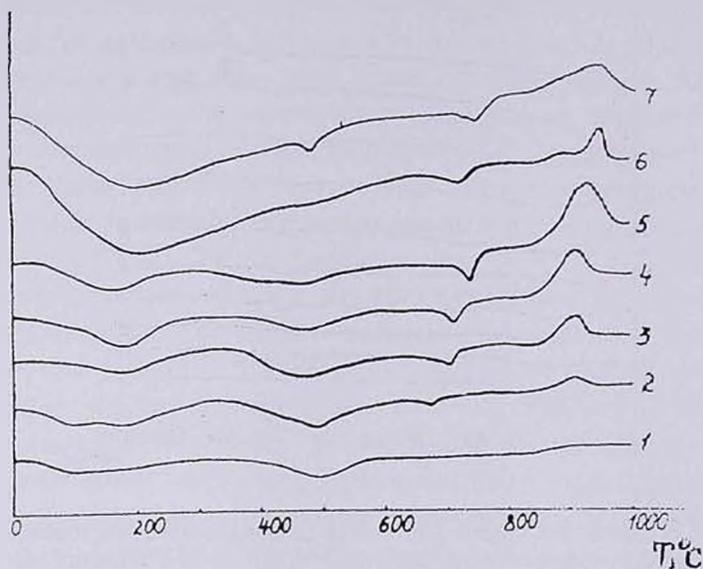


Рис.3. Термограммы исходного диатомита Воротанского месторождения (1) и известково-активированных образцов (2-7). Мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси 2-0,10; 3-0,28; 4-0,33; 5-0,35; 6-0,77; 7-0,9. Температура активации - 95°C, продолжительность - 6 ч.

Это связано с тем, что при известковой активации диатомитов со сравнительно высоким содержанием примесных минералов гидроксид кальция взаимодействует также с глинистыми минералами, образуя гидроалюмосиликаты кальция, о чем свидетельствуют также данные рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов [2].

Таким образом, при известковой активации диатомитов различных месторождений с увеличением чистоты диатомитов увеличивается интервал молярного отношения взаимодействующих компонентов (0,7-1,25). С увеличением примесных минералов в диатомите экзотермический эффект превращения гидрометасиликатов кальция в воластонит на кривых ДТА сдвигается в сторону высоких температур, что может служить критерием оценки полученного продукта.

ԳԵՐԻՎԱՏՈՎԱՅԻՆԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՐԱՅԻՆ-ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԵՎ ՈՐԱԿԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տարբեր խառնուրդային միներալներ պարունակող բնական դիատոմիտների կրային ակտիվացման ժամանակ ելանյութային խառնուրդի $CaO:SiO_2$ մուլյար հարաբերության եւ պրոցեսի տեւողութային ազդեցութիւնը C-S-H (I) տիպի կալցիումի հիդրոմետասիլիկատների վոլաստոնիտի փոխարկվելու էֆեկտի ձեւի, ինտենսիվութային եւ ջերմաստիճանային տիրույթի վրա:

Յուլյ է տրվել, որ առաջին հերթին կրակաթի հետ փոխազդում է դիատոմիտներում պարունակվող ամորֆ սիլիկաճողը՝ առաջացնելով կալցիումի հիդրոմետասիլիկատներ C-S-H (I) տիպի, որից հետո կալցիումի հիդրօքսիդը փոխազդում է նաև կավային միներալների հետ, միաժամանակ առաջացնելով նաև կալցիումի հիդրոպլումոսիլիկատներ:

Յուլյ է տրվել, որ C-S-H (I) տիպի հիդրոմետասիլիկատների վոլաստոնիտի փոխարկվելու էկոթմոսիլ էֆեկտը Մոլինարի հանքավայրի դեպքում, ի տարբերություն մյուս հանքավայրերի, նման է կառուտիֆիկացման եղանակով կրակաթով արկալիասիլիկա-ճողային լուծույթից ստացված C-S-H (I) տիպի կալցիումի հիդրոմետասիլիկատների առաջադրած նույնատիպ էֆեկտին:

APPLICATION OF THE METHOD OF DERIVATOGRAPHIC ANALYSIS FOR QUALITY AND QUANTITY APPRAISAL OF LIME ACTIVATED DIATOMITES

H. G. MANUKYAN, G. G. MARTOROSSYAN and K. A. KOSTANYAN

Influence of molar ratio of $CaO:SiO_2$ in initial mixtures and duration of process of lime activation of natural diatomites with different contents of additives, intensity and temperature interval of exothermal effect of conversion of hydrometasilicates calcium by C-S-H (I) type into volastonite has been studied.

It has been shown that the lime milk first react with amorphous silica diatomites, with formation of calcium hydrometasilicates C-S-H (I) type, after that, calcium hydroxide reacts with argillaceous minerals forming calcium hydroalumosilicates.

It is ascertained that exothermal effect of conversion of calcium hydrometasilicates of C-S-H type into volastonites of Tsovinar's deposit. in contrast to other deposits, is identical to the same effect for pure calcium hydrometasilicates, formed by caustification of alkalines silicate solutions of lime milk.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манукян А.Г., Мартиросян Г.Г., Костанян К.А., Степанян Е.С., Микаелян А.Г. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.120.
- [2] Манукян А.Г., Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Анакчян Э.Х., Микаелян А.Г., Степанян Е.С., Костанян К.А. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.126.
- [3] Цветков И.А. Методы изучения осадочных пород. М., Гостеолтехиздат, 1957, с.611.
- [4] Паулик Ф., Паулик Й., Эрдеи Л. Дериwатогрaф. Будапешт. Венгерский оптичeский завод, 1978, с.130.
- [5] Берг Л.Г. Введение в термографию. М., Наука, 1969, с.395.
- [6] Пашкевич Л.А., Броневоy В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. М., Металлургия, 1983, с.130.
- [7] Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Гукасян Дж.М. // Гидросиликаты кальция и их применение. Тезисы докладов I Всесоюзного семинара. Каунас. 1980, с.87.
- [8] Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Казимян А.А., Надоян Э.М. А.с. 1060567 (1983) // Б.И. 1983, №46.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԲՎԱԳԵՄՈՒ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 542.61+535.2+546.94 + 547.632

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ(IV)
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ –
МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Н. О. ГЕОКЧЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 II 1999

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия(IV) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется этилацетатом. Установлены оптимальные для образования ионного ассоциата гексахлороосмиата(IV) метилового зеленого и его экстракции в органическую фазу условия: кислотность водной фазы, концентрация красителя, избирательность экстракции, диапазон определяемых содержаний осмия(IV). Определен состав образующегося ионного ассоциата. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия, которая апробирована на катализаторах, содержащих осмий.

Табл. 2, библиографических ссылок 10.

Известно, что органические основания, в частности, содержащие одну или несколько аминогрупп, – органические основные красители, могут образовывать в водных растворах ониевые катионы ВН^+ , способные связываться с различными неорганическими простыми и комплексными анионами с образованием солеобразных соединений, растворимых в органических растворителях.

В литературе известны работы по определению осмия органическими реагентами: дифенилкарбазидом [1], N-бензоил-(сульфонил)-гидразином [2], 2-пиридилазорезорцином [3], цистеином [4]. Определение этими реагентами проводят либо в прямом спектрофотометрическом, либо в экстракционно-спектрофотометрическом вариантах. В отличие от других неорганических анионных ацидокомплексов экстракция галогенидных комплексов осмия(IV) в виде ионных

ассоциатов с катионами органических основных красителей изучена мало.

Наиболее чувствительные методы определения микроколичеств осмия(IV) основаны на использовании органических основных красителей, в основном, трифенилметановых: кристаллического фиолетового [5], малахитового зеленого [6], бриллиантового зеленого [7], а также тиазинового красителя — метиленового синего [8].

С целью повышения чувствительности определение осмия в этих работах проводилось в присутствии хлорида олова(II), однако следует заметить, что при этом существенно ухудшается воспроизводимость результатов определения. Описано также спектрофотометрическое определение осмия, основанное на образовании окрашенного ионного ассоциата роданидного анионного комплекса осмия(IV) с катионом родамина 6Ж. Осмий определяется на фоне ацетатного буфера с рН 3,0 в 5% растворе роданида калия [9].

Разработана также методика флотационно-спектрофотометрического определения микроколичеств осмия в виде ионного ассоциата, образованного анионным комплексом $[\text{OsCl}_4]^{2-}$ с хлоридом олова(II) и катионом родамина С; в качестве флотирующего агента используют толуол [10].

Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств осмия основным красителем трифенилметанового ряда — метиловым зеленым, который для этой цели применяется впервые.

Методика эксперимента

Стандартный раствор осмий(IV)хлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ готовили растворением точной навески оксида осмия(VIII) из стандартной ампулы с содержанием тетраоксида осмия 74%. Оксид осмия(VIII) растворяли в 5,0 моль/л растворе хлористоводородной кислоты, прибавляя по каплям 65% раствор гидразингидрата и нагревая до полного растворения оксида осмия(VIII).

Рабочий раствор осмия(IV) $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ готовили разбавлением исходного стандартного раствора соляной кислотой с рН 2,0. Водный раствор метилового зеленого готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации "для микроскопии" фирмы "Reanal" (Венгрия) (Colour Index No.42590) в теплой (50-60°C) дистиллированной воде.

Использованные органические растворители квалификации "ч.д.а." и "х.ч." (дихлорэтан квалификации "ч.") дополнительной очистке не подвергали.

Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра "рН-121" со стеклянным электродом, оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16". Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств соляной кислоты необходимой концентрации.

Результаты и их обсуждение

В качестве экстрагентов были испробованы представители различных классов органических растворителей: алканы, бензол и его гомологи, хлорзамещенные углеводороды, алкилацетаты, алифатические спирты, а также их бинарные смеси. Наилучшим экстрагентом для извлечения ионного ассоциата гексахлороосмия(IV) метилового зеленого оказался этилацетат, обеспечивающий максимальный полезный аналитический сигнал при минимальных фоновых значениях. Объемное соотношение водной и органической фаз 1:1 (по 10 мл каждой).

Были сняты спектры поглощения этилацетатных экстрактов образующегося ионного ассоциата, водных растворов красителя и "холостых" экстрактов. Во всех случаях максимум поглощения наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda = 630 \text{ нм}$.

При установлении оптимальной кислотности водной фазы оказалось, что экстракцию ионного ассоциата гексахлороосмия(IV) метилового зеленого можно проводить в интервале кислотности от рН 4,0 и до 0,5 моль/л по соляной кислоте, а максимальное извлечение ионного ассоциата наблюдается при рН 3,0-3,5. Количественное извлечение тройного комплексного соединения осмия(IV) в органическую фазу имеет место в интервале концентраций реагента-красителя, обеспечиваемом добавлением (1,0-2,0) мл 0,05% раствора метилового зеленого.

Методом повторных экстракций было установлено, что для практически полной экстракции образующегося ионного ассоциата достаточно однократного экстрагирования в течение 2 мин, степень извлечения $R = 89,5\%$. Ионный ассоциат устойчив в течение 4 ч. В найденных оптимальных для образования ионного ассоциата и его экстракции условиях при эффективной длине волны подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале содержаний 2,6-27,8 мкг осмия(IV) в 10 мл водной фазы. Из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося молярного коэффициента поглощения, $\epsilon(630) = 4,6 \cdot 10^4$.

Молярное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса. Кривые

$1/V_R^n = f(1/m_A)$ прямолинейны только при $n=1$, что свидетельствует о том, что в указанных условиях гексахлороосмиат(IV) взаимодействует с катионом метилового зеленого в мольном соотношении 1:1.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ионного ассоциата гексахлороосмиата(IV) метилового зеленого. Данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-абсорбциометрическом определении 5,1мкг/мл осмия метиловым зеленым (условия оптимальные, см. выше по тексту)

Сопутствующий ион	$K = C_{\text{ион}}/C_{\text{Os}}$
Zn ²⁺	1108
Mn ²⁺	923
Mg ²⁺	556
Ni ²⁺	37
Al ³⁺	46
Co ²⁺	37

Определению осмия мешают золото(III), палладий(II), платина(IV)

На основании полученных результатов разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия, который апробирован на различных образцах катализаторов, содержащих осмий, нанесенный на поверхность оксида алюминия.

Результаты определения осмия в катализаторе приведены в табл.2.

Таблица 2

Определение осмия в катализаторе:

$m = 0,5 \text{ г}; n = 5; \alpha = 0,95; t_{\alpha} = 2,78$

Взято осмия(IV), мкг/мл, A	Найдено осмия(IV), мкг/мл, \bar{A}	$S = \sqrt{\sum(A_i - \bar{A})^2 / (n - 1)}$	Коэффициент вариации $\omega = 100\% S/\bar{A}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_{\alpha} S / \sqrt{n}$
0,60	0,592	0,02258	3,8	0,592±0,028
0,62				
0,56				
0,58				
0,60				

Преимущество разработанного метода в том, что он характеризуется достаточно высокой чувствительностью ($\epsilon = 46000$), более вы-

сокой, чем при использовании тиазинового красителя метиленового голубого. При сравнении с другими известными в литературе методами определения микроколичеств осмия [5-10] можно отметить его большую экспрессность. В упомянутых работах для повышения чувствительности добавляется хлорид олова(II) и иногда поливиниловый спирт. Действительно, это обеспечивает более высокую чувствительность, однако при этом увеличивается длительность выполнения аналитических процедур и ухудшается воспроизводимость получаемых результатов. Кроме того, в разработанной нами методике устойчивость окраски органических экстрактов ионных ассоциатов во времени также больше.

Таким образом, при необходимости высокоточного, чувствительного и надежного определения микроколичеств осмия нами рекомендуется проведение экстракционно-абсорбциометрического анализа с использованием метилового зеленого.

ՕՍՄԻՈՒՄԻ(IV) ՄԵԿՐՈՔՈՒԼԻՄԵՏՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԵՌՖԵՆԻԼՄԵԹՎԱՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼ ԿԱՆԱԶՈՎ

Ն. Օ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ եւ Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է օսմիումի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխադրելիությունը եռֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ հանդիսացող մեթիլ կանաչի հետ: Գոյացող իոնական ասոցիատը առավել արդյունավետ լուծահանվում է էթիլացետատով: Հաստատվել են մեթիլ կանաչի հեքսաքլորոսմիատի(IV) դոյացման և լուծահանման համար օպտիմալ պայմանները՝ շրային ֆազի օպտիմալ թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուծահանման ընտրողականությունը, օսմիումի որոշվող կոնցենտրացիաների տիրույթը: Հաստատվել է դոյացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը:

Մշակվել է օսմիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ, որը փորձարկվել է օսմիում պարունակող կատալիզատորների նմուշների վրա:

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM(IV) MICROQUANTITIES USING METHYL GREEN TRIPHENYLMETHANIC DYE

**N. O. GEOKCHYAN, A. A. EGHIAZARYAN,
J. A. MICKAELYAN and H.G.KHACHATRYAN**

Organic bases, particularly basic organic dyes, which contains one or more amino-groups can form in water solutions onium cations BH^+ , capable of bonding with various simple and complex inorganic anions. As a result salt-like compounds soluble in organic solvents are formed.

In distinction from other inorganic anionic acidocomplexes the extraction of osmium(IV) halogenide complexes as ionic associates with cations of basic organic dyes was not studied in detail.

The interaction of hexachloroosmium(IV) with Methyl Green triphenylmethanic basic dye has been studied. Numerous organic solvents have been tested as solvents for extraction of Methyl Green hexachloroosmium(IV): alkanes, benzene and its homologues, chlor-substituted hydrocarbons, alkylacetates, aliphatic alcohols and their binary mixtures. The forming ionic associate can be most efficiently extracted by ethylacetate in volume equal to volume of aqueous phase. Optimal conditions for formation and extraction of Methyl Green hexachloroosmium(IV) have been estimated: the acidity of aqueous phase pH 3,0-3,5; optimal concentration of dye-reagent, that ensures maximal and constant absorbance corresponds to (1,0-2,0) ml of 0,05% solution of Methyl Green; the range of concentration of osmium(IV) determined is 2,6-27,8 mg in 10 ml of aqueous phase. Ionic associates are stable during four hours.

The selectivity of extraction of hexachloroosmium(IV) by Methyl Green has been studied and it was estimated that large amounts of different metal-cations do not interfere on osmium(IV) extraction and determination. The molar ratio of interacting components in forming ionic associate has been estimated using Asmus method of straight line. A method for extraction-absorbimetric determination of osmium in osmium-containing catalysts has been elaborated and tested on samples of catalysts for organic syntheses.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Толубеев В.И., Куликова Л.Д., Филатова Г.А. //ЖАХ, 1975, т.30, №1, с.193.
- [2] Воробьева И.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. //ЖАХ, 1991, т.46, №6, с.144.
- [3] Dadfarnia Shayessteh. Shamsipur Mojtaba //Bull.Chem.Soc.Japan, 1991, v.64, p.3063.
- [4] Singh A.K., Roy B., Singh R.P. //J. Indian Chem. Soc., 1991, v.57, №6, p.367.
- [5] Balcerzak M. //Anal. Chim. Acta, 1991, v.242, p.185.
- [6] Li Zhenya, Zhao Minzheng // Anal.Chem., 1989, v.17, №2, p.118.
- [7] Balcerzak M., Marczenko Z. //Microchem. J., 1984, v.30, №3, p.397.
- [8] Marczenko Z., Uscinska J. //Anal. Chim. Acta, 1981, v.123, p.271.
- [9] Jaya J., Ramakrishna T.V. //Talanta, 1982, v.29, №7, p.619.
- [10] Balcerzak M., Kowalczyk A. //Chem.Anal. (Poland), 1988, v.33, №4, p.519.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.547 + 547.723 + 547.867

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ТАУТОМЕРИИ В РЯДУ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН и М. С. САРГСЯН

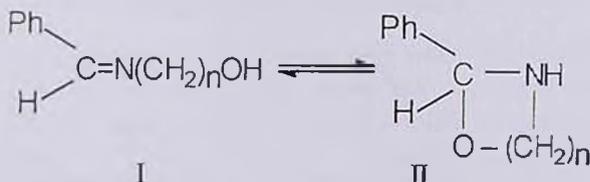
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 V 1998

Показано, что при ацилировании таутомерной смеси, получаемой взаимодействием ацетофенона и бензофенона с этанол- и пропаноламинами, уксусным ангидридом образуются продукты только O-ацилирования, что свидетельствует о быстром взаимном переходе таутомеров. Высказано предположение о движущих силах перехода одного таутомера в другой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

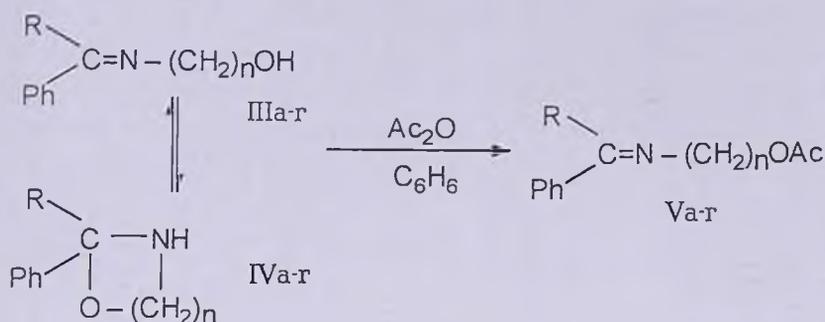
Ранее нами было показано, что взаимодействие гидроксилсодержащих иминов I с хлорангидридами кислот в присутствии аминов приводит к образованию продуктов N- или O-ацилирования, в то время как в случае ангидридов кислот происходит только N-ацилирование [1]. Такой ход реакции можно было объяснить тем, что эти имины в растворах образуют таутомерные смеси [2], однако, как было отмечено в работе [1], таутомер II в растворах не был обнаружен.



В настоящем сообщении нами изучено ацилирование иминов ацетофенона аналогичного строения, которые, по данным ПМР

спектроскопии, в растворе находятся в двух таутомерных формах в почти равных количествах.

Исследования показали, что взаимодействие смесей соединений IIIа, IVа или IIIб, IVб с уксусным ангидридом приводит только к продуктам О-ацилирования Va,б с выходами 70-78%.

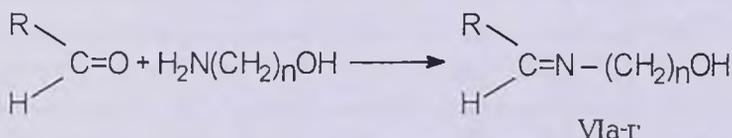


R=CH₃, n=2 (а); CH₃, n=3 (б); Ph, n=2 (в); Ph, n=3 (г).

Интересно отметить, что аналогичные таутомерные смеси IIIв, IVв и IIIг, IVг, полученные из бензофенона и содержащие, по данным ИК спектроскопии, лишь незначительное количество иминной формы, также образуют только продукты О-ацилирования Vв,г.

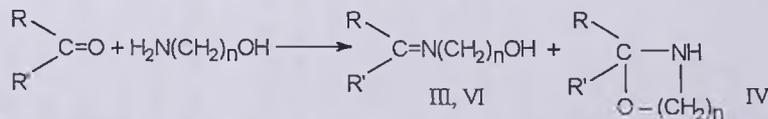
Таким образом, из приведенных примеров видно, что ни в одном случае не получается смесь продуктов, т.е. направление ацилирования определяет не количество таутомера, а его реакционная способность. Что касается таутомера IV, то он, по-видимому, очень быстро превращается в III [3].

Таутомерное превращение гидроксилсодержащих иминов в оксазациклоалканы, по существу, представляет собой присоединение спиртовой функции к С=N связи, причем полученные нами данные говорят о том, что первая стадия этого процесса, видимо, не имеет нуклеофильного характера, как отмечается в литературе [4]. Так, при взаимодействии фурфурола и *n*-нитробензальдегида с этанол- и пропаноламинами, как и в случае с бензальдегидом [5], по данным ИК и ПМР спектроскопии, получаются только соответствующие имины VI, несмотря на то, что электроакцепторные группы должны увеличивать электрофильность С=N связи.



R=n-NO₂C₆H₄, n=2 (а); n-NO₂C₆H₄, n=3 (б); C₄H₃O⁻, n=2 (в); C₄H₃O⁻, n=3 (г).

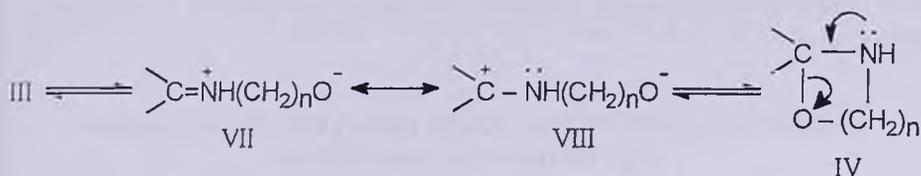
Выходы и физико-химические константы соединений III, IV, VI



Соединение	R	R'	n	Выход, %	Т.кип., °С т.пл., °С	n_D^{20}	ИМ, см^{-1}	ПМР, δ , м.д.
IIIa, IVa	CH ₃	Ph	2	55	100-105/2	1,5388	1640(C=N), 3100-3500(OH), 1580(NH), 1000-1100(C-O-C)	1,47 с (CH ₃ C ^N _O), 2,04 с (CH ₃ C=N), 2,88 ш (1H, OH), 3,2-4 м (CH ₂ CH ₂), 7,11-7,91 м (C ₆ H ₅)
IIIб, IVб	CH ₃	Ph	3	71	120-124/1,5	1,5474	1640(C=N), 3100-3500(OH), 1040-1100 (C-O-C), 1580(NH)	1,47 с (CH ₃ C ^N _O), 2,17 с (CH ₃ C=N), 2-2,2 м (CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2,66-3,9 м (CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4,35 ш (OH), 7,11-7,91 м (C ₆ H ₅)
IVв	Ph	Ph	2	73	178-179/3	1,6022		3,01 (1H, NH), 3,28-3,95 м (4H, CH ₂ CH ₂), 6,97-7,91 м (10H, 2C ₆ H ₅)
IVг	Ph	Ph	3	63	175-180/2	1,5958		1,77 квин (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3,02 т (1H, NH), 3,25 т (2H, CH ₂ N), 3,75 т (2H, CH ₂ O), 6,93-7,90 (10H, 2C ₆ H ₅)
VIa	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	2	77	86	—	1640(C=N) 3100-3600(OH)	3,77 м (4H, CH ₂ CH ₂), 4,3 ш (1H, OH), 7,86 д, 8,14 д (4H, C ₆ H ₄), 8,35 с (1H, CH=N)
VIб	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	3	72	190-195/2 т.пл. 63	—	1630(C=N) 3100-3600(OH)	1,78 квин (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3,55м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4,8 ш (1H, OH), 7,73 д, 8,31 д (4H, C ₆ H ₄), 8,4с (1H, CH=N)
VIв	H	C ₄ H ₃ O	2	87	112/2	1,5560	1640(C=N) 3100-3500(OH)	3,8 м (4H, CH ₂ CH ₂), 5,45 ш (1H, OH), 6,42 ш (1H, CH=), 6,82 д (1H, OCH=CH), 7,56 с (1H, OCH=), 8,05 с (1H, CH=N)
VIг	H	C ₄ H ₃ O	3	80	107/1	1,5480		1,8 квин (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3,7 м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4,66 ш (1H, OH), 6,42 м (1H, OCH=CH), 6,77 д (1H, CH=), 7,52 с (1H, OCH=), 8,09 с (1H, CH=N)

В отличие от акцепторных групп донорные способствуют циклизации. Так, в случае ацетофенона образуется смесь таутомеров III и IV, а в случае бензофенона — почти только таутомер IV. Понятно, что заместитель будет влиять также на термодинамическую стабильность каждого таутомера [6].

На наш взгляд, переход иминов III в оксазациклоалканы IV обусловлен, вероятно, промежуточным образованием внутримолекулярной имминиевой соли VII, которая, перейдя в свою резонансную форму VIII, циклизуется, а движущей силой обратного перехода, т.е. превращения IV в VIII, является скрытый α -эффект [7].



Экспериментальная часть

ПМР спектры (δ , м.д.) сняты на приборе "Perkin-Elmer R 12B" (60 МГц) в CCl_4 . В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры (ν , см^{-1}) сняты на приборе "UR-20".

Взаимодействие смеси таутомеров IIIа и IVа с уксусным ангидридом. К 4,89 г (0,03 моля) смеси IIIа и IVа в 20 мл бензола при 0-5°C добавляют по каплям 4,1 г (0,04 моля) уксусного ангидрида. На следующий день после отгонки растворителя и перегонки остатка получают 3,5 г (72,8%) N-(2-ацетоксиэтил)ацетофенонимина (Va) с т.кип. 134-140°C/3 мм, n_D^{20} 1,5004. ПМР спектр: 1,95 с, 2,0 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ и CH_3CO -); 3,37 т (2H, $\text{CH}_2\text{N}=\text{}$, $J=4$ Гц); 3,68 т (2H, CH_2O , $J=4$ Гц); 7,24-7,95 м (5H, C_6H_5). ИК спектры: 1640 ($\text{C}=\text{N}$), 1730 (CO).

Взаимодействие смеси таутомеров IIIб и IVб с уксусным ангидридом. Аналогично из 3,54 г (0,02 моля) смеси таутомеров IIIб и IVб и 3,1 г (0,03 моля) уксусного ангидрида получают 3,1 г (70%) N-(3-ацетоксипропил)ацетофенонимина Vб с т.кип. 141°C/1,5 мм, n_D^{20} 1,5028. ПМР спектр: 1,55 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 4,08 т (2H, CH_2 , $J=5$ Гц); 6,97-7,95 м (5H, C_6H_5). ИК спектр: 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1740 (CO).

Взаимодействие 2,2-дифенилоксазолидина-1,3 (IVв) с уксусным ангидридом. Аналогично при взаимодействии 4,5 г (0,02 моля) IVв с 3,1 г (0,03 моля) уксусного ангидрида получают 3,9 г (73%) Vв с т.кип. 185-186°C/3 мм, n_D^{20} 1,5738. ПМР спектр: 1,75 с (3H, CH_3CO); 3,24 т (2H, CH_2N , $J=4$ Гц); 4,04 т (2H, CH_2O , $J=4$ Гц); 6,62-7,55 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). ИК спектр: 1625 ($\text{C}=\text{N}$), 1720 (CO).

Взаимодействие 2,2-дифенилоксазина-1,3 (IVг) с уксусным ангидридом. Аналогично из 4,8 г (0,02 моля) IVг и 3,1 г (0,03 моля) уксусного ангидрида получают 4,2 г (75%) Vг с т.кип. 187-188°C/1,5 мм. n_D^{20} 1,5640. ПМР спектр: 1,60 м (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$); 1,85 с (3H, CH_3CO); 3,20 т (2H, CH_2N , $J=5$ Гц); 4,05 т (2H, CH_2O , $J=5$ Гц); 6,90-7,90 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). ИК спектр: 1620 ($\text{C}=\text{N}$), 1720 (CO).

Взаимодействие карбонильных соединений с аминоспиртами. Смесь 0,2 моля карбонильного соединения, 0,4 моля аминоспирта, 70 мл ксилола и 0,1 г йода нагревают до полного выделения воды. После удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Полученные физико-химические данные и выходы продуктов приведены в таблице.

ՀԻՊՐՈՔՍԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԻՍԻՆՆԵՐԻ ՕՂԱԿԱ-ԳՃԱՅԻՆ ՏԱՌՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՈՐՈՇ ՀԱՐՅԵՐ

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

Ցույց է արված, որ ացետոֆենոնի եւ բենզոֆենոնի ու էթանոլ- եւ պրոպանոլամինների փոխազդեցությունից ստացված տաուտոմերային խառնուրդի ացիլումը քացախաթթվի անհիդրիդով բերում է միայն համապատասխան էստերների առաջացմանը, ինչը վկայում է ռեակցիայի պայմաններում տաուտոմերների մեկը մյուսին արագ անցման մասին: Ելնելով ստացված արդյունքներից արված է որոշակի դատողություններ տաուտոմերների փոխադարձ անցման շարժիչ ուժերի մասին:

SOME QUESTIONS OF RING-CHAIN TAUTOMERISM IN THE SERIES OF HYDROXYCONTAINING IMINES

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

Earlier it has been shown, that on acylation of β -hydroxyethyl- and γ -hydroxypropylbenzalimines by the chloroanhydrides of organic acids depending on nature of the amines used either the corresponding esters (O-acylation) or the corresponding oxazacycloalkans amides (N-acylation), are formed whereas with the anhydrides of acids only N-acylation reaction takes place. In spite of this no chain tautomer in solution was discovered.

In this report has been shown, that on the reaction of acetic anhydrid with the imines, obtained from acetophenone reaction with ethanol- and propanalamine, which according to of H-NMR spectral data are formed almost in equal amounts in two tautomer forms, only the products of O-acylation are formed. On the acylation of the imines obtained from the benzophenone with similar structure, only corresponding esters are forming.

The data obtained definitely show, that tautomer transfer one to another under acylation condition takes place very quickly, and direction of acylation is determined not by the amount of the tautomer, but by its reactivity.

Suggestion about driving forces of tautomer conversion has been put forward

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Атнарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.
- [2] *Lambert J.B., Majchrzak M.W.* // J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, v.102, p.3588.
- [3] *Astudillo Mario E. Alva, Chorocho Norris C.J., Jarvis Terence C., Jonson David C., Lervis Colin C., McDonnel Peter D.* // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p.5919.
- [4] *Baldvin J.E., Urban F.J., Cooper R.D.G., Jose F.L.* // J. Am. Chem. Soc., 1973, v.95, p.2401.
- [5] *Zen-inchi Horrii, Tareshi Inoi* // Chem. Pharm. Bull., 1965, v.13, p.1151.
- [6] *Fölöp Ferenc, Pihlaja Kalevi, Mattinen Jorma, Bernath Gabor* // Tetrahedron, 1987, v.43, №8, p.1863.
- [7] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* // ЖОрХ, 1990, т.26, вып.3, с.1810.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.298.2 + 547.78 + 547.867

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ
2-ГИДРОКСИПРОПИЛБЕНЗАЛЬМИНА

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VI 1998

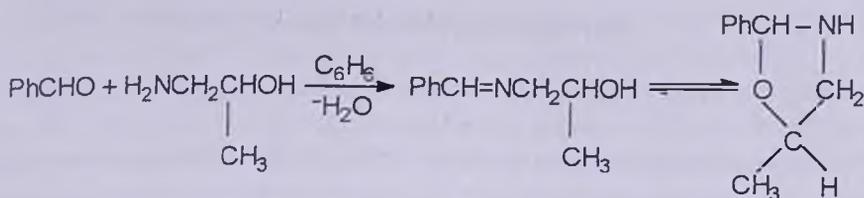
Показано, что имин, образующийся при взаимодействии бензальдегида с 1-амино-2-пропанолом, хотя и по данным ПМР спектроскопии не содержит циклического таутомера, в реакциях ацилирования в присутствии аминов образует продукты, соответствующие либо линейному, либо циклическому таутомеру в зависимости от применяемого амина.

Библ. ссылок 4.

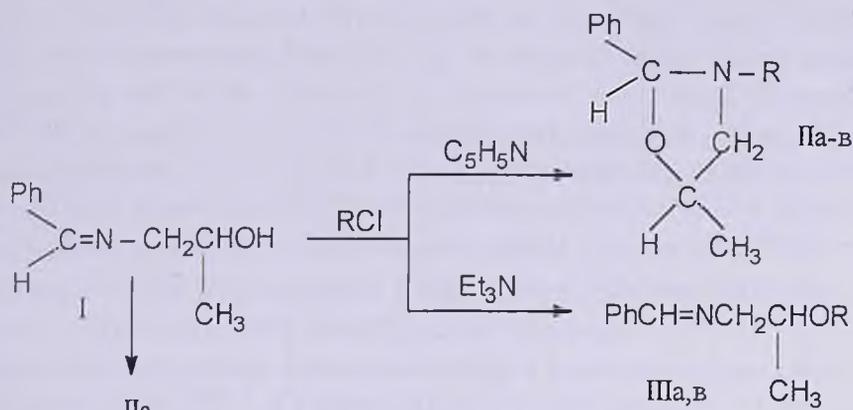
Ранее нами было показано, что при взаимодействии карбонильных соединений с 2-аминоэтанолом и 3-амино-1-пропанолом в зависимости от строения первых образуются либо смеси таутомеров, либо отдельные таутомеры [1].

В продолжение этих исследований в настоящем сообщении изучена реакция бензальдегида с 1-амино-2-пропанолом с целью выяснения влияния строения аминспирта на количественное соотношение кольчато-цепных таутомеров, а также их поведение в реакциях ацилирования.

Исследования показали, что при нагревании компонентов в бензоле до полного выделения воды, по данным ПМР спектроскопии, образуется только 2-гидроксипропилбензальмин (I), о чем свидетельствует отсутствие сигнала протона группировки $-OCHN-$ в области 6,0-6,5 м.д., характерной для циклического таутомера Ia [2].



Изучено взаимодействие полученного шиффового основания с уксусным ангидридом и хлорангидами кислот. Показано, что с ацетилхлоридом в присутствии пиридина при 0-5°C в бензоле образуется 5-метил-2-фенил-3-ацетилксазолидин-1,3 (IIa), в присутствии же триэтиламина — N-(2-ацетокси)пропилбензальмин (IIIa) с выходами 85 и 80%, соответственно. В присутствии пиридина аналогично реагируют бензоилхлорид и бензолсульфохлорид, приводя к оксазолидинам IIб, IIв, а в присутствии триэтиламина бензолсульфохлорид образует смесь продуктов IIв и IIIв.



R=CH₃CO (a), PhCO (б), PhSO₂ (в).

В отличие от хлорангидридов кислот, уксусный ангидрид с иминем I, независимо от того, применяется амин или нет, образует только оксазолидин IIa.

Образование производных оксазолидина II в реакциях ацилирования можно было бы объяснить непосредственным реагированием по атому азота с последующей циклизацией [3]. Однако тот факт, что простые и сложные эфиры аналогично построенных аминов не дают соответствующих оксазолидинов [4], свидетельствует, по всей вероятности, о том, что этот путь мало вероятен. На наш взгляд, образование оксазолидинов II обусловлено тем, что имин I содержит некоторое количество циклического таутомера, которое спектрально не обнаруживается. Наблюдаемая же региоселективность в зависимости от природы применяемого амина, вероятно, является следствием того, что различные амины, образуя комплексы с хлорангидами, по разному меняют их жесткость [4].

Экспериментальная часть

ПМР спектры (δ , м.д.) сняты на приборе "Perkin-Elmer R12B" (60 МГц). В качестве стандарта использован ТМС.

2-Гидроксипропилбензальмин (I). Смесь 21,2 г (0,2 моля) бензальдегида, 15 г (0,2 моля) 1-амино-2-пропанола и 50 мл бензола нагревают до полного выделения воды. После удаления растворителя и перегонки остатка получают 25 г (77%) I с т.кип. 148°C/2 мм, т.пл. 63-65°C (из CCl_4). ПМР спектр (CCl_3D), δ , м.д.: 1,15 д (3H, CH_3 , J=4 Гц); 3,50-3,65 м (2H, $\text{CH}_2\text{N}=\text{}$); 3,95-4,2 м (2H, CHOH); 7,25-7,9 м (5H, C_6H_5); 8,2 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Взаимодействие имида I с ацетилхлоридом в присутствии пиридина. К смеси 4,9 г (0,03 моля) имида I, 15 мл сухого пиридина и 15 мл бензола при температуре 0-5°C и непрерывном перемешивании по каплям прибавляют 2,85 мл (0,04 моля) ацетилхлорида, после чего перемешивание при этой же температуре продолжают еще 2 ч и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре. На следующий день смесь выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат над сульфатом магния и после удаления растворителя и перегонки остатка получают 4,5 г (75%) 5-метил-2-фенил-3-ацетилоксазолидина-1,3 (IIa) с т.кип. 135°C/1,5 мм, n_{D}^{20} 1,5322, т.пл. 51°C. ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: 1,3 д (3H, CH_3 , J=4 Гц); 1,5-2,2 м (3H, CH_3CO); 3-4 м (2H, CH_2); 4-4,6 м (1H, $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3$); 5,9-6,45 м (1H, OCHC_6H_5); 7,35 с (5H, C_6H_5).

Взаимодействие имида I с бензоилхлоридом в присутствии пиридина. Аналогичным образом при взаимодействии 4,9 г (0,03 моля) имида I и 5,6 г (0,04 моля) бензоилхлорида в присутствии 15 мл пиридина получают 6,2 г (77%) 5-метил-2-фенил-3-бензоилоксазолидина-1,3 (IIб) с т.кип. 187-190°C/1 мм, n_{D}^{20} 1,5800. ПМР спектр, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д.: 1,2-1,35 м (3H, CH_3); 3,2-4,45 м (3H, NCH_2CHO); 6,6 д (1H, OCHC_6H_5); 7,2-7,9 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

Взаимодействие имида I с бензолсульфохлаоридом в присутствии пиридина. Аналогичным образом при взаимодействии 4,1 г (0,025 моля) имида I и 4,5 г (0,04 моля) бензолсульфохлаорида в присутствии 10 мл пиридина получают 4,5 г (60%) 5-метил-2-фенил-3-бензолсульфооксазолидина-1,3 (IIв) с т.кип. 205-206°C/2 мм, n_{D}^{20} 1,5688. ПМР спектр, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д.: 1,02 д. (3H, CH_3); 3,33-4,22 м (3H, NCH_2CHO); 6,15 д (1H, OCHN); 7,24-8,13 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

Взаимодействие имида I с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. К смеси 4,9 г (0,03 моля) имида I, 15 мл сухого триэтиламина и 15 мл бензола при температуре 0-5°C и непрерывном перемешивании по каплям прибавляют 2,85 мл (0,04 моля) ацетилхлорида, после

чего перемешивание реакционной смеси при этой температуре продолжают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день отфильтровывают выделившуюся соль, промывают ее абс. эфиром. Из фильтрата удаляют растворитель и перегонкой остатка получают 2,8 г (47%) N-(2-ацетокси)пропилбензальмина (IIIa) с т.кип. 130-134°C/1,5 мм, n_D^{20} 1,5232. ПМР спектр, CCl₄, δ, м.д.: 1.15 д (3H, CH₃, J=4 Гц); 1,9 с (3H, CH₃CO); 3,65 д (2H, CH₂N); 3,8-4,2 м (1H, OCHCH₃); 7,2-7,8 м (5H, C₆H₅); 8,2 с (1H, CH=N).

Взаимодействие ими́на I с бензолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина. Аналогичным образом при взаимодействии 4,1 г (0,02 моля) ими́на I и 4,5 г (0,04 моля) бензолсульфохлорида в присутствии 10 мл триэтиламина получают 2 г (26,6%) N-(2-бензолсульфоокси)пропилбензальмина (IIIв) с т.кип. 165-167°C/1 мм, n_D^{20} 1,5404. ПМР спектр, (CD₃)₂SO, δ, м.д.: 2,15 д (3H, CH₃, J=4 Гц); 3,63 д (2H, CH₂N); 3,85-4,25 м (1H, OCHCH₃); 7,2-8 м (10H, 2C₆H₅); 8,4 с (1H, CH=N), и получают 2,6 г (34,6%) IIв с т.кип. 195-200°C/1,5 мм, n_D^{20} 1,5675.

Взаимодействие ими́на I с уксусным ангидридом. К 4,9 г (0,03 моля) ими́на I в 15 мл бензола при охлаждении холодной водой добавляют по каплям 4,1 г (0,04 моля) уксусного ангидрида, после чего перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре еще 2 ч. После отгонки растворителя и перегонки остатка получают 4,9 г (80%) IIa с т.кип. 155°C/2 мм, n_D^{20} 1,5320.

2-ՀԻԳՐՕՔՍԻԼՊՐՈՊԻԼԲԵՆԶԱԼԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

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

Յույց է տրված, որ բենզալդեհիդի եւ 1-ամինո-2-պրոպանոլի փոխազդեցութիւնից տալոված իմինը, չնայած նրան, որ ըստ ՊՄՆ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների չի պարունակում օդակային տաուտոմեր, ացիլացման ռեակցիաներում կախված կիրառվող ամինի բնույթից առաջացնում է համապատասխան արգասիքը:

SYNTHESIS AND SOME REACTION OF THE 2-HYDROXYPROPYLBENZALIMINE

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

Earlier it has been shown, that the interaction of carbonyl compounds with ethanol- and propanolamines depending on their structure results is either the mixture of the tautomers, or the individual tautomer formation.

In this report it has been shown, that the interaction of the benzaldehyde and 1-amino-2-propanol leads only to the chain tautomer-2-hydroxypropylbenzalimine. The

interaction of the latter with anhydride and acyl halides has been studied. It has been shown, that with acetyl chloride in the presence of the pyridine 5-methyl-2-phenyl-3-acetyl-oxazolidine-1,3 is formed (85%), however in the presence of triethylamine-N-(2-acetoxy)-propylbenzalimine (80%) is formed. In the presence of pyridine benzoyl chloride and benzosulfochloride react similarly. In distinction from acyl halides, acetic anhydride in the analogous conditions forms only product of N-acylation irrespective of whether the amine is used or not.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №4, с.16.*
- [2] *Astudillo Mario E. Alva, Chokotho Norris C.J., Jarvis Terence C., Johnson C. David, Levis Colin C., McDonnell Peter D. // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p.5919.*
- [3] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Атарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.*
- [4] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.96.*

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.315.2 + 547.391 + 547.421 + 547.473

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-АЛКАДИЕНОВ С СИСТЕМОЙ УКСУСНАЯ
КИСЛОТА-УКСУСНЫЙ АНГИДРИД, ИНИЦИИРОВАННОЕ
АЦЕТАТОМ МАРГАНЦА (III)

Г. Х. АСЛАНЯН, Д. А. МКРТЧЯՆ, Г. А. ПАНОСЯՆ и Ш. О. БАДАՆՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 1998

Изучено взаимодействие ряда 1,3-диенов (хлоропрен, 1,1-дихлор-4,4-диметил-, 2,3-диметил- и 1,1,4,4-тетраметил-1,3-бутадиены) с системой уксусная кислота-уксусный ангидрид в присутствии ацетата марганца (III). Показано, что региохимия присоединения (1,2- или 1,4-) находится в зависимости от заместителей в субстрате.

Библ. ссылок 9.

На основе реакций, инициируемых ацетатом марганца (III), разработаны разнообразные методы одностадийной функционализации непредельных соединений [1,2] — алкенов, алкинов, аренов, 1,3-алкадиенов, 1-алкен-3-инов, 1,3-алкадиинов и т.д. Детально изучены реакции этих субстратов с системами Mn(III)ацетат-Cu(II)ацетат и Mn(III)ацетат-AcOH-AcOK.

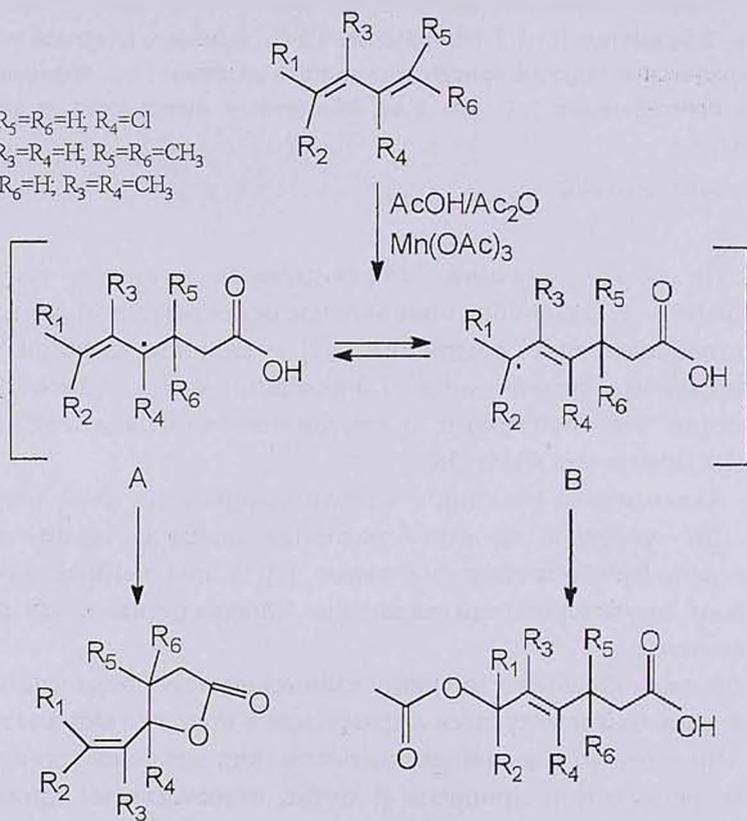
Аналогичная реакция с использованием системы ацетат марганца (III) — уксусная кислота — уксусный ангидрид осуществлена лишь для функционализации 1-алкенов [2], а полученные данные носят весьма противоречивый характер; 1,3-алкадиены в эту реакцию не вовлечены.

В данной работе изучено взаимодействие ряда диенов с уксусной кислотой и уксусным ангидридом в присутствии ацетата марганца (III) с целью выяснения синтетических возможностей таких реакций, региохимии процесса и путей стабилизации промежуточных радикал-аддуктов, содержащих в α -положении непредельные группы. В качестве модельных соединений были выбраны алкил- и галогензамещенные диены: 2-хлор-1,3-бутадиен (I), 1,1-дихлор-4,4-

диметил-1,3-бутадиен (II), 2,3-диметил-1,3-бутадиен (III) и 1,1,4,4-тетраметил-1,3-бутадиен (IV). Мы попытались вовлечь в эту реакцию 1,3-бутадиен и изопрен, однако получить воспроизводимые результаты не удалось вследствие осмоления исходных соединений.

При взаимодействии соединения I с уксусной кислотой и уксусным ангидридом, инициируемом ацетатом марганца (III), в результате 1,4-присоединения была получена 4-хлор-6-ацетокси-4-гексеновая кислота (VII). Последняя образуется в результате атаки α -карбоксиметильного радикала, генерируемого окислением уксусной кислоты, по C_1 -атому углерода двойной связи диена с последующей стабилизацией аллильного радикал-аддукта (B) по механизму переноса лиганда [3]. Полученная ацетоксикислота представляет собой смесь цис-, транс-ацетоксикислот. Соотношение изомеров, по данным ЯМР 1H (400 МГц) — 75:25. Стереохимические отнесения цис- и транс-изомеров (VII) выполнены на основе сравнения КССВ $^3J(^{13}C, ^1H)$ в спектрах ЯМР ^{13}C , полученных в режиме шумового подавления протонов с селективным возбуждением H_4 .

- I $R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=H$; $R_4=Cl$
 II $R_1=R_2=Cl$; $R_3=R_4=H$; $R_5=R_6=CH_3$
 III $R_1=R_2=R_5=R_6=H$; $R_3=R_4=CH_3$



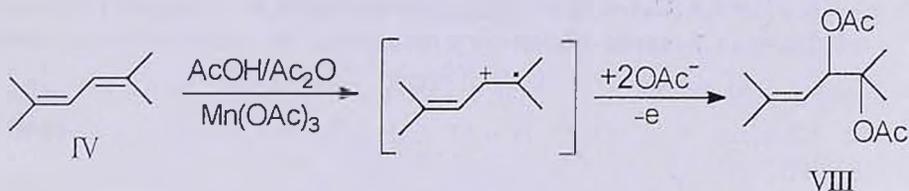
- V $R_1=R_2=R_5=R_6=H$; $R_3=R_4=CH_3$
 VI $R_1=R_2=Cl$; $R_3=R_4=H$; $R_5=R_6=CH_3$

- VII $R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=H$; $R_4=Cl$

Известно [4], что вицинальная КССВ между ядрами ^{13}C и ^1H через двойную связь подчиняется известной закономерности для протон-протонных КССВ, т.е. $(^3J_{\text{транс}}) \approx 1,5(^3J_{\text{цис}})$. При отнесении изомеров использованы также результаты работы [5].

В аналогичных условиях в случае диенов II и III реакция в результате 1,2-присоединения привела к 4,5-диметил- (V) и 3,3-диметил-6,6-дихлор-5-гексен-4-олидам (VI). Образование γ -бутиролактонов V и VI происходит стабилизацией радикал-аддукта (A) внутримолекулярной циклизацией. Следует отметить, что полученный лактон VI является основным фрагментом для синтеза молекулы перметрина [6,7].

1,2-Присоединение имело место и в случае диена IV. Продуктом присоединения явился 2,3-диацетокси-2,5-диметил-4-гексен (VIII). Последний образуется в результате одноэлектронного окисления субстрата ацетатом марганца (III) и последующей стабилизации катион-радикала путем присоединения двух ацетоксильных групп. Аналогичная реакция ранее была изучена на примере электронодонорных алкенов [8] и 1,3-циклогексадиена [9]. Строение диацетата VIII установлено с помощью данных ЯМР и масс-спектрологии.



Таким образом, региохимия и направление взаимодействия 1,3-алкадиенов с системой $\text{Mn}(\text{III})$ ацетат- AcOH - Ac_2O зависят от заместителей в субстрате.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометрах "Varian VXR-300, XL-400" в CDCl_3 и "Perkin-Elmer P-12B" (60,0 МГц). Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС, КССВ (Гц). Масс-спектры получены на спектрометре "MX-1321A" методом электронного удара и прямым вводом образца в источник ионов. ИК спектры чистых веществ сняты в тонком слое на спектрометре "UR-20". ТСХ анализ проведен на пластинках "Silufol UV-254", проявление — насыщенным раствором KMnO_4 . Для колоночной хроматографии использовали в качестве сорбента силикагель марки Silicagel L (Chemapol).

Цис-, транс-4-хлор-6-ацетоксип-4-гексеновая кислота (VII). К нагретой до 40°C смеси 10,7 г (0,04 моля) $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, 240 мл CH_3COOH , 80 мл $(CH_3CO)_2O$ в атмосфере аргона добавляли 1,8 г (0,02 моля) 2-хлор-1,3-бутадиена и кипятили (115°C) до обесцвечивания раствора (15 мин). Охлаждали до 20°C, прибавляли воду и экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты многократно промывали водой, сушили $MgSO_4$. Эфир упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле (40-100 мкм, 14 г), элюент — гексан-эфир, 4:1. Получили 0,83 г (20%) смеси ацетоксикислот VII. R_f 0,45 (ТСХ, гексан-эфир, 1:2), n_D^{18} 1,4510. Найдено, %: С 46,48; Н 5,3; Cl 17,19. $C_8H_{11}ClO_4$. Вычислено, %: С 46,77; Н 5,6; Cl 17,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400-2500, 1665 (C=C), 1710 (COOH), 1738 (OSCOCH₃). Соотношение изомеров, по данным ЯМР ¹H, составляет 75:25. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., (VII)_{цис}: 2,04 с (3H, CH₃), 2,58-2,66 м (4H, CH₂), 4,67 д (2H, OCH₂, 8,7 Гц), 5,72 т (1H, =CH), (VII)_{транс}: 2,02 с (3H, CH₃), 2,45-2,52 м (4H, CH₂), 4,58 д (2H, OCH₂, 10,2 Гц), 5,80 т (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д., (VII)_{цис}: 20,87 (CH₃), 177,92 (C₁), 31,92 (C₂), 34,34 ³J(C,H) = 4,3 (C₃), 136,69 (C₄), 121,53 (C₅), 61,35 (C₆), 171,02 (C₇). (VII)_{транс}: 20,87 (CH₃), 178,57 (C₁), 31,60 (C₂), 29,17 ³J(C,H) = 6,5 (C₃), 138,34 (C₄), 123,54 (C₅), 60,19 (C₆), 170,93 (C₇).

4,5-Диметил-5-гексен-4-олид (V). Получен по вышеприведенной методике с выходом 21%. R_f 0,6 (ТСХ, хлороформ-эфир, 4:1), n_D^{20} 1,4635. Найдено, %: С 68,57; Н 8,57. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 68,84; Н 8,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C); 1782 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1,47 с (3H, 4-CH₃), 1,78 т (3H, 5-CH₃, 1,2 Гц), 1,9-2,6 м (4H, 2-CH₂, 3-CH₂), 4,85 уш-5,02 уш (2H, =CH₂).

3,3-Диметил-6,6-дихлор-5-гексен-4-олид (VI). Получен по вышеприведенной методике с выходом 22%. R_f 0,47 (ТСХ, гексан-эфир, 1:2), n_D^{20} 1,4960. Найдено, %: С 45,63; Н 4,85; Cl 33,68. $C_8H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено, %: С 45,93; Н 4,78; Cl 33,97. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (C=C); 1780 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0,87 с (3H, CH₃), 1,02 с (3H, CH₃), 2,16 с (2H, CH₂), 4,71 д (1H, OCH, 8,8 Гц), 5,87 д (1H, =CH).

2,3-Диацетокси-2,5-диметил-4-гексен (VIII). Получен по вышеприведенной методике с выходом 22,5%. R_f 0,57 (ТСХ, гексан-эфир, 1:1), n_D^{22} 1,4450. Найдено, %: С 63,15; Н 8,77. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено, %: С 68,63; Н 8,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 1740 (OSCOCH₃). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1,38 с (6H, C*-C-CH₃), 1,73 с (6H, =CCH₃), 1,87 с (3H, COCH₃), 1,96 с (3H, COCH₃), 5,11 д (1H, =CH, 9,3 Гц), 5,71 д (1H, *CH). Масс-спектр, m/z: 170 (M⁺-OSCOCH₃).

1,3-ԱԼԿԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԱՅԱԽԱԹԹՈՒ-
ՔԱՅԱԽԱՆՀԻԴՐԻԳ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԵՏ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՄԱՆԳԱՆԻ (III) ԱՅԵՏԱՏՈՎ

Գ. Խ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Դ. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մի շարք 1,3-դիենների՝ 2-քլոր-, 1,1-դիքլոր-, 1,1-դիքլոր-4,4-դիմեթիլ-, 2,3-դիմեթիլ- և 1,1,4,4-տետրամեթիլ-1,3-բուտադիենների փոխազդեցությունը բաղախաթթու-բացախանհիդրիդ համակարգի հետ մանզանի (III) ացետատի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ կախված սուբստրատի կառուցվածքից ունակցիան ընթանում է 1,2- կամ 1,4-միացման ճանապարհով:

INTERACTION OF 1,3-ALKADIENES WITH ACETIC ACID-ACETIC
ANHYDRIDE SYSTEM, INITIATED BY MANGANESE ACETATE (III)

G. Kh. ASLANYAN, D. A. MKRITCHYAN, G. A. PANOSYAN and Sh. H. BADANYAN

The interaction of some 1,3-dienes (2-chlor-1,3-butadiene, 1,1-dichlor-4,4-dimethyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and 1,1,4,4-tetramethyl-1,3-butadiene) with acetic acid-acetic anhydride system in the presence of manganese (III) acetate has been studied.

As a result of the interaction of chloroprene with acetic acid and acetic anhydride, initiated by manganese (III) acetate, the 4-chlor-6-acetoxy-4-hexenic acid was obtained (1,4-addition). Acetoxyacid is a mixture of cis- and trans-isomers (3:1) according to NMR ¹H (400 MHz) spectral data.

Under similar conditions the 1,1-dichlor-4,4-dimethyl-1,3-butadiene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene interact with manganese (III) acetate-acetic acid-acetic anhydride system, resulting in the formation of 1,2-addition products: 3,3-dimethyl-6,6-dichlor-5-hexene-4-olide and 4,5-dimethyl-5-hexene-4-olide. It is necessary to notice that from the lactone formed the 3,3-dimethyl-6,6-dichlor-5-hexene-4-olide is a main sinton for synthesis of permethrine.

The 1,2-addition takes place during the interaction of 1,1,4,4-tetramethyl-1,3-butadiene also resulting in 2,3-diacetoxy-2,5-dimethyl-4-hexene formation.

Thus it has been shown, that the regiochemistry and direction of interaction of 1,3-alkadienes with manganese (III) acetate-acetic acid-acetic anhydride system depends on structure of substrates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Klein W.J. Organic synthesis by oxidation with metal compounds. Ed. W.J. Mills, C.R.H. de Jonge. New York - London. Plenum Press, 1986, p.261.
- [2] Баданян Ш.О., Меликян Г.Г., Мкртчян Д.А. // Успехи химии, 1989, т.58, с.475.
- [3] Kochi J.K. Free Radicals. New York - London - Sydney - Toronto: Wiley, 1973, v.1.
- [4] Sergeev N.M., Chertkov V.A., Tovoreshnikov V.N., Roznyatovsky V.A., Panosyan G.A., Shakhatuni A.G., Khirmian A.P. // Magn. Reson. Chem., 1991, v.29, p.762.
- [5] Vogeli U., Herz D., Von W. Philips Born // Org. Magn. Reson., 1980, v.13, p.200.
- [6] Arlt V.D., Jautelat M., Lantzsch R. // Angew. Chem., 1981, v.93, p.719.
- [7] Баданян Ш.О., Степанян А.Н., Микаелян А.Р., Овивян Э.М., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 1997, т.33, вып.1, с.44.
- [8] Fristad W.E., Peterson J.R., Ernst A.B., Urbi G.B. // Tetrahedron. 1986, v.42, p.3429.
- [9] Меликян Г.Г., Асланян Г.Х., Паносян Г.А., Казарян П.И., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1994, т.30, вып.2, с.216.

ՀԱՅՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 542.921 + 547.334.4 + 547.435 + 547.49

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ
АМИНОВ ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ СТИВЕНСА И СОММЛЕ

Г. Т. САРГСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯՆ, А. А. ДЖАНИВЯՆ,
Дж. В. ГРИГОРЯՆ и С. Т. КОЧАРЯՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 XII 1997

Осуществлен синтез непредельных третичных аминов с различными функциональными группами с помощью перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей. В случае солей, содержащих *o*-метоксифенилметильную группу, изучено влияние температуры и природы растворителя и основания на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммле.

Табл.3, библиограф. ссылок 6.

Известно, что перегруппировки Стивенса и Соммле четвертичных аммониевых солей лежат в основе одного из универсальных методов синтеза ненасыщенных третичных аминов, содержащих различные функциональные группы [1,2]. Соли, содержащие в качестве мигрирующей β,γ -непредельную группу, способны вступать в 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса. Перегруппировку Соммле можно рассматривать как частный случай 3,2-перегруппировки Стивенса, где в качестве β,γ -непредельной группы участвует двойная связь ароматического кольца. Из литературы известно, что варьированием структуры субстрата и условий реакции (температуры, природы растворителя и основания) реакцию зачастую можно полностью или в основном направить в сторону желаемой перегруппировки [1-5].

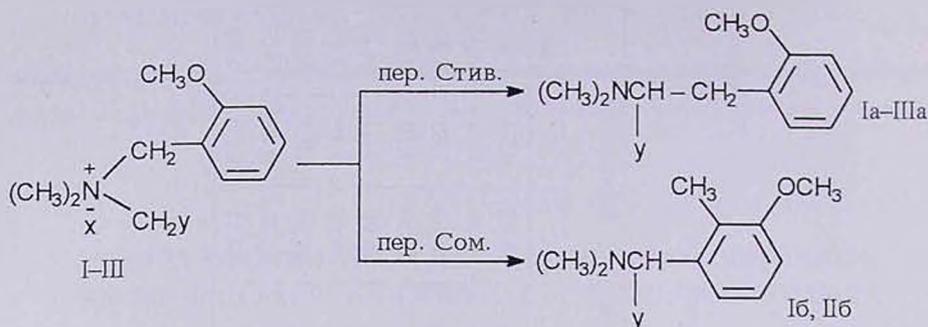
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей, содержащих в качестве принимающих метоксикарбонилметильную, цианометильную и фенацильную группы, а в качестве мигрирующих — *o*-метоксифенилметильную, 2-хлор-2-бутенильную и 5-метокси-2-пентилльную группы (I-IX). Результаты перегруппировок солей I-IX приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

Результаты перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей
I-IX под действием эфирной суспензии метилата натрия

Соль	Продукт перегр.	Выход, %	Т.кип., °С/мм (т.пл., °С)	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I	Ia + Ib	55	142-144/1	1,5110	65,50	8,25	5,73	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	65,82	8,02	5,91
II	IIa + IIб	62,5	124-127/2	1,5392	70,68	7,59	14,0	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O	70,59	7,24	13,13
III	IIIa	72,4	(30)	—	76,28	7,35	5,09	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	76,33	7,42	4,95
IV	IVa	54	73-74/4	1,4632	52,43	7,81	6,65	C ₉ H ₁₆ NO ₂ Cl	52,55	7,78	6,81
V	Va	60,5	65-66/3	1,4748	55,82	7,69	16,4	C ₈ H ₁₃ N ₂ Cl	55,65	7,54	16,23
VI	VIa	65	142-144/6	1,5314	66,75	5,21	5,49	C ₁₄ H ₁₈ NOCl	66,80	7,16	5,57
VII	VIIa	65,2	53-55/2	1,4515	61,39	9,77	6,51	C ₁₁ H ₂₁ NO ₃	61,08	10,1	6,28
VIII	VIIIa	63,3	63-67/2	1,4565	65,93	9,89	15,3	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O	65,71	9,63	15,07
IX	IXa	70	92-94/3	1,5245	73,96	8,81	5,36	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	73,11	8,59	5,63

Перегруппировка аммониевых солей, содержащих *o*-метилфенилметильную группу, была изучена на примере солей I-III (табл.1).



I: $y = \text{COOCH}_3$; II: $y = \text{CN}$; III: $y = \text{COC}_6\text{H}_5$; I, III: $x = \text{Br}$; II: $x = \text{Cl}$.

Исследования показали, что под действием эфирной суспензии метилата натрия соли I и II образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле в различных соотношениях, а соль III с фенацильной группой — только продукт перегруппировок Стивенса. Из табл.2 видно, что повышение температуры и уменьшение полярности растворителя приводит к увеличению относительного количества продукта перегруппировки Стивенса в смеси. Так, соль I в бензоле при 78-80° образует чистый продукт перегруппировки Стивенса, а в ДМСО при 30-33° — в основном продукт перегруппировки Соммле.

Таблица 2

Влияние температуры и природы растворителя на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммле I и II

Соль	Основание	Растворитель	Температура, °С	Процентное содержание продуктов перегруппировок		Общий выход, %	
				Стивенса	Соммле		
I	CH ₃ ONa	эфир	20-30	62	38	52	
			30-33	70	30	55	
		бензол	30-33	83	17	61	
			78-80	98	2	57	
II	CH ₃ ONa	ДМСО	30-33	35	65	56	
			эфир	30-33	50	50	62,5
				ДМСО	30-33	26	74
	КОН*	эфир	30-33	48	52	56,5	

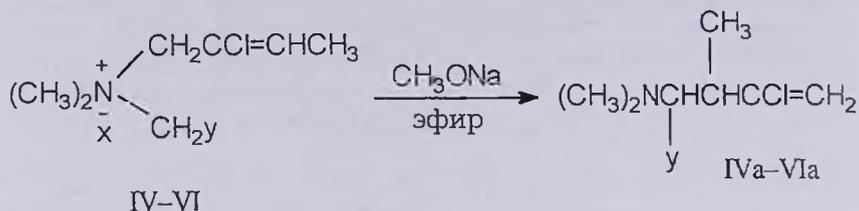
* В случае соли III выход продукта перегруппировки составляет 68,5%.

На примере соли II показано, что природа основания (CH₃ONa, КОН) практически не оказывает влияния на выход и конкуренцию продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле.

ИК и ЯМР ¹H спектры соединений Ia-IXa и Ib, Ib

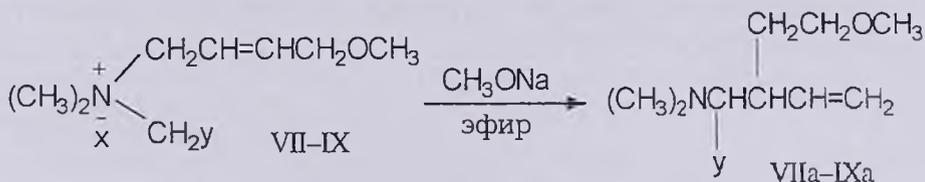
№	ИК спектры, ν , см^{-1}	ЯМР ¹ H, CCl_4 , δ , м.д.
Ia Ib	730, 770, 810, 860, 1600, 1785, 3035, 3085 (1,2- и 1,2,3-зам. бенз. кольцо); 1020, 1070, 1200, 1270, 1730 (OCH_3 , COOCH_3)	2,31 с (6H, NCH_3); 2,8-3,7 м (3H, CHCH_2); 3,54 с (3H, Ar-OCH_3); 3,75 с (3H, COOCH_3); 6,6-7,6 м (4H, C_6H_4) 2,20 с (3H, Ar-CH_3); 2,27 с (6H, NCH_3); 3,58 с (3H, Ar-OCH_3); 3,75 с (3H, COOCH_3); 4,31 с (1H, NCH); 6,6-7,6 м (3H, C_6H_3)
IIa IIb	730, 775, 810, 865, 1600, 1780, 3030, 3085 (1,2- и 1,2,3-зам. бенз. кольцо); 1020, 1070, 1200, 1270 (OCH_3); 2245 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	2,25 с (6H, NCH_3); 2,7-3,8 м (3H, CH_2CH); 3,61 с (3H, OCH_3); 6,7-8,1 м (4H, C_6H_4) 2,22 с (6H, NCH_3); 2,24 с (3H, Ar-CH_3); 3,59 с (3H, OCH_3); 4,63 с (1H, NCH), 6,7-8,1 м (3H, C_6H_3)
IIIa	690, 730, 770, 1600, 1780, 1905, 3030, 3085 (моно- и 1,2-зам. аром. кольцо); 1020, 1075, 1200, 1275 ($-\text{OCH}_3$); 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.)	2,44 с (6H, NCH_3); 3,06 д (2H, CH_2 , $\text{J}=8$); 3,84 с (3H, OCH_3); 4,44 т (1H, NCH); 6,7-8,2 м (9H, C_6H_4 , C_6H_5)
IVa	895, 1695, 3090 ($\text{CCl}=\text{CH}_2$); 1020, 1047, 1070, 1150, 1730 (COOCH_3)	1,04 д и 1,17 д (3H, CH_3CH , $\text{J}=6,8$); 2,21 с и 2,26 с (6H, NCH_3); 2,8-3,1 м (1H, CH_3CH); 3,13 д и 3,19 д (1H, NCH , $\text{J}=10$); 3,63 с (3H, OCH_3); 4,93 с и 5,07 с (2H, $\text{CH}_2=$)
Va	895, 1625, 3095 ($\text{CCl}=\text{CH}_2$); 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	1,05 д и 1,16 д (3H, CH_3CH , $\text{J}=6,7$); 2,23 с и 2,26 с (6H, NCH_3); 2,9-3,2 м (1H, CH_3CH); 3,21 д и 3,28 д (1H, NCH , $\text{J}=10,2$); 4,94 с и 5,08 с (2H, $\text{CH}_2=$)
VIa	715, 750, 890, 920, 1590, 1595, 1605, 1625, 3080 ($\text{CCl}=\text{CH}_2$, C_6H_5); 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.)	0,93 д и 1,2 д (3H, CH_3CH , $\text{J}=6,8$); 2,23 с (6H, NCH_3); 2,9-3,2 м (1H, CH_3CH); 3,22 д и 3,29 д (1H, NCH , $\text{J}=10,1$); 4,98 с и 5,11 с (2H, $\text{CH}_2=$); 7,1-8,0 м (5H, C_6H_5)
VIIa	920, 990, 1645, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1045, 1070, 1120, 1240, 1730 (OCH_3 , COOCH_3)	0,8-1,4 м (2H, CHCH_2); 2,21 с (6H, NCH_3); 2,4-2,9 м (1H, $\text{CH-CH}=\text{}$); 3,28 с (3H, CH_2OCH_3); 3,2-3,5 м (3H, NCH , CH_2O); 3,55 с и 3,64 с (3H, COOCH_3); 4,82-5,95 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)
VIIIa	920, 985, 1650, 3030, 3090 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1075, 1130, 1180 (OCH_3); 2245 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	1,1-1,6 м (2H, CHCH_2); 2,21 с и 2,27 с (6H, NCH_3); 2,2-2,6 м (1H, CHCH_2); 3,05 с и 3,24 с (3H, OCH_3); 3,12 д и 3,19 д (1H, NCH , $\text{J}=10$); 3,2-3,5 м (2H, CH_2O); 4,7-6,0 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)
IXa	690, 770, 1585, 1600, 1802, 1880, 3065, 3085 (C_6H_5); 915, 950, 1650, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1080, 1135, 1170 ($-\text{OCH}_3$); 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.)	1,1-1,6 м (2H, CHCH_2); 2,22 с и 2,28 с (6H, NCH_3); 2,4-2,9 (1H, CHCHN); 3,24 с (3H, OCH_3); 3,2-3,4 м (2H, CH_2O); 4,08 д и 4,13 д (1H, NCH , $\text{J}=10,2$); 4,5-6,1 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,2-8,0 м (5H, C_6H_5)

Показано также, что аммониевые соли IV-VI с 2-хлор-2-бутенильной группой из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса вступают исключительно в 3,2-перегруппировку, образуя с хорошими выходами α -диалкиламиноэфир (IVa), -нитрил (Va) и -кетон (VIa), содержащие в γ -положении при двойной связи атом хлора (табл.1).



IV, IVa: $y = \text{COOCH}_3$; V, Va: $y = \text{CN}$; VI, VIa: $y = \text{COC}_6\text{H}_5$; IV, VI: $x = \text{Br}$; V: $x = \text{Cl}$.

Исключительное протекание 3,2-перегруппировки с образованием аминов VIIa-IXa наблюдается и в случае солей VII-IX, содержащих 5-метокси-2-пентенильную группу.



VII, VIIa: $y = \text{COOCH}_3$; VIII, VIIIa: $y = \text{CN}$; IX, IXa: $y = \text{COC}_6\text{H}_5$;
VII, IX: $x = \text{Br}$; VIII: $x = \text{Cl}$.

На примере аммониевых солей V, VI, VIII и IX показано, что замена метилата натрия на порошок едкого кали не оказывает заметного влияния на выход продуктов перегруппировки.

Строение полученных продуктов установлено на основании данных ИК и ЯМР ^1H спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах "UR-20" и "Specord JR-75", спектры ЯМР — на спектрофотометре "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц относительно ТМС в CCl_4 . ГЖХ соединений проводили на приборе "ЛХМ-80", колонка — 10% апиезон L на носителе инертон АW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелия) 60 мл/мин, температура 170-220°, $l = 2$ м, $d = 3$ мм.

Общее описание перегруппировок солей I-IX под действием эфирной суспензии метилата натрия (порошка едкого кали). К 0,015 моля испытуемой соли в 10 мл абс. эфира добавляли 0,03 моля метилата натрия

или порошка едкого кали. Реакционную смесь время от времени встряхивали и растирали. В некоторых случаях при необходимости для инициирования реакции добавляли несколько капель абс. метанола. По окончании экзотермической реакции смесь кипятили 20-25 мин, затем обрабатывали водой. Верхний эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили над сульфатом магния, затем в случае солей I и II с помощью ГЖХ определяли соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле. После отгонки эфира перегонкой остатка выделяли смесь продуктов перегруппировок (табл.1).

Аналогично вышеописанному проводили перегруппировку соли I в бензоле при 78-80°C с той лишь разницей, что реакционную смесь при этой температуре выдерживали всего 10 мин, затем обрабатывали.

При проведении перегруппировок солей в ДМСО реакционную смесь в течение 30 мин выдерживали при 30-33° и обрабатывали эфиром и водой. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. После высушивания эфирных вытяжек перегонкой выделяли смесь продуктов перегруппировок (табл.2).

Выходы продуктов перегруппировок Va, VIa, VIIa и IXa при использовании едкого кали составляют соответственно 57,5; 61,3; 60,5 и 66%.

**ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱՐՇ ԵՐՐՈՐՂԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ՍՏԻՎԵՆՍԻ ԵՎ ՍՈՄԼԵՒ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐՈՎ**

**Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՋԱՆԻՆՅԱՆ,
Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ**

Իրականացվել է տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով չհագեցած երրորդային ամինների սինթեզ: օ-Սնթօքսիֆենիլմեթիլ խումբ պարունակող աղերի օրինակի վրա ուսումնասիրվել է շերմաստիճանի, լուծիչի եւ հիմքի բնույթի ազդեցությունը Ստիվենսի եւ Սոմլեի վերախմբավորումների վրա: Տույց է տրվել, որ շերմաստիճանի բարձրացումը եւ լուծիչի պոլլարուիլյան փոքրացումը նպաստում է Ստիվենսի վերախմբավորմանը, իսկ հիմքի բնույթը նկատելի ազդեցություն չի թողնում նշված վերախմբավորումների մրցակցություն վրա:

**THE SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED TERTIARY AMINES
BY STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS**

**G. T. SARGSYAN, W. E. KARAPETYAN, A. A. JANINYAN,
J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN**

The synthesis of unsaturated tertiary amines with different functional groups has been realized by Stevens and Sommelet rearrangements of ammonium compounds. The influence of temperature, solvent and base nature on the Stevens and Sommelet rearrangements for the o-methoxyphenyl group containing salts has been studied. It has

been shown that a rise of temperature and decrease of solvent polarity facilitate the Stevens rearrangement while the competition of both rearrangements practically doesn't depend on nature of base.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pine S.H.* // *Organic Reactions*, 1970, v.18, p.403.
- [2] *Lepley A.R., Giampini A.G.* // *Mechanisms of Molecular Migrations*, 1971, v.3, p.297.
- [3] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджанян С.М.* // *Арм. хим. ж.*, 1976, т.29, №5, с.403.
- [4] *Разина Т.Л., Оганджанян С.М., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // *Арм. хим. ж.*, 1982, т.35, №10, с.644.
- [5] *Кочарян С.Т., Оганджанян С.М., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // *ЖОрХ*, 1982, т.9, вып.9, с.1861.
- [6] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Бабаян А.Т.* // *ЖОрХ*, 1985, т.21, вып.1, с.56.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.43.433 + 547.59 + 547.514.46

ДЕГИДРАТАЦИЯ ТРИГАЛОИДМЕТИЛКАРБИНОЛОВ
ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

Պ. Ա. ՏԱԳԱՏԵԼՅԱՆ, Մ. Վ. ՆԱԼՅԱՆ և Լ. Ա. ՏԱԱԿՅԱՆ

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

Ереванский медицинский университет им. М.Гераци
Гюмрийский общеобразовательный лицей "Балатон"

Поступило 28 XI 1997

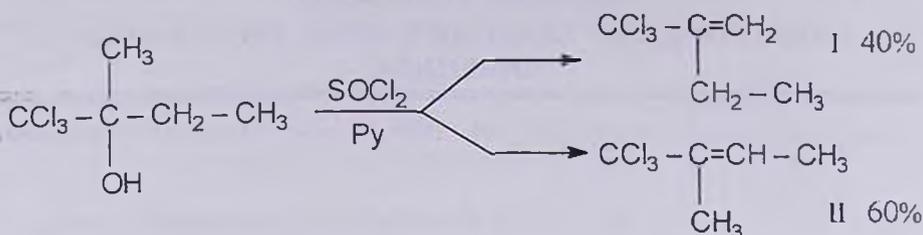
Изучена дегидратация некоторых тригалоидметилкарбинолов хлористым тиоилом в присутствии пиридина. При дегидратации 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанола получается смесь продуктов отщепления по правилам Зайцева и Гофмана в соотношении 4:6. В тех же условиях 1,1,1-дибромхлортрет.бутанол, кроме соответствующих аллильных галогенидов, образует тетрагалоидалканы. При дегидратации циклических аналогов из 1-трихлорметилциклопентанола получена смесь 1-трихлорметилциклопентена и 2-дихлорметиленциклопентилхлорида, а из 1-трихлорметилциклогексанола – 2-дихлорметиленциклогексилхлорид. В тех же условиях трихлорметилциклогексен- и трихлорметилциклопентен-3-илкарбинолы превращаются в 3-трихлорметил-7-хлорциклогексаноксатиолан- и 3-трихлорметил-6-хлорциклопентаноксатиолан-1-оксиды, соответственно.

Библ. ссылок 4.

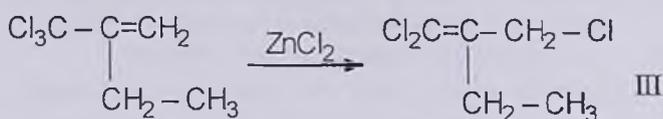
Согласно литературным данным, хлорэтон (диметилтрихлорметилкарбинол) под действием тионилхлорида в присутствии пиридина в основном образует 1,1,1-трихлоризобутилен наряду с 10% продукта его изомеризации – 1,3-трихлор-2-метил-1-пропена [1,2].

Интересно было исследовать поведение по отношению к вышеуказанным реагентам 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанола, а также смешанного и циклических тригалоидметилкарбинолов.

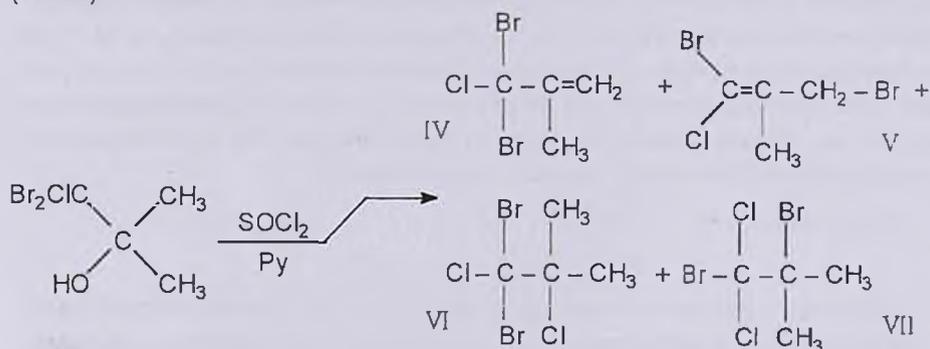
Установлено, что в условиях дегидратации хлорэтона 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанол образует два изомерных продукта – 1,1,1-трихлор-2-метил-2- (I) и 2-трихлорметил-1-бутены (II) в соотношении 4:6.



При перегонке второго продукта над хлористым цинком получается продукт его хлортропной изомеризации — 1,1-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (III) с высоким выходом.



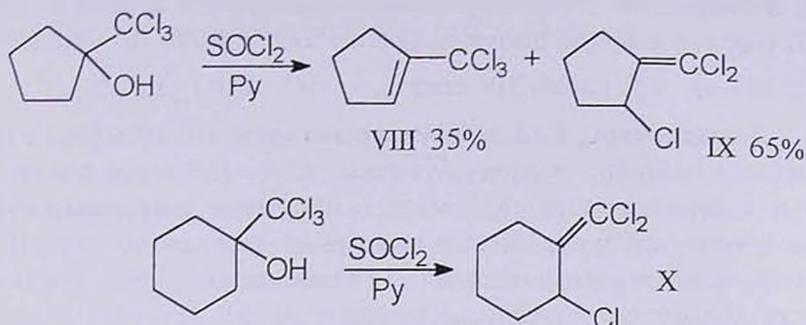
Взаимодействие 1,1,1-дибромхлортрет.бутанола с тионилхлоридом в присутствии каталитических количеств пиридина приводит к образованию 3,3,3-дибромхлор-2-метил-1-пропена (IV) и 1,3-дибром-3-хлор-2-метил-2-пропена (V) — продукта бромтропной изомеризации IV. Одновременно из продуктов реакции была выделена смесь 1,1-дибром-1,2-дихлор- (VI) и 1,2-дибром-1,1-дихлоризобутанов (VII) (ГЖХ).



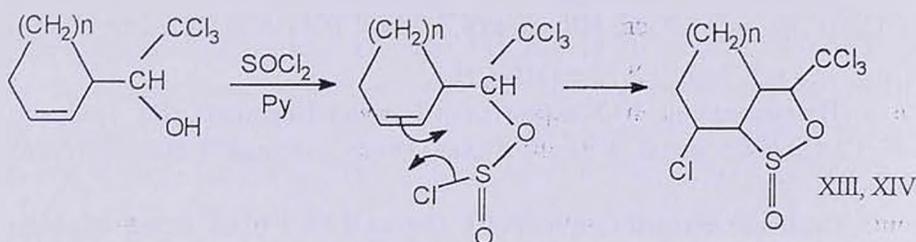
Структура соединений IV и V установлена данными ИК и ПМР спектроскопии. Соединение VII идентифицировано сравнением со специально синтезированным из 1,1-дихлор-2-метил-1-пропена и брома образцом. Осуществлены также изомеризация соединения IV под действием хлорида цинка в V и сернокислотный гидролиз V в β-бромизомасляную кислоту [3].

Дегидратация карбинолов под действием тионилхлорида осуществлена нами и на примерах циклических аналогов — 1-трихлор-

метилциклопентанола и 1-трихлорметилциклогексанола. В то время как в первом случае образуется смесь продукта дегидратации и его хлортропной изомеризации в соотношении 45 и 55, во втором случае имеет место исключительное образование продукта хлортропии по схеме.



Интересные результаты получены нами при изучении взаимодействия трихлорметилциклопентен-3-ил и трихлорметилциклогексен-3-илкарбинолов с тионилхлоридом, приведшего к образованию в качестве основных продуктов 3-трихлорметил-6-хлорциклопентаноксатиолаи- (XIII) и 3-трихлорметил-7-хлорциклогексаноксатиолаи-1-оксидов (XIV). Образование этих продуктов нам представляется протекающим по схеме:



XI, XIII n=1; XII, XIV n=2.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе "Hitachi-Perkin-Elmer R 20B" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ГЖХ анализ, носитель 5% SE-301, газ-носитель — гелий, 65 мл/мин.

1. Дегидратация 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанола. Смесь 191,5 г (1 моля) соединения I, 416,5 г (3,5 моля) тионилхлорида и 8 г (0,1 моля) пиридина нагревают с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода (15 ч). Избыток тионилхлорида удаляют, остаток промывают водой,

10% раствором соды, снова водой и сушат сульфатом магния. Перегонкой получают 149 г (85,9%) смеси 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутена (I) и 2-трихлорметил-1-бутена (II), перегнавшейся при 160-166°C/680 мм, идентифицируют ГЖХ (сравнением с известными образцами).

2. **Изомеризация II в III.** При перегонке 34,7 г (0,2 моля) соединения II над 1 г хлорида цинка получают 27,8 г (80%) III с т.кип. 158-160°C/680 мм, n_D^{20} 1,5038. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($>C=CCl_2$).

3. **Дегидратация 1,1,1-дибромхлортрет.бутанола.** Смесь 53,5 г (0,2 моля) 1,1,1-дибромхлортрет.бутанола, 83,3 г (0,7 моля) тионилхлорида и 1 мл пиридина нагревают с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения галоидводорода (~10 ч). Избыток тионилхлорида отгоняют. Реакционную смесь отфильтровывают, осадок перекристаллизовывают из 50% спирта. Получают 18 г (31%) смеси соединений VI и VII. Найдено, %: С 16,51; Н 2,27; Cl 24,68; Br 56,02. $C_4H_6Br_2Cl_2$. Вычислено, %: С 16,84; Н 2,10; Cl 24,91; Br 56,14.

Фильтрат промывают водой, 10% поташем, водой, сушат сульфатом магния, перегоняют в вакууме, получают 27,4 г (46,7%) соединения IV с т.кип. 54-57°C/10 мм, n_D^{20} 1,5260. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 ($C=CH_2$), 810-880 ($C-Cl$). ПМР спектр, δ , м.д.: 4,5 м (2H, CH_2), 1,7 мд (3H, CH_3). Получено также 13,7 г (23,3%) соединения V с т.кип. 72-74°C/10 мм, n_D^{20} 1,7524. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 ($C=C$). ПМР спектр, δ , м.д.: 3,5 к (CH_2Br), 1,72 т (3H, CH_3).

4. **Изомеризация 3,3,3-дибромхлор-2-метил-1-пропена (II).** Перегонкой 12,4 г (0,05 моля) II над 1 г плавленого хлорида цинка получают 9,6 г III.

5. **Сернокислотный гидролиз III.** Смесь 12,4 г (0,05 моля) соединения V и 35 мл 85% серной кислоты нагревают на водяной бане до прекращения выделения галоидводорода (6 ч). После охлаждения реакционную смесь выливают в 100 мл ледяной воды. Органический слой отделяют, обрабатывают 10% раствором гидрокарбоната натрия. Водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, получают 5,6 г (70%) β -бромизомаасляной кислоты с т.пл. 20-22° [3].

6. **Дегидратация 1-трихлорметилциклопентанола.** Опыт проведен аналогично 1. Из 101,7 г (0,5 моля) 1-трихлорметилциклопентанола, 147,0 г (1,75 моля) тионилхлорида и 12 мл пиридина получают 78,8 г (85%) смеси 1-трихлорметилциклопентена (VIII) и 2-дихлорметилциклопентилхлорида (IX) в процентном соотношении 45:55 (ГЖХ),

перегоняющейся при 72-73°/6 мм. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635 (двойная связь в циклопентене), 1610 (>C=CCl_2) [4].

7. Дегидратация 1-трихлорметилциклогексанола. Опыт проведен аналогично 1. Из 217 г (1 моля) 1-трихлорметилциклогексанола, 476 г (4 моля) тионилхлорида и 12 мл пиридина получают 161,6 г (81%) соединения X с т.кип. 73-74°/6 мм, n_D^{20} 1,5310. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (>C=CCl_2).

8. Взаимодействие трихлорметилциклогексен-3-илкарбинола (XII) с тионилхлоридом. Опыт проведен аналогично 1. Из 45,9 г (0,2 моля) трихлорметилциклогексен-3-илкарбинола, 95,2 г (0,8 моля) тионилхлорида и 2 мл пиридина получают вязкую массу, из которой перегонкой в вакууме выделяют 34,3 г (55%) 3-трихлорметил-7-хлорциклогексаноксатиолан-1-оксида (XIV) с т.кип. 180-182°/6 мм и т.пл. 108-110° (гексан). R_f 0,4 (гексан:этилацетат, 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 810-880 (C-Cl), 1340-1380 (CH-SO₂-CH). ПМР спектр, δ , м.д.: 1,4-2,3 м (7H, CH₂-CH₂-CH₂-CH), 3,2-3,8 м (1H, α -CH), 4,7 м (1H, CHCl), 4,8-5,25 м (1H, ϵ -CH-O). Найдено, %: C 30,52; H 3,08; Cl 45,62; S 10,07. C₈H₉Cl₄O₂S. Вычислено, %: C 30,77; H 3,2; Cl 45,51; S 10,22.

9. Взаимодействие трихлорметилциклопентен-3-илкарбинола (XI) с тионилхлоридом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 43,1 г (0,2 моля) трихлорметилциклопентен-3-илкарбинола, 95,2 г (0,8 моля) тионилхлорида и 2 мл пиридина получают 32,2 г (54%) 3-трихлорметил-6-хлорциклопентаноксатиолан-1-оксида (XIII) с т.кин. 158-160°/6 мм, n_D^{20} 1,5462, т.пл. 95-97° (гексан). R_f 0,46 (гексан:этилацетат, 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} , 810-880 (C-Cl), 1340-1380 (CH₂-SO₂-CH). ПМР спектр, δ , м.д.: 1,4-2,3 м (5H, CH₂-CH₂-CH), 3,2-3,8 м (1H, α -CH-), 4,7 м (1H, CHCl), 4,85-5,25 м (1H, ϵ -CH-O). Найдено, %: Cl 47,53; S 10,68. C₇H₈Cl₄O₂S. Вычислено, %: Cl 47,65; S 10,74.

ՏԻՒՀԱԼՈՉԵՆՍԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ԹԻՈՆԻԼ ՔԼՈՐԻԴՈՎ

Շ. Ա. ՍԱԿԱԹԵԼՅԱՆ, Մ. Վ. ՆԱԼՅԱՆ և Լ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մի քանի տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների դեհիդրատացման ռեակցիան քլորիտոնի (1,1,1-տրիքլոր-2-մեթիլ բուտանոլ-2) դեհիդրատացման պայմաններում (թիոնիլքլորիդով պիրիդինի ներկայությամբ) և ստացվել անսպասելի արդյունքներ:

1,1,1-Տրիքլոր-2-մեթիլբուտանոլից ստացվել են Ջայցեյան և Հոֆմանյան ճեղքման համապատասխանաբար 40:60% հարաբերությամբ արգասիքներ:

1,1,1-Դիբրոմքլոր-երրորդ-բուտանոլից համապատասխան արիլային հալոգենիդներից բացի առաջանում են նաև ելանյութերում հիդրոքսիլ խումբը հալոգենով տեղակալված իզոմեր նյութեր:

Յիկլիկ անալոգներից, օրինակ, 1-տրիքլորմեթիլցիկլոպենտանոլի դեհիդրատացումից, ստացվել է տրիքլորմեթիլցիկլոպենտենի եւ 2-դիքլորմեթիլենցիկլոպենտիլքլորիդի խառնուրդ՝ 45:55% զանգվածային հարաբերությամբ, իսկ է-տրիքլորմեթիլցիկլոհեքսանոլի դեպքում միայն թ-դիքլորմեթիլենցիկլոհեքսիլքլորիդ:

Տրիքլորմեթիլցիկլոհեքսեն-3-իլ կարբինոլը եւ տրիքլորմեթիլցիկլոպենտեն-3-իլ կարբինոլը, այդ նույն պայմաններում փոխարկվում են համապատասխանաբար 3-քլոր-7-տրիքլորմեթիլցիկլոհեքսանօքսաթիոլան-2-օքսիդի եւ 3-քլոր-6-տրիքլորմեթիլցիկլոպենտանօքսաթիոլան-2-օքսիդի:

DEHYDRATION OF TRIHALOMETHYLCARBINOLS BY THIONYL CHLORIDE

Sh. A. SAGHATELYAN, M. V. NALYAN and L. A. SAHAKYAN

Dehydration reaction of some trihalomethylcarbinols by thionyl chloride in the presence of pyridine has been studied.

The products of Zaytsev (product I) and Hoffman (product II) reactions have been obtained by 40-60% yields from 1,1,1-trichloro-2,2-methylbutanol.

Besides the formation of corresponding allylhalides 1,1,1-dibromochloro-tert-butanol results in the formation of isomeric products of substitution reaction of hydroxy group by halogene.

On of dehydration of 1-trichloromethylcyclopentanol the mixture of trichloromethylcyclopentene and 2-dichloromethylcyclopentyl chloride have been obtained since, in the case of 1-trichloromethylcyclohexanol only 2-dichloromethylcyclohexyl chloride was obtained.

Under the similar conditions trichloromethylcyclohexen-3-ylcarbinol and trichloromethylcyclopenten-3-ylcarbinol convert into 3-trichloromethyl-7-chlorohexahydrobenzooxatiolan-2-oxide and 3-trichloromethyl-6-chlorocyclopentanoxational-2-oxide respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kindiger D.C., Pledger H.* // J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, №12, p.6659.
- [2] *Kharasch M.C., Passen E.H., Fields* // J. Am. Chem. Soc., 1944, v.63, №10, p.2568.
- [3] *Татевосян Г.Т., Терзян А.Г., Экмекджян С.А.* // Изв. АН Арм.ССР, 1964, т.17, с.234.
- [4] *Несмеянов А.Н., Фрейнцлина Р.Х., Фирстов В.И.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1951, с.505.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանրես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.321.512

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ С
 α -ФТОРВИНИЛЬНОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Ю. А. КОТИКЯН, Р. М. МИРЗАХАНЫАН, С. Ю. КОТИКЯН и Р. А. ХАЧАТРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 27 I 1999

Осуществлены синтез и циклодегидратация 1,2-бис(α -фторакрил)гидразина в 2,5-бис(α -фторвинил)-1,3,4-оксадиазол. На основе этаноламина и соответствующих хлорангидридов получены амины и амидоэфиры с α -фторвинильными и β -хлор- α -фторэтильными группами.

Библ. ссылок 2.

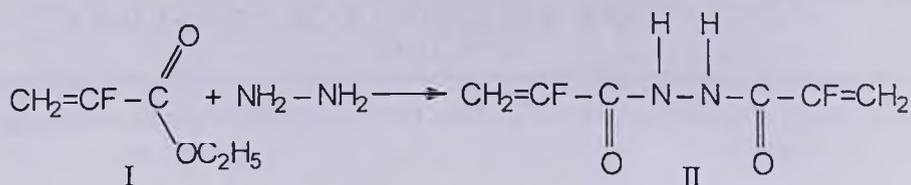
Бурное развитие химии фторорганических соединений обусловлено в первую очередь высокой стойкостью фторорганических полимеров по отношению к внешним воздействиям, а также их термостойкостью, низким коэффициентом трения и огнестойкостью. Известна термостабильность 1,3,4-оксадиазольного кольца, обуславливающая интерес к соединениям этого ряда как к исходным реагентам для получения термостойких полимеров [1].

С целью синтеза соединений, сочетающих α -фторвинильную группу с 1,3,4-оксадиазольным кольцом, нами исследованы реакция этилового эфира α -фторакриловой кислоты с гидразином и циклодегидратация полученного продукта под действием хлорокиси фосфора.

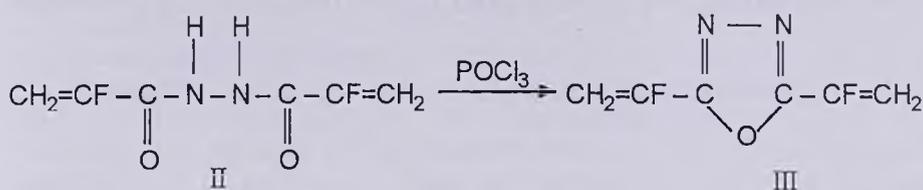
Из литературы известно, что циклодегидратация 1,2-диацилгидразинов при нагревании в вакууме или под действием водоотнимающих реагентов (P_2O_5 , PCl_5 , $ZnCl_2$ и др.) является важнейшим методом получения производных 1,3,4-оксадиазола [2].

Как показали наши исследования, смешение этилового эфира α -фторакриловой кислоты (I) с гидразингидратом при $0^\circ C$ в растворе диоксана не приводит к продуктам ацилирования гидразина. Проведением той же реакции с безводным гидразином в толуоле в

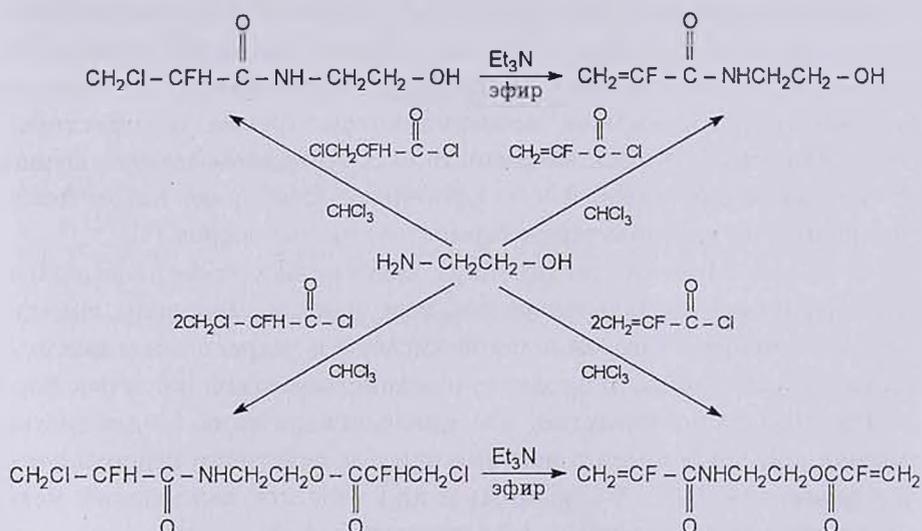
аналогичных условиях нам удалось получить 1,2-бис(α-фторакрилоил)гидразин (II) с выходом 46%.



Кипячение соединения II с хлорокисью фосфора привело к образованию 2,5-бис(α-фторвинил)-1,3,4-оксадиазола (III) с выходом 56%.



Нами осуществлено также взаимодействие с этаноламином хлорангидридов β-хлор-α-фторпропионовой и α-фторакриловой кислот, приводящее в зависимости от соотношения реагентов к амидам IV, V или β-О-ацилэтиламидам VI, VII соответствующих кислот согласно схеме:



Как видно из схемы, соединения V и VII получены также дегидрохлорированием соединений IV и VI соответственно под действием триэтиламина в эфире.

Строение синтезированных соединений однозначно подтверждается данными спектров ЯМР ^{19}F . Для соединений с группировкой $\text{CH}_2=\text{CF}$ сигнал фтора проявляется в виде дублета дублетов с константами 48,6 и 14,6 Гц для цис- и транс-форм, а для соединений с группировкой $\text{CH}_2\text{CCl}-\text{CFH}$ — в виде наложенного дублета дублетов с геминальными и вицинальными константами спин-спинового взаимодействия (J_{FH}) 48,6 (гем.) и 24,3 Гц (виц.), соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^{19}F — на спектрометре "Hitachi H-60" с рабочей частотой 56,4 МГц с использованием в качестве внешнего эталона CF_3COOH .

1. 1,2-Бис(α -фторакрилоил)гидразин (II). К 23,6 г (0,2 моля) этил- α -фторакрилата (I) в 30 мл толуола при 0°C добавляли 3,5 г (0,1 моля) безводного гидразина. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на сутки, затем экстрагировали эфиром (3x50 мл), экстракт высушили над MgSO_4 . После отгонки эфира получили 8,1 г (46%) порошкообразного вещества (II), не плавящегося до 300°C. Найдено, %: N 15,42; F 21,51. $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: N 15,70; F 21,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=C), 1765 (C=O).

2. 2,5-Бис(α -фторвинил)-1,3,4-оксадиазол (III). К 7,8 г (0,04 моля) 1,2-бис(α -фторакрилоил)гидразина в 50 мл бензола добавили 2,5 г (0,015 моля) хлорокиси фосфора в 10 мл бензола. Смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч, затем охладили до комнатной температуры и добавили 70 мл воды. После хорошего перемешивания бензольный слой отделили, дважды промыли водой до нейтральной реакции, высушили над MgSO_4 . После отгонки бензола получили 3,5 г (56%) соединения III с т.пл. 89-90°C (из гексана). Найдено, %: N 17,54; F 21,34. $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{ON}_2$. Вычислено, %: N 17,66; F 21,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=C), 1545 (оксадиазольное кольцо).

3. β -Оксиглутамид α -фтор- β -хлорпропионовой кислоты (IV). К 12,2 г (0,2 моля) моноэтаноламина в 30 мл сухого хлороформа постепенно при перемешивании и охлаждении сухим льдом добавили раствор 14,5 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фтор- β -хлорпропионовой кислоты в 40 мл сухого хлороформа. Смесь оставили на ночь при комнатной температуре. На следующий день выпавшую хлористоводородную соль моноэтаноламина отфильтровали (8,9 г, 91,2%), хлороформный раствор промыли водным раствором бикарбоната натрия, водой и высушили над MgSO_4 . После отгонки хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получили 13,5 г (80%) вязкого светло-желтого масла с т.кип. 147-148°C/2 мм рт.ст. и т.пл. 40,0-40,5°C (из гексана). Найдено,

%; С 36,09; Н 5,48; N 8,21. $C_5H_9FCIO_2N$. Вычислено, %: С 35,41; Н 5,35; N 8,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745, 1760 (C=O).

4. β -Оксиэтиламин α -фторакриловой кислоты (V). а) Аналогично опыту 3 из 11,0 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фторакриловой кислоты и 12,2 г (0,2 моля) моноэтаноламина в присутствии 0,05 г гидрохинона получили 10,1 г (80,0%) соединения V с т.кип. 110-111°C/8 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 1,2232 и т.пл. 43-45°C (эфир:петролейный эфир, 1:2). Найдено, %: С 45,18; Н 6,06; N 10,04. $C_5H_8FO_2N$. Вычислено, %: С 45,11; Н 6,01; N 10,53. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=C), 1780 (C=O).

б) К 12,5 г (0,077 моля) соединения IV в 20 мл сухого эфира и 0,05 г гидрохинона при перемешивании и охлаждении льдом в течение 1 ч добавляли раствор 12 мл триэтиламина в 10 мл эфира. после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Смесь промыли 50 мл разбавленной соляной кислоты и водой, водную часть экстрагировали эфиром, объединенные органические вытяжки высушили над $MgSO_4$. Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме. Получили 9,5 г (90,9%) вещества с т.кип. 110-112°C/8 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4820. Данные элементного анализа и ИК спектра совпадают с приведенными в опыте 4(а).

5. 2-(β -Хлор- α -фторпропиониокси)этиламин β -хлор- α -фторпропионовой кислоты (VI). К охлажденному до -10°C раствору 9,1 г (0,15 моля) моноэтаноламина в 80 мл сухого хлороформа при перемешивании добавили 14,5 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фтор- β -хлорпропионовой кислоты. Температуру реакционной смеси подняли до комнатной и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Выпавшую хлористоводородную соль моноэтаноламина отфильтровывали, хлороформный раствор промыли водным раствором бикарбоната натрия, водой и высушили над $MgSO_4$. После отгонки хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получили 11,2 г (80,0%) соединения VI с т.кип. 170-175°C/5 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,3730. Найдено, %: С 34,23; Н 4,03; Cl 23,25. $C_8H_{11}F_2Cl_2O_3N$. Вычислено, %: С 34,50; Н 3,90; Cl 25,00. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750, 1780 (C=O).

6. 2(α -фторакрилокси)этиламин α -фторакриловой кислоты (VII). а) Аналогично опыту 3 из 11 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фторакриловой кислоты, 9,1 г (0,15 моля) моноэтаноламина и 0,05 г гидрохинона получили 6,6 г (64%) 2(α -фторакрилокси)этиламина α -фторакриловой кислоты с т.кип. 135°/3 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,2210. Найдено, %: С 46,78; Н 4,52; N 6,51. $C_8H_9F_2O_3N$. Вычислено, %: С 46,83; Н 4,42; N 6,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=C), 1750, 1780 (C=O).

б) Аналогично опыту 4б из 10 г (0,036 моля) VI в 30 мл сухого эфира и 15 мл триэтиламина в 30 мл эфира в присутствии 0,05 г гидрохинона получили 6,18 г (83,4%) соединения VII с т.кип. 135°C/3 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4730. Данные элементного анализа и ИК спектра идентичны с приведенными в опыте ба. Полученное соединение при комнатной температуре без стабилизатора полимеризуется в стеклообразную прозрачную массу.

**α-ՖՏՈՐՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՆՈՐ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

Յու. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ,
Ս. Յու. ԿՈՏԻԿՅԱՆ և Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Իրականացվել է 1,2-բիս-(α-ֆտորովինիլ)հիդրազինի սինթեզը և նրա ցիկլոպեհիդրատացիան 2,5-բիս(α-ֆտորովինիլ)-1,3,4-օքսադիազոլի առաջացմամբ: Ցույց է տրված, որ էթանոլամինի և համապատասխան քլորանհիդրիդների փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են α-ֆտորովինիլային և α-ֆտոր-β-քլորէթիլենային խմբեր պարունակող ամիդներ և ամիդոլեթերներ:

SYNTHESIS OF NEW MONOMERS WITH α-FLUOROVINYLYL GROUP

Yu. A. KOTIKYAN, R. M. MIRZAKHANYAN,
S. Yu. KOTIKYAN and R. H. KHACHATRYAN

It has been established that the ethyl-α-fluoroacrylate reacts with anhydrous hydrazine in toluene at 0°C forming the 1,2-bis-(α-fluoroacryloyl)hydrazine with 46% yield. The obtained latter compound by boiling with phosphorus oxychloride product transforms into 2,5-bis-(α-fluorovinyl)-1,3,4-oxadiazole with 56% yield.

The interaction of β-chloro-α-fluoropropionic and α-fluoroacrylic acids chlorides with ethanolamine is realized also. In the result of this reaction the N- or N- and O-acylation products – amides or β-O-acylethylamides of appropriate acids, depending on the ration of reagents are obtained.

The structure of the obtained compounds was confirmed by NMR ¹⁹F spectral analysis data.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Котон М.М. // Успехи химии, 1962, т.31, с.153.
[2] Brown H.C., Cheng M.T., Parcell Z.Y., Pilipovich D. // J. Org. Chem., 1961, v.26, p.4407.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.437

PREPARATION OF PT AND PZT FERROELECTRIC THIN FILMS
BY SOL-GEL METHOD AND THEIR PROPERTIES STUDY

A. L. MANUKYAN, S. G. GRIGORYAN, A. G. HAYRAPETYAN,
A. H. TROZYAN and R. K. HOVSEPYAN

Armenian Institute of Applied Chemistry
Institute for Physical Research of Armenian NAS

Abstract. The stable lead zirconate titanate(PZT) complexes were obtained by Schlenk reaction, using the new Zr precursors. Stability of the partially hydrolyzed solutions (polymeric gels) has been studied. Behavior of "Sol-Gel" systems for lead titanate and lead-zirconate-titanate in 2-methoxyethanol, butanol and iso-butanol solutions was investigated. The strong trend to gelation was found in the case of butanol and iso-butanol systems. Processing characteristics for preparation of crystalline thin films of $PbTiO_3$ and $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ with perovskite structure, where $x=0.5-0.6$, have been determined. The method developed allows to produce smooth and transparent crystalline films with preferential crystallographic orientation and also to control the composition. Both substrate and lead titanate (PT) interlayer influences on structure and crystallographic orientation of lead zirconate titanate (PZT) films have been shown. By thermal, X-ray analysis, optical microscopy the gel-powders and morphology of the films have been studied. The value of spontaneous polarization, as well as the rate of domain walls movement of PZT films has been evaluated.

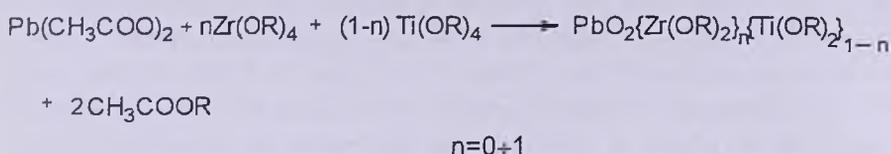
Introduction

The structure of complexed alkoxides in the solution has significant influence on PT and PZT gels stability in sol-gel method of ferroelectric film preparation. The proper selection of the alkoxides and complex forming solvents makes it easy not only to control the stoichiometry of the thin films but also facilitates the crystalline phase growth on a selected substrate [1].

The objective of the present work is to study stability of PT and PZT gels in various solvent systems as well as to study processing characteristics of preparation of crystalline $PbTiO_3$ and $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films formation with perovskite structure.

Results and Discussions

For deposition of ferroelectric thin films the sols, containing the zirconium and titanium precursors, were prepared. Lead titanate zirconate (PZT) sols were prepared by multistage procedure according to Schlenk technique [2]. First $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was dehydrated by water azeotrope distillation. Then zirconium tetrakis(acetylacetonate) was treated by corresponding alcohol[3]. Further reaction of $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ with titanium alkoxide and the zirconium complex resulting in the formation of PZT sol takes place.



The final concentrations for lead titanate (PT) and PZT complexed alkoxides are 0.5 M for films and 1.0 M for bulk ceramic. The final concentrations of the hydrolyzed solutions (gels) are 0.15M for PT and 0.20M for PZT. The $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ compositions where $x=0.5-0.6$ were prepared.

2-Methoxyethanol and certain aliphatic alcohols were used as the environment. Since lead titanate($n=0$) gels in 2-methoxyethanol PT-(A) are very stable in the presence of the hydrolysis solution, containing $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ and can be kept without significant changes, gels based on butanol PT-(B) are very susceptible to hydrolysis and they are decomposed immediately in the presence of HNO_3 , however, they are relatively stable, when the amounts of hydrolytic water do not exceed 0.5 M per mole of the complexed alkoxide. Such gels can be kept for about 4 days, they have excellent tendency to gelation and capable to form smooth crystalline films, when applied on substrate surfaces with microstructure close to that of the films grown from 2-methoxyethanol based gels.

Lead-zirconate-titanate gels show similar behavior but their gels, including butanol based PZT-(B) ones, are more stable though the latter systems immediately decompose in the presence of HNO_3 , but they are stable enough in the presence of 1:1 molar ratio of water. It has been found that PZT gels based on isobutanol are rather more stable than the butanol containing gels though, as in the case of butanol, they also don't abide the presence of nitric acid. So, the following order for tendency to gelation: butanol > isobutanol >> 2-methoxy-ethanol was observed.

Different structural features and reactivity of the precursors in the corresponding medium can explain the different behavior of gels observed. GLC analysis data show that the exchange of the alkoxide groups in the initial metal alkoxides with molecules of the alcohol proceeds rapidly. And since 2-methoxyethanol has tendency towards formation of intramolecular complexes, metal 2-methoxyethanolates and also their polymeric gels are less susceptible to further hydrolysis at room temperature and are less viscous.

The hydrolyzed complex alkoxide solutions (gels) were applied on sapphire (110) and nickel substrate surfaces by microsyringe after filtration through glass filter. The substrates were spun at 3000-rpm speed. After each spin-coating deposition the substrates were placed on a hot plate at 300°C for 5 min and 10 min for PT and PZT films, respectively. Coating-drying procedures was repeated from 1 to 4 times for PT films and 4-8 times for PZT films at 500-700°C for one hour. After it the samples were annealed in flowing oxygen or in air.

Differential thermal (DTA) and differential thermogravimetric(DTG) analyses data for PZT gel-powders in the temperature interval of 100-700°C show three areas relating to the weight losses with minimums on the DTG curves, the two of them are accompanied by exothermic reactions, which can be observed on the DTA curve. The samples of gel-powders were dried at 120°C for 2h. In spite of this, within 110°C-130°C temperature range the weight loss of about 4% takes place, which probably can be related to evaporation of the remains of the solvent. Further temperature rise reveals the two processes. The first one, which takes place at 190°C-400°C, can be explained by decomposition and evaporation of organic components accompanied probably by the formation of the low-valence oxides, e.g. PbO. The second process begins at 430°C-440°C and can be related to the formation of the lowest valence oxides and crystallization of pyrochlore structure and further crystallization of perovskite phase at 490°C-510°C.

According to the XRD patterns perovskite structure of PT is formed at the temperatures nearby 450°C. The characteristic lattice parameter data are the followings: $a \approx 3.886 \text{ \AA}$, $c \approx 4.128 \text{ \AA}$, $c/a \approx 1.0623$. The two series of peaks performing in XRD patterns of PbTiO₃films can be related to the first and second orders of reflection from the surfaces of (100) and (001) of perovskite structure. This fact is the evidence of the formation of the azimuth oriented unlimited axis texture of (100) type [4]. It has been shown that PT crystalline film growth both in the case of 2-methoxyethanol and butanol doesn't depend either on nature or orientation of substrate used. This fully justifies the use of PT as interlayer for producing the PZT thin films. XRD patterns of PZT gel-powders obtained at different temperatures are given in Figure 1. The curve (a) shows XRD patterns for sample fired in air at 500°C for 1 h. The curve (b) shows XRD patterns for the sample fired at 480°C in oxygen flow for 1h. The XRD patterns (c) were obtained for the sample, which passed differential thermogravimetric analysis (20°C-700°C, 10⁰/min.in air). Analysis of the experimental data obtained shows the reduction of temperature of formation of perovskite phase on firing the samples in oxygen flow. At temperatures close to 700°C the influence of oxygen on the process of structure formation is insignificant. The close picture is observed for PZT films fired at 700°C in air (Figure 2). The temperature dependencies of XRD patterns given in Figure 2 comply with DTA and DTG data and are the good evidence of the fact of formation of perovskite phase over the temperature range around 500°C.

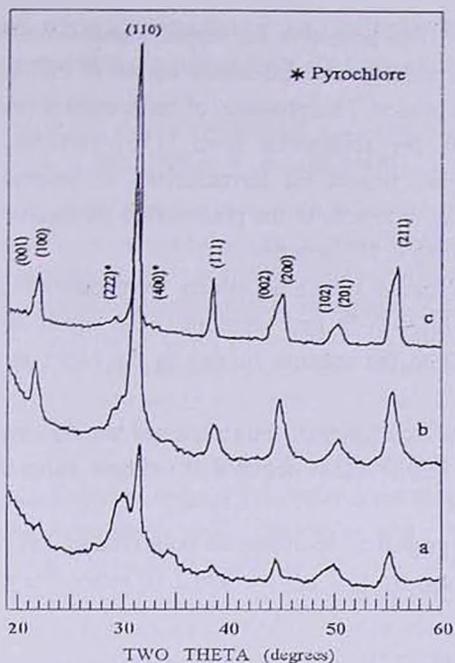


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PZT-(A) gel powders.

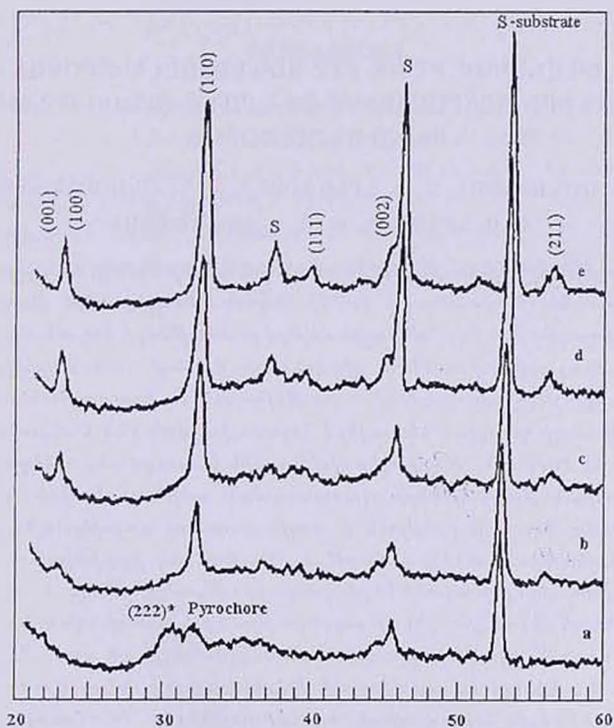


Figure 2. X-ray diffraction patterns of PZT-(A) films obtained on nickel substrate at a) 500°C; b) 550°C; c) 600°C; d) 650°C; e) 700°C.

The presence of PT as interlayer for sapphire and nickel substrates results in the changes of intensities ratio for the diffraction curves of PZT films, which correspond to (001) and (110) surfaces. The presence of reflections from (001) surfaces, which are comparable with the reflections from (110) surfaces, is the result of the formation of 90° twins, typical for ferroelectrics of perovskite structure [5]. The presence of PT interlayer results in the preferential formation of just these 90° twins considerably suppressing (110) domains.

Studies of polarization switching effects were carried out on samples of PZT films applied on Si-SiO₂-Ti-Pt and sapphire (110) substrates. Measurements were carried out according to the scheme similar to the Merz method [6]. The impulse duration is 15 μ sec.

According to the experimental data obtained the full switching of polarization takes place in about 2 μ sec and is detected at voltages value of 1000 v (electric field strength $2.5 \cdot 10^3$ V/cm).

The tentative appraisal of spontaneous polarization and rate of the domain wall movement are equal approx. to 2 μ K/cm² and 2 10 m/sec, respectively.

Acknowledgement

This work was supported by the International Science and Technology Center under grant No022-96.

ՉՈՒՀԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ PT ԵՎ PTZ ՍԵԳՆԵՏՈՒԼԵԿԿՏՐԱԿԱՆ ԲԱՐԱԿ ԹԱԳԱՆԹՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ ԵՎ ՆԲԱՆՑ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ա. Ա. ՏՐՈՂՅԱՆ և Ռ. Կ. ՀՈՎՍԵԹՅԱՆ

Ճիրկոնիոնային նոր պրեկուրսորների օգտագործմամբ Շլենկի ռեակցիայով ստացվել են կապարի տիտանիտի ցիրկոնատի (PZT) կայուն կոմպլեքսներ: Ուսումնասիրվել է մասնակիորեն հիդրոլիզված (պոլիմերային հեղուկ) լուծույթների կայունություն: Կապարի տիտանիտի եւ կապարի տիտանիտի ցիրկոնատի համար ուսումնասիրվել է զուհեկ համակարգի վարքը մեթիլցելոզովում, ն-բուլթանոլում եւ իզո-բուլթանոլում: Ն-բուլթանոլի եւ իզո-բուլթանոլի ղեկավարում նկատվել է հելառաջացման մեծ հակվածություն: Որոշվել են PbTiO₃-ի եւ Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-ի պերովսկիտային կառուցվածք ունեցող ($x = 0,5-0,6$) բյուրեղական բարակ թաղանթների պատրաստման տեխնոլոգիական պարամետրերը: Մշակված եղանակը հնարավորություն է տալիս ստանալ առավելագույն բյուրեղագրաֆիական ուղղվածություն ունեցող հարթ եւ թափանցիկ բյուրեղական թաղանթներ, ինչպես նաեւ վերահսկել թաղանթների բաղադրությունը: Յուրջ է տրվել հիմքի եւ կապարի տիտանիտի միջանկյալ շերտի ազդեցությունը կապարի տիտանիտի ցիրկոնատի (PZT) կառուցվածքի եւ բյուրեղագրաֆիական ուղղվածության վրա: Զերմային, ռենտգենաֆազային անալիզների եւ օպտիկական միկրոսկոպիայի միջոցով ուսումնասիրվել են ստացված թաղանթների մորֆոլոգիան եւ հեղ-փոչները: Գնահատվել են սպոնտան բևեռացման արժեքները, ինչպես նաեւ PZT թաղանթների համար դրմենյան պատերի շարժման արագությունները:

ПРИГОТОВЛЕНИЕ PZ И PZT СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. Л. МАНУКЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, А. Г. АЙРАПЕТЯН,
А. А. ТРОЗЯН и Р. К. ОВСЕПЯН

Стабильные комплексы титаната цирконата свинца (PZT) получены по реакции Шленка с использованием новых циркониевых прекурсоров. Изучена стабильность частично гидролизованных растворов (полимерных гелей). Изучено поведение золь-гель систем для титаната свинца и цирконата титаната свинца в метилцеллозолье, *n*-бутаноле, *изо*-бутаноле. Сильная склонность к гелеобразованию замечена в случае бутанола и *изо*-бутанола. Определены технологические параметры для приготовления кристаллических тонких пленок $PbTiO_3$ и $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ перовскитной структуры, где $x = 0,5-0,6$. Разработанный метод позволяет получить гладкие и прозрачные кристаллические пленки с преимущественной кристаллографической ориентацией, а также контролировать состав пленок. Показано влияние подложки и промежуточного слоя титаната свинца на структуру и кристаллографическую ориентацию цирконата титаната свинца (PZT). Термическим, рентгенофазовым анализами, оптической микроскопией изучены гель-порошки и морфология полученных пленок. Оценены величины спонтанной поляризации, а также скорости передвижения доменной стенки для PZT пленок.

REFERENCES

- [1] J. Xu, J.D.Mackenzie, Integrated Ferroelectrics, 1992, v.1, p.23.
- [2] K.D.Budd, S.K.Dey, D.A.Payne, British Ceramic Society. Proceedings, 1985, v.36, p.109.
- [3] S.G.Grigoryan, L.H.Rashidyan, S.V.AraKelova, N.E.Mkrtichan, A.M.Arzumanyan, A.L.Manukyan, Chemical J. of Armenia, 1998, v. 51, No2, p.48.
- [4] V.K.Yarmarkin, N.V.Zaytsev, S.V.Shtelmakh, Solid State Physics, 1995, v.37, No2, p. 324.
- [5] F.Jona, G.Shirane. Ferroelectric Crystals. London-New-York-Paris, 1962.
- [6] W.I.Merz, Phys.Rev. 1954, v.95, p.690.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.853.3 + 722.1

**БРОМИРОВАНИЕ 5-АЛЛИЛ-6-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛ-4-ХЛОР-
И 5-АЛЛИЛ-6-АНИЛИНО-2-МЕТИЛ-4-ХЛОРПИРИМИДИНОВ**

В. Э. ХАЧАТРЯН, А. С. ГАПОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

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

Поступило 30 X 1997

Бромированием 5-аллил-6-гидрокси-2-метил-4-хлорпиримидина получен 6-бромметил-2-метил-4-хлор-5,6-дигидрофуро(2,3-d)пиримидин, который под действием метилата натрия превращен в 2,6-диметил-4-метоксифуро(2,3-d)пиримидин. При бромировании же 6-анилино-2-метил-4-хлорпиримидина образуется лишь продукт присоединения брома по аллильной связи – 6-анилино-5-(2',3'-дибром)пропил-2-метил-4-хлорпиримидин.

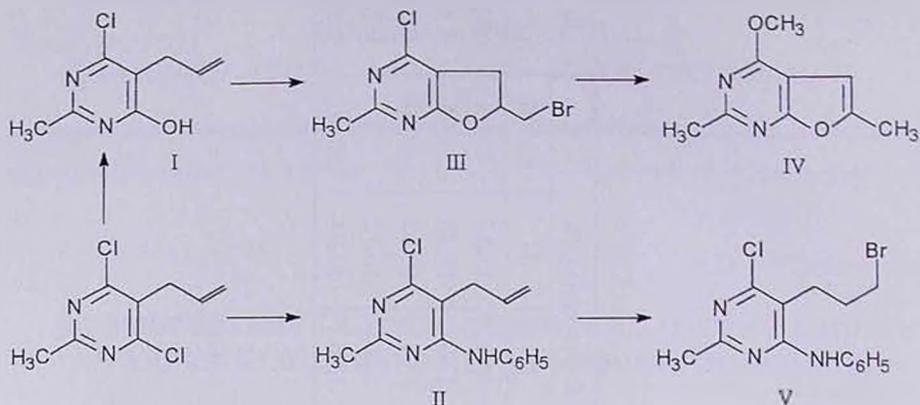
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была показана возможность синтеза фууро- и пирроло(2,3-d)пиримидинов бромированием соответствующих 2-замещенных 5-аллил-4-метил-6-гидрокси- или 6-аминопиримидинов. Механизм образования этих соединений обсужден в работах [1-3]. В продолжение этих исследований на основе 5-аллил-4,6-дихлор-2-метилпиримидина [4] получены 5-аллил-6-гидрокси-2-метил-4-хлор- (I) и 5-аллил-6-анилино-2-метил-4-хлорпиримидины II, исследовано их бромирование. В результате из соединения I получен 6-бромметил-2-метил-4-хлор-5,6-дигидрофуро(2,3-d)пиримидин (III), что подтверждено данными ПМР спектроскопии, а также превращением в 2,6-диметил-4-метоксифуро(2,3-d)пиримидин (IV). Соединение же II под действием метилата натрия образует лишь продукт присоединения брома по аллильной связи V, который, как и в случае 6-алкиламинопроизводных [4], не удалось зациклизовать в соответствующий пирроло(2,3-d)пиримидин.

Таблица

Соединения I-V

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				R _f
			С	Н	N	Cl(Br)		С	Н	N	Cl(Br)	
I	87	170-2	52,21	5,08	15,33	19,00	C ₃ H ₉ ClN ₂ O	52,04	4,91	15,17	19,20	0,6
II	45	75-6	64,35	5,62	16,29	13,88	C ₁₄ H ₁₄ ClN ₃	64,74	5,43	16,18	13,65	0,44
III	76	180-2	34,21	3,32	10,42	(30,00)	C ₈ H ₈ ClBrN ₂ O	34,21	3,06	10,63	(30,36)	0,54
IV	72	62-4	60,28	5,79	15,47		C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂	60,66	5,66	15,72		0,53
V	71	101-3	40,22	3,51	10,25	(36,20)	C ₁₄ H ₁₄ ClBr ₂ N ₃	40,08	3,36	10,01	(36,40)	0,42



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в виде 7% растворов в дейтеро-ДМСО или дейтерохлороформе на спектрометре "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон — ТМС. Масс-спектры сняты на приборе "МХ-1303" с прямым вводом образца в ионный источник при температуре напуска на 25-30°C ниже температуры плавления исследуемых образцов и энергии ионизации 30 эВ. ТСХ проведена на пластинах "Силуфол-УФ-254" в системах растворителей бензол-ацетон, 1:1 (соединения I, III) и эфир-гексан, 1:1 (соединения II, IV, V), проявление в УФ свете.

5-Аллил-6-гидрокси-2-метил-4-хлорпиримидин (I). Смесь 2,02 г (0,01 моля) 5-аллил-4,6-дихлор-2-метилпиримидина [4] и 2,4 г (0,06 моля) гидроксида натрия в 50 мл воды кипятят 3-5 ч до получения прозрачного раствора. Охлаждают, подкисляют конц. соляной кислотой до pH 4-5, выпавший осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Перекристаллизация из ацетона (табл.). Спектр ПМР, CDCl_3 , м.д.: 2,48 с (3H, CH_3), 3,38 м (2H, CH_2), 5,10 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5,92 м (1H, CH), 8,8 с (1H, OH).

5-Аллил-6-анилино-2-метил-4-хлорпиримидин (II). Смесь 2,02 г (0,01 моля) 5-аллил-4,6-дихлор-2-метилпиримидина [4] и 0,93 г (0,01 моля) анилина в 25 мл этанола кипятят 7-8 ч. Выпавшие кристаллы гидробромида II фильтруют, растворяют в 50 мл горячей воды и подщелачивают водным аммиаком. Кристаллы соединения II фильтруют и перекристаллизовывают из гексана (табл.). Мол. вес 258/260 (масс-спектр).

6-Бромметил-5,6-дигидро-2-метил-4-хлорфуро(2,3-d)пиримидин (III). К раствору 1,84 г (0,01 моля) I в 20 мл хлороформа прикапывают в течение 15 мин 1,6 г (0,01 моля) брома, растворенного в 10 мл хлороформа. Отгоняют хлороформ, добавляют 25 мл ацетона и кипятят 3-4 ч. Выпавшие кристаллы гидробромида III фильтруют, растворяют в 20 мл этанола, добавляют 5 мл 25% водного аммиака и разбавляют

50 ml воды. Выпавшие кристаллы фильтруют, сушат и перекристаллизовывают из гексана (табл.). Спектр ПМР, D_6 -DMCO, м.д.: 2,32 с (3H, CH_3), 3,19 м (2H, CH_2), 4,00 м (2H, CH_2Br), 4,75 м (1H, CH). Мол. вес 262/264/266 (масс-спектр).

2,6-Диметил-4-метоксифуоро(2,3-d)пиримидин (IV). Смесь 2,64 г (0,01 моля) III и 0,6 г (0,025 моля) натрия, растворенного в 30 мл сухого метанола, кипятят 2-3 ч. Отгоняют метанол, добавляют 50 мл воды и экстрагируют хлороформом (2x20 мл). Хлороформный слой сушат сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток кристаллизуют гексаном (табл.). Спектр ПМР, $CDCl_3$, м.д.: 2,30 с (3H, C^2-CH_3), 2,52 с (3H, C^6-CH_3), 3,93 с (3H, OCH_3), 6,20 с (1H, CH).

6-Анилино-5-(2',3'-дибром)пропил-2-метил-4-хлорпиримидин (V). К раствору 2,6 г (0,01 моля) II в 20 мл хлороформа прикапывают 1,6 г (0,01 моля) брома, растворенного в 10 мл хлороформа. Отгоняют хлороформ, добавляют 25 мл этанола или ацетона и кипятят 7-8 ч. Охлаждают, кристаллы фильтруют, сушат и перекристаллизовывают из гексана (табл.). Мол. вес 417/419 (масс-спектр).

5-ԱԼԻԼ-2-ՄԵԹԻԼ-4,6-ԴԻՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ՈՐՈՇ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Է. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ, Հ. Ս. ԳԱՊՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻԷ-ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ

5-Ալիլ-4,6-դիբրո-3-մեթիլպիրիմիդինից ստացված են համապատասխան 4-բրո-6-անիլինպիրիմիդիններ: Այս նյութերի բրոմացման ռեակցիայի ուսումնասիրությանը լայն տվեց, որ 4-բրո-6-հիդրոքսիպիրիմիդինի դեպքում առաջանում է 6-բրոմմեթիլ-5,6-դիհիդրոֆուրո(2,3-d)պիրիմիդին, իսկ անիլինպիրիմիդինի դեպքում 5-(2',3'-դիբրոմ) պրոպիլածանցյալը:

BROMINATION OF 5-ALLYL-4-CHLORO-6-HYDROXY-2-METHYL- AND 5-ALLYL-6-CHLORO-2-METHYLPYRIMIDINES

V. E. KHACHATRYAN, H. S. GAPOYAN and R. G. MELIK-OHANJANYAN

Corresponding 5-allyl-4-chloro-6-hydroxy-2-methyl- and 5-allyl-6-chloro-2-methylpyrimidines have been obtained from 5-allyl-4,6-dichloro-2-methylpyrimidine. Investigation of bromination reaction of these compounds has shiwed, that 4-chloro-2-methyl-6-bromomethyl-5,6-dihydrofuro(2,3-d)pyrimidine has been formed in the case of 5-allyl-4-chloro-6-hydroxy-2-methylpyrimidine, while 5-allyl-6-anilino-4-chloro-2-methylpyrimidines gave only the 5-(2',3'-dibromo)propyl derivative.

Reaction of 4-chloro-2-methyl-6-bromomethyl-5,6-dihydrofuro(2,3-d)pyrimidine with sodium methylate gave 2,6-dimethyl-4-methoxy-furo(2,3-d)pyrimidine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мелик-Оганджаниян Р.Г., Гапоян А.С., Хачатрян В.Э., Мирзоян В.С., Папоян С.А. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №12, с.1020.
- [2] Мелик-Оганджаниян Р.Г., Гапоян А.С. Хачатрян В.Э., Мирзоян В.С. // ХГС, 1982, №12, с.1686.
- [3] Гапоян А.С., Мирзоян В.С., Хачатрян В.Э., Мелик-Оганджаниян Р.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №6, с.339.
- [4] Мелик-Оганджаниян Р.Г., Данагулян Г.Г., Фаградян С.А., Мирзоян В.С., Охиян В.М., Алавердова Л.Г., Агабабян Р.В., Акопян Л.Г., Папоян С.А. // Хим.-фарм. ж., 1983, т.17, №3, с.299.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական էանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.859.735.818.07

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ
ТИЕНО(2,3-d)ПИРИМИДИНОВ

В. Э. ХАЧАТРЯН, С. Г. ИСРАЕЛЯН,
А. С. ГАПОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

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

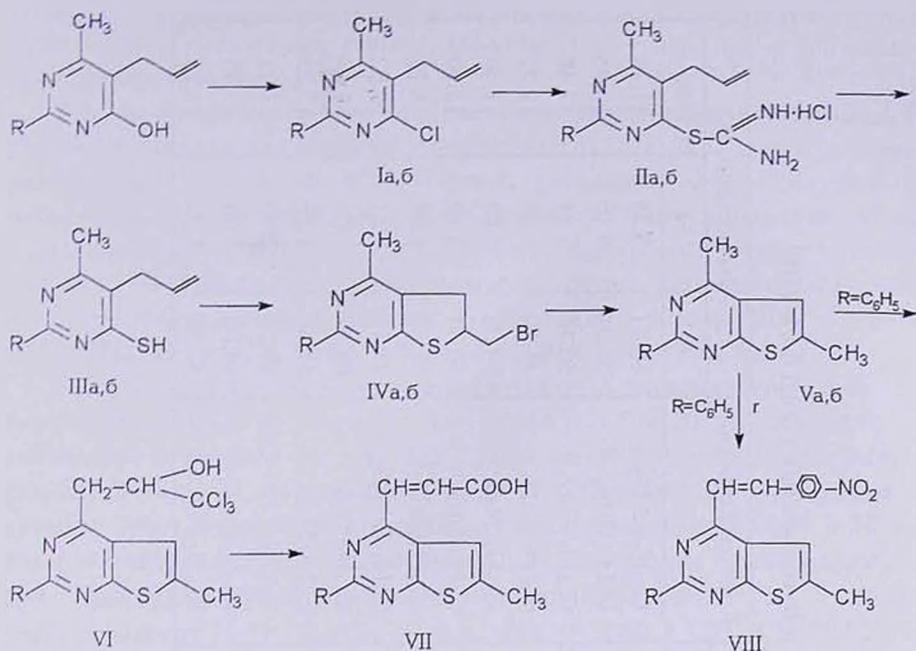
Поступило 30 X 1997

Бромированием 5-аллил-6-меркапто-4-метил-2-замещенных пиримидинов получены соответствующие 6-бромметил-5,6-дигидротиено(2,3-d)пиримидины, которые превращены в 6-метилтиено(2,3-d)пиримидины. Изучена реакция 4,6-диметил-2-фенилтиено(2,3-d)пиримидина с хлоральгидратом и 4-нитробензальдегидом; в результате синтезированы соответствующие 4-(2'-карбоксивинил)- и 4-(4-нитрофенилвинил)тиено(2,3-d)пиримидины.

Табл. 1, библиографических ссылок 3.

В продолжение изучения возможностей нового метода синтеза тиено(2,3-d)пиримидинов [1] исследована реакция бромирования 2-замещенных 5-аллил-6-меркапто-4-метилпиримидинов IIIa,b. Исходные IIIa,b синтезированы из соответствующих замещенных 5-аллил-6-гидроксипиримидинов [2] превращением их в 5-аллил-6-хлорпиримидины Ia,b и, далее, через тиоурониевые соли IIa,b — в целевые продукты IIIa,b. Бромированием соединений IIIa,b в хлороформе с последующим кипячением в ацетоне получены ожидаемые 6-бромметил-5,6-дигидротиено(2,3-d)пиримидины IVa,b, что подтверждено ПМР спектроскопией, а также дегидробромированием их в 2-замещенные 4,6-диметилтиено(2,3-d)пиримидины Va,b под действием метилата натрия. Взаимодействие тиенопиримидина Va как с хлоральгидратом, так и с 4-нитробензальдегидом протекает за счет метильной группы C⁴ пиримидинового ядра, что подтверждается данными ПМР спектроскопии и согласуется с результатами, полученными ранее в работе [3]. В результате синтезированы соответствующие 4-замещенные тиено(2,3-d)пиримидины VI и VIII. Под

действием основания соединение VI превращено в пиримидил-4-акриловую кислоту VII.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц в виде 7% растворов в СДCl₃ или Д₆-ДМСО, внутренний эталон ТМС. ИК спектры сняты на приборе "VR-20" в виде таблеток с КВг или в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на приборе "MX-1303" с прямым вводом образца в ионный источник и энергии ионизации с 30 эВ. ТСХ проведена на пластинах "Силуфол УФ-254" в системах эфир-петролейный эфир, 1:10 (Ia,б); 1:1 (IIIa,б); хлороформ-эфир, 1:10 (IVa,б); эфир-гексан, 1:1 (Va,б; VI; VIII); бензол-ацетон, 4:1 (VII).

5-Аллил-4-метил-2-метилтио(фенил)-6-хлорпиримидины Ia,б. Смесь 0,03 моля соответствующего гидроксипиримидина [2], 6 мл диметиланилина и 30 мл хлорокси фосфора кипятят 0,5 ч, отгоняют избыток хлорокси фосфора, остаток выливают на 100 мл льда, экстрагируют хлороформом, сушат хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл.). Спектры ПМР, СДCl₃, δ, м.д.: Ia — 2,40 с (3H, CH₃), 3,40 м (2H, CH₂), 4,94 м (2H, =CH₂), 5,85 (1H, CH), 7,85 м (5H, C₆H₅). Ib — 2,48 с (3H, CH₃), 2,52 с (3H, CH₃), 3,35 м (2H, CH₂), 5,05 м (2H, =CH₂), 5,88 м (1H, CH).

Выходы, данные элементного анализа и R_f соединений I-Va,б и VI-VIII

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R_f
			С	Н	N		С	Н	N	
Ia	98	173-5*	68,59	5,08	11,64	$C_{14}H_{13}ClN_2$	68,71	5,35	11,45	0,56
Iб	79	143-5*	50,09	5,25	13,40	$C_9H_{11}ClN_2$	50,34	5,16	13,05	0,44
IIa	97	93-5	55,98	5,61	17,33	$C_{15}H_{17}ClN_4S$	56,15	5,34	17,46	—
IIб	92	140-2	41,00	5,51	18,99	$C_{10}H_{15}ClN_4S$	41,30	5,20	19,27	—
IIIa	88	122-4	69,70	5,62	11,88	$C_{14}H_{14}N_2S$	69,39	5,82	11,56	0,63
IIIб	95	170-2	50,68	6,00	13,43	$C_9H_{12}N_2S_2$	50,91	5,70	13,20	0,52
IVa	50	82-4	52,61	3,97	8,58	$C_{14}H_{13}BrN_2S$	52,35	4,08	8,72	0,48
IVб	45	73-5	37,33	3,58	9,71	$C_9H_{11}BrN_2S_2$	37,12	3,81	9,62	0,42
Va	75	120-2	70,12	5,28	11,35	$C_{14}H_{12}N_2S$	69,97	5,03	11,66	0,51
Vб	82	51-3	51,26	4,58	13,09	$C_9H_{10}N_2S_2$	51,40	4,79	13,32	0,55
VI	68	190-2	49,81	3,48	6,95	$C_{16}H_{13}Cl_3N_2OS$	49,56	3,38	7,23	0,49
VII	75	218-20	64,64	4,23	9,49	$C_{16}H_{12}N_2O_2S$	64,85	4,08	9,45	0,43
VIII	23	191-3	69,28	3,83	11,48	$C_{21}H_{15}N_3O_2S$	67,54	4,05	11,25	0,46

* — Т.кип., °С при 3 мм рт.ст.

Гидрохлориды S-(5-аллил-4-метил-2-метилтио(фенил)пиримидил-6-тиомочевия) Па,б. К 1,7 г (0,022 моля) тиомочевия, растворенной в 40 мл ацетона, прибавляют 0,02 моля Ia,б и нагревают при перемешивании на водяной бане 2-3 ч. Отгоняют ацетон, к остатку добавляют эфир и фильтруют (табл.). Мол. вес Па — 320, Пб — 290 (масс-спектрометрически).

5-Аллил-6-меркапто-4-метил-2-метилтио(фенил)пиримидины IIIa,б. К раствору этилата натрия, полученного из 0,46 г (0,02 моля) натрия, растворенного в 30 мл абс. этанола, добавляют 0,01 моля IIIa,б и нагревают на водяной бане 3-4 ч. Отгоняют спирт, добавляют 50 мл воды, фильтруют, водный раствор подкисляют конц. соляной кислотой до pH 4-5. Выпавшие кристаллы фильтруют, перекристаллизовывают из этанола (табл.). Спектр ПМР, CDCl_3 , δ , м.д.: IIIa — 2,40 с (3H, CH_3), 3,61 м (2H, CH_2), 5,95 м (1H, CH), 7,65 м (5H, C_6H_5).

6-Бромметил-4-метил-2-метилтио(фенил)-5,6-дигидротieno(2,3-d)пиримидины IVa,б. К раствору 0,01 моля IIIa,б в 20 мл хлороформа добавляют в течение 15 мин 1,6 г (0,01 моля) брома в 10 мл хлороформа. Отгоняют хлороформ, к остатку добавляют 25 мл ацетона и кипятят 3-4 ч. Выпавшие кристаллы фильтруют, растворяют в 50 мл воды и нейтрализуют водным аммиаком. Выпавшие после охлаждения кристаллы фильтруют, перекристаллизовывают из гексана (табл.). Спектр ПМР, CDCl_3 , δ , м.д.: IVa — 2,60 с (3H, CH_3), 3,22 м (2H, CH_2), 3,88 м (2H, CH_2Br), 4,71 м (1H, CH), 7,81 м (5H, C_6H_5). IVб — 2,38 с (3H, CH_3), 2,46 с (3H, CH_3), 3,20 м (2H, CH_2), 3,58 м (2H, CH_2Br), 4,05 м (1H, CH). Мол. вес IVa — 320/322, IVб — 290/292 (масс-спектр).

4,6-Диметил-2-метилтио(фенил)тиено(2,3-d)пиримидины Va,б. К раствору 0,25 г (0,011 моля) натрия в 30 мл этанола добавляют 0,01 моля IVa,б и кипятят 3-4 ч. Отгоняют растворитель, добавляют 30 мл воды и экстрагируют хлороформом (2×20 мл). После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из гексана (табл.). Спектр ПМР, CDCl_3 , δ , м.д.: Va — 2,55 с (3H, $\text{C}^4\text{-CH}_3$), 2,68 с (3H, $\text{C}^6\text{-CH}_3$), 6,48 с (1H, CH), 7,85 м (5H, C_6H_5), Vб — 2,42 с (3H, $\text{C}^4\text{-CH}_3$), 2,48 с (3H, CH_3), 2,55 с (3H, $\text{C}^6\text{-CH}_3$), 6,27 с (1H, CH). Мол. вес Va — 240, Vб — 210 (масс-спектр).

6-Метил-4-(2'-гидрокси-3',3'-трихлорпропил(-2-фенилтиено(2,3-d)пиримидин (VI). Смесь 1,2 г (0,05 моля) Va и 2 г хлоральдегида нагревают при 95-100°C 2 ч, растворяют в 15 мл этанола при кипячении. После охлаждения фильтруют выпавшие кристаллы (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3250 (OH), 1500 (C=C аром.), 1460 (CH_3), 1400 (C=C аром.), 1340 (тиофен).

4-(2'-Карбокси)винил-6-метил-2-метилтиено(2,3-d)пиримидин (VII). К суспензии 1,3 г (0,0035 моля) VI в 5 мл этанола добавляют раствор 0,6 г (0,015 моля) гидроокиси натрия в 3 мл воды и нагревают 5 мин при 70-80°C (бурная реакция). Отгоняют спирт, к остатку добавляют 15 мл горячей воды, фильтруют, раствор подкисляют конц. HCl до

pH 3. Выпавшие кристаллы фильтруют, сушат, перекристаллизовывают из этанола (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400 (ОН), 1680 (C=O), 1600, 1500, 1400 (C=C аром.), 1350 (тиофен).

4-(2'-п-Нитрофенил)винил-6-метил-2-фенилтиено(2,3-d)пиримидин (VП). Смесь 0,01 моля Va, 1,4 г (0,01 моля) п-нитробензальдегида и 1,02 г (0,01 моля) уксусного ангидрида нагревают при 135-140°C 2 ч. Охлаждают до 50-60°C, добавляют 30 мл этанола и фильтруют выпавшие кристаллы (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1540, 1300 (NO₂), 1590 (C=C): 1500, 1400 (C=C аром.), 1350 (тиофена). Спектр ПМР, D₆-DMCO, δ , м.д.: 3,15 с (3H, CH₃), 6,78 д(2H, CH=CH), 7,40 с (1H, CH), 8,05 м (9H, C₆H₅, C₆H₄).

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԹԻԵՆՈ(2,3-d)ՊԻՐԻՄԻՆԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ԱԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Վ. Է. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ,
Հ. Ս. ԳԱՊՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻԻՔ-ՕՀԱՆՉԱՆՅԱՆ

5-Ալիլ-6-մերկապտո-4-մեթիլ-2-տեղակալված պիրիմիդինների բրոմացումով ստացված են համապատասխան 5,6-դիհիդրո-6-բրոմմեթիլթիենո(2,3-d)պիրիմիդիններ, որոնք վերացված են 6-մեթիլթիենոպիրիմիդինների: Ուսումնասիրված է 4,6-դիմեթիլ-2-ֆենիլթիենո(2,3-d)պիրիմիդինի փոխազդեցությունը քլորալհիդրատի եւ 4-նիտրոբենզալդեհիդի հետ: Արդյունքում սինթեզված են համապատասխան 4-(2'-կարբոքսիլի)- եւ 4-(4'-նիտրոֆենիլի)թիենո(2,3-d)պիրիմիդիններ:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF SUBSTITUTED THIENO(2,3-d)PYRIMIDINES

V. E. KHACHATRYAN, S. G. ISRAELYAN,
H. S. GAPOYAN and R. G. MELIK-OHANJANYAN

Bromination reaction of 2-substituted 5-allyl-6-mercapto-4-methylpyrimidines has been investigated. The starting 6-mercaptopyrimidines have been synthesized from corresponding 6-hydroxyderivatives via 6-chloro- and then thiouroniumpyrimidines.

6-Bromomethyl-5,6-dihydrothieno(2,3-d)-pyrimidines are obtained by bromination of 5-allyl-6-mercaptopyrimidines, their structure was proved both by NMR-spectra and by conversion to the corresponding 2-substituted 4,6-dimethylthieno(2,3-d)pyrimidines.

Interaction of 4,6-dimethyl-2-phenylthieno(2,3-d)pyrimidine with chloralhydrat or p-nitrobenzaldehyde took place at the expence of C4 methyl group, which corresponds to the results obtained previously.

4-(2-Carboxy)vinyl- and 4-(4-nitrophenyl)vinylthieno(2,3-d)pyrimidines have been synthesized as a result.

The structure of the obtained compounds has been confirmed by UR-, NMR- and mass-spectroscopy methods.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мелик-Оганджанян Р.Г., Гапоян А.С., Хачатрян В.Э., Мирзоян В.С. // ХГС, 1982, №1, с.118.
- [2] Гапоян А.С., Мирзоян В.С., Хачатрян В.Э., Мелик-Оганджанян Р.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №6, с.339.
- [3] Мелик-Оганджанян Р.Г., Хачатрян В.Э., Данагулян Г.Г., Гапоян А.С., Фагредян С.Г., Мирзоян В.С. // Химиотерапия опухолей в СССР, 1983, №38, с.33.

ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.36 + 678.4

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ И УКРЕПЛЕНИЯ ДОКУМЕНТОВ

Г. А. ЭЛИАЗЯН, Э. В. ОВАКИМЯН и Г. Ш. АЛАВЕРДЯН

Институт древних рукописей им. М.Маштоца, Ереван

Поступило 6 II 1997

Вопрос о применении полимерных синтетических материалов в реставрационной практике приобретает все большую актуальность. Среди современных полимеров определенный интерес для реставраторов представляют производные основных компонентов целлюлозы: ацетилцеллюлоза, метилцеллюлоза, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и др. [1]. Вышеуказанные соединения представляют интерес как компоненты клеевых композиций, а также в качестве биоцидов и веществ, предохраняющих бумагу от старения [2,3].

С целью расширения области применения высокомолекулярных соединений для предохранения бумаги от старения в настоящей работе рассмотрена возможность применения в реставрационной технике поливинилового спирта (ПВС).

Целесообразность использования ПВС в реставрации продиктована его физико-химическими и механическими свойствами, необходимыми для этой цели [3], а именно, растворимостью, бесцветностью растворов, свето- и биостойкостью и возможностью удаления полимерного слоя при необходимости, малой газопроницаемостью и т.д.

Из поливиниловых спиртов различных марок нами отобраны для исследований следующие: 18/11; ВД; 7/18; 11/2. Применялись 0,5; 1; 2 и 3% водные растворы ПВС. Растворы плоской кистью наносились на бумагу (газетную и писчую) и подвергались кондиционированию при температуре 20°C.

Для количественного определения укрепляющей способности вышеперечисленных растворов ПВС различных марок, характеризующей прочность бумаги, использован метод, описанный в работе [4], сущность которого заключается в определении усилия, вызывающего разрушение образца бумаги до момента разрыва. Испытания проводились на разрывной машине марки "РМИ-250". Для сравнения испытывалось по 10 образцов бумаги до и после обработки поливиниловым спиртом. Испытания показали, что наиболее приемлемыми для укрепления бумаги являются 3% растворы ПВС марок 11/2 и 18/11 (табл.1).

Таблица 1

Изменение предела прочности бумаги до и после ее обработки поливиниловым спиртом

Тип бумаги	Предел прочности на разрыв, кгс/мм ²	
	без обработки	после обработки р-ом ПВС марки 18/11
Писчая	2,95	3,6
Газетная	1,72	2,55

Как свидетельствуют приведенные данные, обработка образцов 3% водным раствором ПВС повышает прочность газетной бумаги в 1,5 раза, а писчей — в 1,22 раза.

Предварительные испытания показали, что растворы ПВС не влияют на текст, не повышают активную кислотность бумаги, однако повышают ее стойкость к воздействию жиров, масел и органических растворителей.

Долговечность архивных документов определяется рядом факторов, важнейшим из которых является их устойчивость к действию прямого или рассеянного света и различных источников искусственного освещения. Как показывают опыты, действие УФ излучения заметно сказывается как на химических свойствах бумаги, так и на ее физико-механических показателях.

Определенный интерес представляет изучение прочностных свойств реставрационных бумаг (писчей, газетной), предварительно обработанных поливиниловым спиртом и подвергнутых УФ облучению. Для сравнения облучению подвергались чистые образцы бумаги и пропитанные раствором поливинилового спирта марки 18/11. С целью исключения теплового воздействия на бумажные образцы ртутно-кварцевая лампа ПРК-4 была снабжена специальной системой охлаждения. Образцы облучали в течение 10 и 20 ч, соответственно. Исследовали изменение прочностных характеристик [4].

Таблица 2

Физико-механические свойства образцов бумаги, облученных лампой ЦРК-4

Тип бумаги	Время облучения, ч	Предел прочности при разрыве σ , кгс/мм ²	Разрывная длина, α , м	Относительное удлинение при растяжении, ϵ , %	Удельное сопротивление разрыву $F_{уд}$, кгс/мм
Писчая бумага	—	2,95	2400	2,2	0,34
Писчая бумага	10	2,57	2200	1,9	0,21
Писчая бумага с полимером	—	3,6	3800	4,2	0,45
Писчая бумага с полимером	10	2,75	3000	4,2	0,37
Писчая бумага с полимером	20	2,8	3100	1,9	0,37
Газетная бумага	—	1,72	2000	2,1	0,16
Газетная бумага	10	1,5	1500	1,39	0,11
Газетная бумага с полимером	—	2,55	2900	2,2	0,25
Газетная бумага с полимером	10	2,4	2600	1,7	0,21
Газетная бумага с полимером	20	1,28	1400	1,4	0,12

Измерения показали, что для писчей бумаги, обработанной ПВС, предел прочности при разрыве σ , разрывная длина α , относительное удлинение при растяжении ϵ , а также удельное сопротивление разрыву $F_{уд}$ выше, чем без обработки. Те же значения показателей после 10- и 20-часового облучения ртутно-кварцевой лампой образцов, обработанных поливиниловым спиртом, остаются все же выше, чем у необработанных.

Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов газетной бумаги, лишь с той разницей, что после облучения в течение 20 ч прочностные характеристики становятся такими же, как у необработанных (табл.2).

Исходя из данных эксперимента можно сделать следующие выводы: 1) ПВС марки 18/11 может быть рекомендован в реставрационной практике с целью укрепления архивных, библиотечных и музейных материалов; 2) УФ облучение приводит к снижению прочности бумаги; 3) изменение физико-механических характеристик бумаги протекает наиболее интенсивно после 10 ч облучения, что отмечается также в работах [5,6]; 4) обработка раствором 3% поливинилового спирта марки 18/11 значительно улучшает прочностные характеристики как писчей, так и газетной бумаги, и предохраняет ее от разрушающего воздействия УФ лучей.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՓԱՍՏԱԾՂԹԵՐԻ ԱՄՐԱՅՍԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՍԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ

Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Գ. Շ. ԱԼԱՎԵՐԴՅԱՆ

Արխիվային, գրադարանային և թանգարային նյութերի ամրային հատկությունները բարձրացնելու, ինչպես նաև շրջակա միջավայրի ազդեցությունից նրանց պահպանելու նոր եղանակներ մշակելու նպատակով, ուսումնասիրված է պոլիվինիլ սպիրտի տարրեր տեսակների ազդեցությունը թղթերի ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների վրա:

Ցույց է տրվել, որ 18/11 տեսակի պոլիվինիլ սպիրտը հաջողությամբ կարող է օգտագործվել վերականգնման աշխատանքներում, արխիվային և այլ փաստաթղթերի և թանկարժեք նմուշների ամրացման, ինչպես նաև ուլտրամանուշակազույն ճառագայթման բացասական ազդեցությունը կանխելու համար:

POLIVINYL ALCOHOL APPLICATION FOR RESTORATION AND STRENGTHENING OF DOCUMENTS

G. A. ELIAZIAN, E. V. HOVAKIMYAN and G. Sh. ALAVERDYAN

In order to increase the durability of archive and library materials and to find protection methods from environmental impacts, the influence of poliviny alcohol on physical and mechanical properties of paper has been studied.

The experimental data obtained show that 18/11, type of poliviny alcohol can be recommended in restoration practice for strengthening of archive documents and museum valuables, as well as for their protection from UV irradiation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Беленькая Н.Г., Стрельцова Т.Н.* Новые методы реставрации и консервации документов и книг /под ред. Н.Я.Солечника. М.-Л., Изд.АН СССР, 1960, с.107.
- [2] *Загуляева З.А., Фляте Д.М.* Вопросы долговечности документа /под ред. Д.М.Фляте. Л., Наука, 1973, с.48.
- [3] *Дворяшина Э.П.* Сохранность книжных фондов. Изд. ГЛБ им.Ленина, 1962, вып.6, с.87.
- [4] ГОСТ 13525. 1-79 (взамен ГОСТ 13525. 1-68) Методы определения прочности на разрыв и удлинение при растяжении.
- [5] *Беленькая Н.Г., Алексеева Т.В.* Старение бумаги под влиянием ультрафиолетового облучения. Сб. "Вопросы долговечности документа" /под ред. Д.М.Фляте. Л., Наука, 1973, с.18.
- [6] *Перельштейн Е.Я.* Сравнение искусственных методов старения бумаги по изменению показателей ее химических свойств. Сб. "Вопросы долговечности документа" /под ред. Д.М.Фляте. Л., Наука, 1973, с.16.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.61 + 553.3

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕМАТИТ-КАОЛИНИТОВОЙ РУДЫ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и Р. М. МИРЗАХАНЫАН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 29 IV 1998

Дано математическое описание процесса химической переработки гематит-каолининовой руды с целью получения каолина – сырья для производства керамики. Установлены оптимальные условия проведения процесса.

Рис. 2, библиографические ссылки 3.

В результате ранее проведенных исследований [1,2] в области переработки гематит-каолининовой руды Урцского месторождения Армении установлен ее средний минералогический состав (масс.%): железосодержащие минералы – гематит (Fe_2O_3) – 15÷20, магнетит (Fe_2O_4) – до 1, сидерит – до 1, глиноземсодержащие минералы – каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – 58÷70, в котором SiO_2 – 36÷48, Al_2O_3 – 22÷28, бокситные минералы – 2÷10, титансодержащие минералы (CaTiOSiO_4) – 0,6÷3,58, рутил (TiO_2) – до 1,15 и другие вещества с более низким содержанием – корунд, кварц, апатиты, хромиты, полевые шпаты и др. [1]. Средняя плотность руды равна 2750 кг/м^3 .

При разложении указанной породы соляной кислотой извлекаются основная часть железа, часть алюминия из бокситных минералов и небольшие количества кальция и магния.

Полученный нерастворимый осадок представляет собой каолининовый концентрат, по составу близкий к природным каолинам со следующим содержанием сопутствующих окислов (масс.%): Fe_2O_3 – 0,6, CaO до 0,35, MgO – до 0,35, TiO_2 – 1,8÷3,3 и др. Переработка

руды ведется так, чтобы обеспечить максимальное извлечение из нее железа и минимальное извлечение алюминия.

Целью настоящей работы является математическое описание процесса химической переработки гематит-каолининовой руды и установление оптимальных условий его проведения. Обработка руды соляной кислотой проведена на лабораторной установке периодического действия, состоящей из колбы объемом 2 л, снабженной мешалкой, нагревательным устройством и обратным холодильником [3]. Размеры частиц измельченной руды — меньше 0,6 мм, основные фракции размерами 0,075–0,315 мм составляют 70%. Процесс переработки руды проводится в гидродинамическом режиме, близком идеальному перемешиванию. После определенного времени реакционная смесь подвергается фильтрованию на вакуумной установке. Осадок на фильтре промывается водой и высушивается. Фильтрат подвергается химическому анализу для определения в нем содержания железа и алюминия и степеней извлечения этих веществ из руды. (Степень извлечения данного вещества: железа — X_A и алюминия — X_B представляют собой отношение извлекаемого из руды количества этого вещества к его начальному количеству).

Исследовано влияние на степень извлечения железа и алюминия концентрации кислоты (C_K), количества кислоты, необходимой для полного извлечения железа (m), температуры (t) и времени проведения процесса (τ).

Для установления зависимости степени извлечения железа X_A и алюминия X_B от концентрации кислоты C_K и ее количества m навески исходной руды по 50 г подвергались обработке соляной кислотой различных концентраций в течение 60 мин при температуре 60°C. Эти условия проведения опытов установлены предварительными опытами и близки к оптимальным. Для обработки 50 г руды теоретически необходимое количество кислоты составляет 34,6 г, из которого 11,15 г расходуется на полное растворение Fe_2O_3 и 23,45 г — на полное растворение Al_2O_3 . Наилучшие результаты получены при концентрациях кислоты 30 и 35%, когда степени извлечения железа равны соответственно $X_A=0,959$ и 0,980, а алюминия в обоих случаях — $X_B=0,0475$.

Многочисленными опытами установлено, что 3,1-кратное количество чистой соляной кислоты является оптимальным.

Дальнейшие опыты для установления зависимости степени извлечения X_A и X_B от τ и t проведены с 35% кислотой. Результаты опытов приведены на рис.1 и 2. Каждая точка на рисунках показывает среднее значение степеней извлечения X_A и X_B .

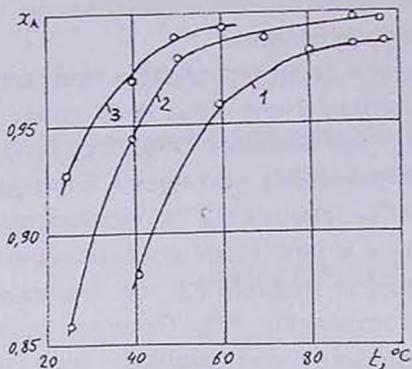


Рис.1. Зависимость степени извлечения железа X_A от времени τ и температуры t : 1 - $\tau = 30$ мин, 2 - 60 мин, 3 - 90 мин.

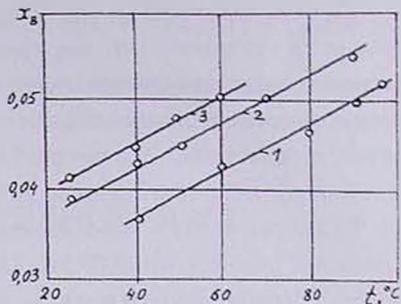


Рис.2. Зависимость степени извлечения алюминия X_B от времени τ и температуры t : 1 - $\tau = 30$ мин, 2 - 60 мин, 3 - 90 мин.

Расположение точек на рис.1 показывает, что зависимость X_A от τ и t наилучшим образом можно аппроксимировать с помощью уравнения вида

$$x_A = 1 - AFo^m Gr^n, \quad (1)$$

где $Fo = \frac{at}{l^2}$ - критерий Фурье и $Gr = \frac{gl^3\beta t}{\nu^2}$ - критерий Грасгофа. В

этих выражениях a - коэффициент температуропроводности, m^2/c ; l определяет линейный размер, m ; g - ускорение силы тяжести, m/c^2 ; β - коэффициент объемного расширения реакционной смеси, $град.^{-1}$; ν - кинематическая вязкость реакционной смеси, m^2/c .

Путем обработки опытных данных найдены числовые величины показателей степеней $m = -1,51$, $n = -2,61$ и произведения коэффициента A с параметрами, входящими в Fo и Gr , кроме τ и t . В результате получается расчетное эмпирическое уравнение

$$x_A = 1 - 301620\tau^{-1,51} \cdot t^{-2,61}. \quad (2)$$

Приведенные на рис.1 линии построены согласно уравнению (2). Их совпадение с опытными точками показывает адекватность уравнения (2) процессу растворения. Уравнение (2) справедливо при значениях времени $\tau \geq 30$ мин и температурах $100 > t \geq 25^\circ C$.

Зависимость X_B от τ и t (рис.2) аппроксимируется уравнением типа

$$x_B = BFo^p + KGr^q \quad (3)$$

и после обработки опытных данных и определения величин коэффициентов В и К и показателей степеней р и q получается эмпирическое уравнение

$$x_B = 0,0113\tau^{0,26} + 0,00025t. \quad (4)$$

На рис.2 линии зависимости X_B от времени и температуры построены по уравнению (4). Их совпадение с опытными точками показывает достаточную точность уравнения (4) в пределах $30 \leq \tau \leq 90$ мин и $25 \leq t \leq 96^\circ\text{C}$.

Опытные данные на рис.1 и 2 и эмпирические уравнения (2) и (4) дают возможность найти оптимальные значения τ и t в каждом конкретном случае для проведения процесса с максимальной степенью извлечения из руды железа X_A и с минимальной степенью извлечения алюминия X_B . Уравнения (2) и (4) необходимы для расчета и проектирования непрерывно работающего промышленного аппарата для переработки гематит-каолиновой руды в оптимальных технологических условиях.

ՀԵՄԱՏԻՏ-ԿԱՈՒՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾՆԵԹԱՅԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՆԿԱՐԱԳԻՐԸ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴՅԱՆ և Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ

Տրված է հեմատիտ-կաոլինիտային հանքանյութի քիմիական մշակման գործընթացի մաթեմատիկական նկարագիրը: Հանքանյութի մշակումից ստացված կաոլինը հանդիսանում է հուճք խեցեղեն նուրբ առարկաների արտադրության համար: Որոշված են գործընթացի իրավականացման լավագույն պայմանները:

THE INVESTIGATION AND MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PROCESS OF CHEMICAL TREATMENT OF HEMATITE-KAOLIN ORE

A. A. CJULZADYAN and R. M. MIRZAKHANYAN

It has been offered the method of chemical processing of hematite-kaolin ore – raw materials for fine ceramics production. The processing of ore is carried out by mineral acids in such manner, that it provides maximum extraction of iron from ore and minimum extraction of aluminum. The Residue obtained after acid processing is similar by composition to natural kaolin. It can be used for many industrial needs.

The process of growing ore (dimensions of particles 0÷0.6 mm) has been done in lab mixer in different conditions. Optimal concentration of hydrochloric acid (30÷35% mass) and optimal quantity of pure acid (3.1 multiple from theoretically necessary) have been established by numerous experiments.

Dependence of iron extraction degree from ore X_A upon temperature t ($^\circ\text{C}$) and time τ (min) (if $\tau \geq 30$ min, $t \geq 25^\circ\text{C}$) has been established

$$X_A = 1 - 301620\tau^{-1,51} \cdot t^{-2,61}$$

The degree of aluminum extraction X_B is presented by equation

$$X_B = 0,0113\tau^{0,26} + 0,00025t \quad (\text{if } 30 \leq \tau \leq 90 \text{ min}, 25 \leq t \leq 96^\circ\text{C}).$$

The equations give opportunity to find optimum temperature t and optimum processing time τ , when the degree of iron extraction reaches $X_A=0.99$ and the degree of aluminum extraction reaches $X_B=0.047$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гюльзаян А.А., Кристостурян Е.Т., Ашикян М.А., Алиханян Р.Г. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.124.
- [2] Гулян Э.Х., Гюрджян А.А., Бартикян Б.М. // Труды Армянского геологического общества, вып.1, Ереван, 1977, с.143.
- [3] Алчуждян А.А., Гюльзаян А.А., Будагян Б.О., Месропян К.Г., Ашикян М.А. // Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т.17, №5, с.578.

АРЦРУНИ МАРТИРОСОВИЧ ГАСПАРЯН



В мае 1998 г. исполнилось бы 90 лет со дня рождения члена-корреспондента АН Армении, заслуженного деятеля науки и техники Гаспаряна Арцруни Мартиросовича.

А. М. Гаспарян был крупным ученым в области химической технологии. С его именем связаны строительство и организация производства на Ереванском заводе хлоропренового каучука. А.М.Гаспаряном разработан "Адиабатический способ получения соляной кислоты", известный в научно-технической литературе и в производстве как "метод Гаспаряна". Этот метод был внедрен на Ереванском заводе синтетического каучука и явился крупным вкладом армянских ученых в производство.

Результаты проведенных А.М.Гаспаряном фундаментальных исследований гидродинамики двухфазных потоков нашли широкое применение в производстве. Новый прогрессивный способ пневмотранспорта сыпучих материалов был успешно внедрен в более чем ста предприятиях бывшего Союза, в различных отраслях промышленности.

Под его руководством разработан весьма эффективный и исключаящий истирание трубопроводов способ гидротранспорта твердых веществ при большом содержании компонентов. Для расчетов процессов массопереноса во взвешенном слое были получены результаты большой значимости.

Весьма значительны заслуги А.М.Гаспаряна в деле развития научно-технической мысли в республике, внедрения достижений отечественной науки в народное хозяйство. Он оказывал значительную помощь специалистам различных областей народного хозяйства, особенно химической промышленности.

Плодотворную научную деятельность А.М.Гаспарян совмещал с большой административной и научно-организационной работой. С 1949 до 1966 г. он являлся директором Института органической химии АН Арм.ССР (ныне ИОХ НАН РА), где одновременно руководил лабораторией процессов и аппаратов химической технологии. За эти годы им был внесен большой вклад в развитие химической науки, особенно химической технологии.

В 1966 г. А.М.Гаспарян был назначен ректором Ереванского политехнического института им. К.Маркса. В этом самом крупном вузе республики до 1980 г. он умело руководил трудным и ответственным делом подготовки высококвалифицированных инженерно-технических кадров.

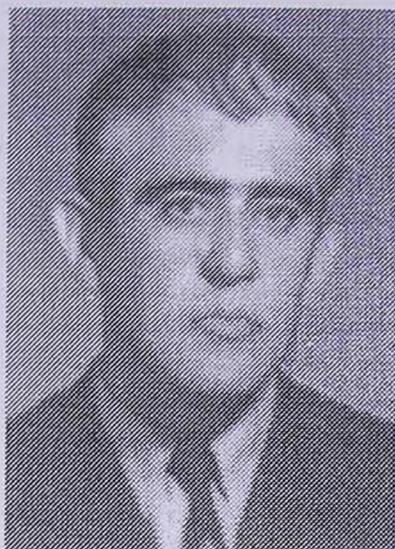
Наряду с научной, научно-организационной и производственной Арцруни Мартиросович занимался также педагогической деятельностью. Он был замечательным и непревзойденным лектором и педагогом. Многие поколения армянских инженеров воспитывались под его руководством. На протяжении многих лет он заведовал кафедрой "Процессы и аппараты химических производств" Ереванского политехнического института и по сути был одним из основателей этого крупнейшего вуза республики.

Под его непосредственным руководством защищен ряд кандидатских диссертаций. Им опубликовано около ста научных статей и изобретений, большинство которых внедрено в промышленность.

Научные достижения и многогранная деятельность А.М.Гаспаряна отмечены Государственной премией СССР, орденами Ленина, "Знак почета" и другими наградами.

А.М.Гаспарян скончался в 1994 г. в возрасте 86 лет. Светлый образ крупного ученого, организатора науки и промышленности, замечательного человека Арцруни Мартиросовича Гаспаряна навсегда останется в памяти химиков и технологов Армении. Результаты его исследований еще долго будут являться достоянием науки и техники.

ВАГЕ АКОПОВИЧ ДАНИЕЛЯН



Видному ученому-химику, доктору химических наук, профессору Ваге Акоповичу Даниеляну исполнилось бы 70 лет. Ваге Акопович Даниелян родился в 1929 году в г. Бухаресте (Румыния) в семье армян-беженцев, спасшихся от резни 1915 г. в Османской империи.

Любовь к наукам, особенно к химии, зародилась у него еще со школьной скамьи. Первые опыты он начал ставить в своей домашней химической лаборатории. Наверняка тогда уже он решил посвятить себя служению науке.

В 1948 г. семья Даниелянов, как и многие сотни тысяч наших соотечественников, волею судьбы разбросанные по всему свету, репатриировала в Советскую Армению. Для молодого Ваге не было проблемы выбора профессии: он должен был стать химиком. В 1949 г., удачно сдав приемные экзамены (в том числе экзамен по русскому языку, которому он научился всего за несколько месяцев), Ваге Даниелян поступил на химико-технологический факультет Ереванского политехнического института. После окончания учебы, получив специальность электрохимика, с 1954 по 1959 г. он проработал на ряде предприятий химической промышленности СССР и Армении. Свою научно-исследовательскую деятельность он начал с 1959 г., проработав в таких известных научных центрах, как ВНИИПолимер, Институт органической химии АН Арм.ССР, Физико-технический центр АН Арм.ССР в Горисе и т.д.

Одновременно с научной работой в 70-е годы Даниелян вел также преподавательскую работу в ведущих вузах Армении. Он вел курсы химии и физики высокомолекулярных соединений, физических основ исследований на химическом факультете Ереванского государственного университета, а также спецкурсы физики и химии полимеров, белков и аминокислот на физическом факультете того же вуза. В 1980 г. Ваге Даниелян на конкурсной основе был выбран заведующим кафедрой технологии переработки резины и пластмасс ЕрПИ (ныне Армянский государственный инженерный университет), где и проработал до конца своей жизни.

Научные изыскания В.А.Даниеляна относятся к области физики и химии полимеров, где он смог завоевать славу одного из ведущих специалистов Армении. Он создал лабораторию физико-химических исследований полимеров, где успешно руководил научными работами, тем самым став основоположником нового направления в химической науке в Армении. Он был научным руководителем и консультантом десятков кандидатских диссертаций.

Научные познания, как и вся деятельность Ваге Даниеляна, были многосторонними. Он сочетал в себе одновременно высокие качества ученого-исследователя, инженера-практика и высококвалифицированного педагога. Он являлся автором около 70 научных статей, авторских прав и учебных пособий. Даниелян редактировал вузовские учебники "Коллоидная химия" и "Химическая кинетика". В то же время, будучи одним из ведущих инженеров-исследователей Армении в области химической промышленности, он был автором брошюр "Производство полимеров и перспективы его развития в Армении" и "Строение резины и ее свойства". За научные изобретения Даниелян был награжден медалью "Изобретатель СССР". Ваге Даниелян был участником и членом оргкомитетов международных, ряда всесоюзных и республиканских научных симпозиумов и конференций.

Помимо науки, Даниелян активно занимался также и научно-общественной деятельностью. Он был членом Ученого совета химического факультета и большого Ученого совета, Редакционного и Экспертного советов ЕрПИ, председателем Химического общества им. Менделеева ЕрПИ, членом научно-методического совета общества "Знание", а также двух специализированных советов, присваивающих ученые звания кандидата и доктора наук (ИОХ и ЕрПИ). В 1993 г. он был назначен сопредседателем Комиссии по утверждению и финансированию научных тем Министерства образования и науки РА.

Светлый образ ученого-гражданина, доброго и отзывчивого человека, блестящего педагога Ваге Акоповича Даниеляна останется в памяти коллег и учеников, химиков Армении.

НЕКРОЛОГ

ЛЕВОН АЛЕКСАНДРОВИЧ АКОПЯН



В 1999 г. на 62-ом году жизни скончался видный ученый в области химии полимеров, доктор химических наук, профессор Акопян Левон Александрович.

Научные исследования Акопяна Л.А. в области превращения ацетиленовых соединений в присутствии металлокомплексных катализаторов внесли существенный вклад как в органическую химию, так и в химию полимеров. Акопяном Л.А. решена проблема получения растворимых полимеров при купрокаталитическом окислении различных классов терминальных диацетиленов. При этом обнаружен факт образования макроциклических олигомеров и установлены закономерности циклообразования.

Им открыта новая реакция внутримолекулярной циклизации пропаргиловых эфиров винил- и изопропенилацетиленовых спиртов, приводящая к образованию труднодоступных функционально замещенных фталанов.

Акопяном Л.А. предложены новые каталитические системы для полимеризации ацетиленовых соединений различного строения, создан ряд полисопряженных олигомеров и полимеров, обладающих полупроводниковыми и парамагнитными свойствами, некоторые из которых рекомендованы в качестве комплексных стабилизаторов для промышленных полимеров.

Им развито новое перспективное направление по созданию растворимых полисопряженных систем. На их основе созданы две новые эпоксицированные клеевые композиции, которые приняты к внедрению.

В начале 80-х годов Акопян Л.А. поменял курс своих научных интересов и занялся весьма актуальной для республики проблемой – химией полимерных композиционных материалов. Под его руководством была создана лаборатория "Полимерных композитов", которая явилась первым и единственным центром в Армении, где получили свое развитие работы по созданию композиционных материалов на основе термопластов и каучуков с использованием нетрадиционных методов полимеризационного наполнения.

Работы Акопяна Л.А., посвященные разработке научных основ введения дисперсных, минеральных наполнителей в полимерную фазу методом радикальной полимеризации, исследованию кинетических и топохимических особенностей этого процесса, а также изучению закономерностей модификации поверхности частиц полимерных латексов, внесли определенный вклад в химию полимерных композитов.

Акопян Л.А. автор 125 работ. Под его руководством защищены 9 кандидатских диссертаций.

Левон Александрович был эрудированным, добрым и отзывчивым человеком. Светлую память о Левоне Александровиче Акопяне навсегда сохранят его ученики, друзья и коллеги.

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 приложением 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".

ԲՈՎԱՆԳԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Անօրգանական եւ անպիտիկ քիմիա

Մանուկյան Հ.Գ., Մարտիրոսյան Գ.Գ., Կոստանյան Կ.Ա. *Դերիվատոզրաֆիական անալիզի մեթոդի կիրառությունը կրային-ակտիվացված քանակական եւ որակական զնաչատման համար* 3

Գյուլչյան Ն.Օ., Եղիազարյան Ա.Ա., Սիքայելյան Ջ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. *Օսմիումի (IV) միկրոքանակների որոշումը էքստրակցիոն-աբսորբցիոն-մետրիկ եղանակով եռֆենիլմեթանային ներկանյութ մեթիլ կանաչով*..... 10

Օրգանական քիմիա

Կոնկովա Ս.Գ., Բադալյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Մարգարյան Ս.Ս. *Հիդրօքսիլ խումբ պարունակող իմինների օդակա-գծային տառտոմբրիայի որոշ հարցեր* 16

Կոնկովա Ս.Գ., Բադալյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Մարգարյան Ս.Ս. *2-Հիդրօքսիլ պրոպիլբենզալիմինների սինթեզը եւ նրա որոշ ռեակցիաները*.. 22

Ասլանյան Գ.Խ., Սկրտչյան Գ.Ա., Փանոսյան Գ.Ա., Բադալյան Շ.Հ. *1,3-Ալկադիենների փոխազդեցությունը քաղախաթթու-քաղախանհիդրիդ համակարգի հետ հարուցված մանգանի (III) ացետատով*..... 27

Սարգսյան Գ.Տ., Կարապետյան Վ.Ե., Ջանինյան Ա.Ա., Գրիգորյան Ջ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. *Ֆունկցիոնալ տեղակայված երրորդային ամինների սինթեզը Ստիվենսի եւ Սոմլեի վերախմբավորումներով*..... 32

Սադաքեյան Շ.Ա., Նալյան Մ.Վ., Սահակյան Լ.Ա. *Տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների դեհիդրատացումը թիոնիլ քլորիդով* 39

Կոտիկյան Յու.Ա., Սիրգախանյան Ռ.Մ., Կոտիկյան Ս.Յու., Խաչատրյան Ռ.Հ. *Օ-Ֆտորվինիլային խումբ պարունակող նոր մոնոմերների սինթեզը* 45

Մանուկյան Ա.Լ., Գրիգորյան Ս.Գ., Հայրապետյան Ա.Գ., Տրոզյան Ա.Ա., Հեվաեփյան Ռ.Կ. *Ջոյ-հեյ եղանակով PT եւ PTZ սեգնետոէլեկտրական բարակ թաղանթների պատրաստումը եւ նրանց հատկությունների ուսումնասիրումը*..... 50

Խաչատրյան Վ.Է., Գապոյան Հ.Ս., Սելիք-Օհանջանյան Ռ.Գ. *5-Ալիլ-2-մեթիլ-4,6-դիտեղակայված որոշ պիրիմիդինների բրոմացման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը*..... 56

Խաչատրյան Վ.Է., Իսրայելյան Ս.Գ., Գապոյան Հ.Ս., Սելիք-Օհանջանյան Ռ.Գ. *Տեղակայված թիենո(2,3-d)պիրիմիդինների սինթեզը եւ որոշ ռեակցիաները*. 60

Պոլիմերային քիմիա

Էլիագյան Գ.Ա., Հովակիմյան Է.Վ., Ալավերդյան Գ.Շ. *Պոլիվինիլ սպիրտի օգտագործումը փաստաթղթերի ամրացման եւ վերականգնման նպատակով* 65

Քիմիական տեխնոլոգիա

Գյուլգադյան Ա.Ա., Սիրգախանյան Ռ.Մ. *Հեմատիտ-կաոլինիտային հանքանյութերի քիմիական մշակման գործընթացի մաթեմատիկական նկարագրերը* 70

Գիտնականների հիշատակին

Գասպարյան Ա.Մ. (ծննդյան 90-ամյակի առթիվ) 75

Դանիելյան Վ.Հ. (ծննդյան 70-ամյակի առթիվ)..... 77

Մահախոսական

Հակոբյան Լ.Ա..... 79

Կանոններ հեղինակների համար 81

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая и аналитическая химия

- Манукян А.Г., Мартиросян Г.Г., Костанян К.А.* Применение метода дериватографического анализа для оценки известково-активированных диатомитов 3
- Геокчан Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия(IV) трифенилметановым красителем – метиловым зеленым 10

Органическая химия

- Конькова С.Г., Бабасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.* Некоторые вопросы кольчато-цепной таутомерии в ряд; гидроксилсодержащих иминов 16
- Конькова С.Г., Бабасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.* Синтез и некоторые реакции 2-гидроксипропилбензальмина 22
- Асланян Г.Х., Мкртчян Д.А., Паносян Г.А., Бадалян Ш.О.* Взаимодействие 1,3-алкадиенов с системой уксусная кислота–уксусный ангидрид, инициированное ацетатом марганца (III) 27
- Саргсян Г.Т., Карапетян В.Е., Джасинян А.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.* Синтез функционально замещенных третичных аминов перегруппировками Стивенса и Соммле 32
- Сагателян Ш.А., Налян М.В., Саакян Л.А.* Дегидратация тригалоидметилкарбинолов хлористым тиоцианом 39
- Котикян Ю.А., Мирзаханян Р.М., Котикян С.Ю., Хачатрян Р.А.* Синтез новых мономеров с α -фторвинильной группировкой 45
- Манукян А.Л., Григорян С.Г., Айрапетян А.Г., Трозян А.А., Овсеян Р.К.* Приготовление PZ и PZT сегнетоэлектрических тонких пленок золь-гель методом и исследование их свойств 50
- Хачатрян В.Э., Гапоян А.С., Мелик-Оганджян Р.Г.* Бромирование 5-аллил-6-гидрокси-2-метил-4-хлор- и 5-аллил-6-анилино-2-метил-4-хлорпиримидинов 56
- Хачатрян В.Э., Израелян С.Г., Гапоян А.С., Мелик-Оганджян Р.Г.* Синтез и некоторые реакции замещенных тиено(2,3-d)пиримидинов 60

Полимерная химия

- Элиазян Г.А., Овакимян Э.В., Алавердян Г.Ш.* Применение поливинилового спирта для реставрации и укрепления документов 65

Химическая технология

- Гюльзаоян А.А., Мирзаханян Р.М.* Оптимальные условия химической переработки гематит-каолининовой руды 70

Памяти ученых

- Гаспарян А.М.* (к 90-летию со дня рождения) 75
- Даниелян В.А.* (к 70-летию со дня рождения) 77

Некролог

- Акопян Л.А.* 79

- Правила для авторов* 81

CONTENTS

Inorganic and Analytic Chemistry

- Manukyan H.G., Martorossyan G.G., Kostanyan K.A.* Application of the method of derivatographic analysis for quality and quantity appraisal of lime activated diatomites 3
- Geokchyan N.O., Eghiazaryan A.A., Micksaelyan J.A., Khachatryan H.G.* Extraction-absorbometric determination of osmium (IV) microquantities using methyl green triphenylmethanic dye 10

Organic Chemistry

- Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Sargsyan M.S.* Some questions of ring-chain tautomerism in the series of hydroxycontaining imines 16
- Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Sargsyan M.S.* Synthesis and some reaction of the 2-hydroxypropylbenzalimine 22
- Aslanyan G.Kh., Mkrtchyan D.A., Panosyan G.A., Badanyan Sh.H.* Interaction of 1,3-alkadienes with acetic acid-acetic anhydride system, initiated by manganese acetate (III) 27
- Sargsyan G.T., Karapetyan W.E., Janinyan A.A., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.* The synthesis of functionally substituted tertiary amines by Stevens and Sommelet rearrangements 32
- Saghatelyan Sh.A., Nalyan M.V., Sahakyan L.A.* Dehydration of trihalomethylcarbinols by thionyl chloride 39
- Kotikyan Yu.A., Mirzakhanyan R.M., Kotikyan S.Yu., Khachatryan R.H.* Synthesis of new monomers with α -fluorovinyl group 45
- Manukyan A.L., Grigoryan S.G., Hayrapetyan A.G., Trozyan A.H., Hovsepyan R.K.* Preparation of PT and PZT ferroelectric thin films by sol-gel method and their properties study 50
- Khachatryan V.E., Gapoyan H.S., Melik-Ohanjanyan R.G.* Bromination of 5-allyl-4-chloro-6-hydroxy-2-methyl- and 5-allyl-6-chloro-2-methylpyrimidines... 56
- Khachatryan V.E., Israelyan S.G., Gapoyan H.S., Melik-Ohanjanyan R.G.* Synthesis and some reactions of substituted thieno(2,3-d)pyrimidines 60

Polymeric Chemistry

- Eliazyan G.A., Hovakimyan E.V., Alaverdyan G.Sh.* Polivinyl alcohol application for restoration and strengthening of documents 65

Chemical Technology

- Cjulzadyan A.A., Mirzakhanyan R.M.* The investigation and mathematical description of the process of chemical treatment of hematite-kaolin ore 70

To the Memory of Scientists

- Gasparyan A.M.** (on the 90th birthday anniversary) 75
- Danielyan V.H.** (on the 70th birthday anniversary) 77

Memorial

- Hakobyan L.A.** 79

- Rules for Authors** 81