

Издается с 1947 г.

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

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

ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ

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

ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՆԻՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՍԻՏՅԱՆ Հ.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., КОСТАНИЯН 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

АВETИСЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН 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., KUROYAN R.H., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

*Редакционная коллегия выражает глубокую благодарность
Сагияну А.С. за финансовую поддержку журнала.*

© Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2002

ЮБИЛЕИ

АКАДЕМИКУ Ш. О. БАДАНЯНУ – 70 ЛЕТ



Исполнилось 70 лет со дня рождения и 47 лет научно-педагогической деятельности видного ученого-химика, директора Института органической химии НАН Республики Армения, научного руководителя лаборатории химии непредельных природных соединений, доктора химических наук, профессора, академика Баданяна Шалико Овакимовича.

Окончив в 1956 г. химический факультет Ереванского государственного университета, Ш.О.Баданян в ИОХ НАН РА прошел путь от старшего лаборанта до заведующего лабораторией и директора института (1988-2002 г.). В 1960 г. Ш.О.Баданян успешно защитил кандидатскую, а в 1971 г. – докторскую диссертации. В 1996 г. был избран академиком НАН Республики Армения.

Ш.О.Баданян – признанный ученый в области органической химии – химии непредельных природных соединений. Его более чем 47-летняя научная и научно-организаторская деятельность была направлена на развитие теоретической и прикладной химической науки, подготовку квалифицированных научных кадров.

Исследования Ш.О.Баданяна относятся к области радикальных и ионных непредельных соединений, фундаментальных вопросов химии сопряженных аллильных и пропаргильных систем. Они привели к открытию феромонов, гормонов, перетроидов и других биорегуляторов. Баданяном открыта реакция аномального замещения винилпропаргильных галогенидов, приводящая к производным бутатриенов. Исследования в области каталитических реакций замещения привели к открытию реакции восстановительной дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов. Найдено, что соли одновалентной меди успешно катализируют обмен галогена в аллильных системах. Им впервые показана возможность алкилирования диенов, енинов и диенов дикарбонильными соединениями в присутствии солей комплексов переходных металлов. Открыты необычные реакции еналеновых фосфонатов с дикарбонильными соединениями, а также спонтанного превращения 2Н-пиранов в фураны. Ценным вкладом в органическую химию является цикл работ Ш.О.Баданяна по изучению хемо-, регио- и стереоселективности реакций присоединения электрофильных реагентов к диенам, енинам, диенам, ен-, иналленам. Важную практическую значимость имеют работы Ш.О.Баданяна в создании эффективных методов синтеза препаратов для защиты растений и

животных от вредителей и болезней, безопасных для человека и окружающей среды.

Шалико Овакимович известен как крупный ученый, обогативший науку фундаментальными трудами в области органической и биоорганической химии. Методы синтеза неопределенных систем, разработанные Ш.О.Баданяном, вошли в отечественные и зарубежные монографии и методические пособия. Им создана школа химиков-органиков, некоторые представители которой в настоящее время ведут научно-исследовательскую и преподавательскую работу за рубежом.

Под руководством Ш.О.Баданяна защищены около 40 кандидатских и 3 докторских диссертаций. Проф. Баданян является автором более чем 450 печатных трудов, из которых 12 обзорных статей и 70 авторских свидетельств, основная часть этих работ опубликована за границей. Он неоднократно представлял армянскую химическую науку на международных симпозиумах и конгрессах, выступал с лекциями в ряде университетов и научных центров Англии, Франции, ФРГ, США, Италии, Польши и т. д.

Плодотворную научную деятельность Ш.О.Баданян совмещает с активной общественной и педагогической работой. Он долгие годы возглавлял Ученый совет ИОХ НАН РА, является заместителем председателя действующего в институте специализированного совета по присуждению ученых степеней, членом редколлегии “Химического журнала Армении”. Он в течение ряда лет вел специальные курсы “Промежуточные частицы в органических реакциях” и “Физическая органическая химия” на химическом факультете Ереванского государственного университета.

Президиум Национальной Академии наук Республики Армения, коллектив Института органической химии НАН РА, химическая общественность нашей страны, редакционная коллегия “Химического журнала Армении” сердечно поздравляют Шалико Овакимовича Баданяна с 70-летием, желают здоровья и долгих лет жизни.

САРКИС АМБАРЦУМОВИЧ ВАРТАНЯН



Академик Саркис Амбарцумович Вартанян являлся одним из основоположников школы химиков-органиков в Армении. Его имя известно химической общественности как в нашей стране, так и за ее пределами. Его исследования в области химии ацетилена, винилацетилена, насыщенных гетероциклических соединений сыграли определяющую роль в работах многих наших химиков.

В июне 1941 г. С.А.Вартанян, будучи студентом последнего курса химического факультета Ереванского государственного университета, ушел на фронт и в рядах Советской Армии дошел до Берлина. За мужество и храбрость, проявленные на фронте, С.А.Вартанян был награжден орденами Отечественной войны I и II степени, Орденом Красной Звезды и медалями. Только в 1946 г. после демобилизации из рядов Советской Армии уже в звании майора С.А.Вартанян сдал выпускные государственные экзамены в Ереванском государственном университете и поступил в аспирантуру Института органической химии АН СССР (в лабораторию академика И.Н.Назарова). В 1949 г., досрочно закончив аспирантуру, С.А.Вартанян защитил кандидатскую диссертацию. В 1951 г. поступил в докторантуру этого же института и, выполнив широкомасштабные исследования в области ряда α - и β -алкоксикетонов, в 1955г. успешно защитил докторскую диссертацию.

Плодотворная научная деятельность С.А.Вартаняна продолжалась в ИОХ АН Арм.ССР. В 1953 г. проф. С.А.Вартанян был назначен заведующим лабораторией химии ацетилена, а затем в 1956 г. – заместителем директора по научной части. Здесь проявились его талант и интуиция ученого. Его научная деятельность развивалась в области химии непредельных соединений, в то время одной из основных направлений исследований в области органической химии. Ему принадлежат глубокие и систематические исследования реакций нуклеофильного и электрофильного присоединения к дивинилацетиленовым системам, разработка методов синтеза многочисленных полифункциональных соединений и открытие новой ацетилен-аллен-кумуленовой перегруппировки. В результате этих исследований замещенные винилацетиленовые карбинолы послужили исходными веществами для синтеза большого спектра ранее не известных насыщенных шестичленных гетероциклических кетонов. Основные исследования С.А.Вартаняна обобщены в фундаментальной монографии “Химия винилацетилена и его производных”, в которой обобщены имеющиеся литературные данные, относящиеся к этому как теоретически, так и практически важному вопросу. Книга явилась первой в химической литературе монографией, посвященной химии винилацетилена.

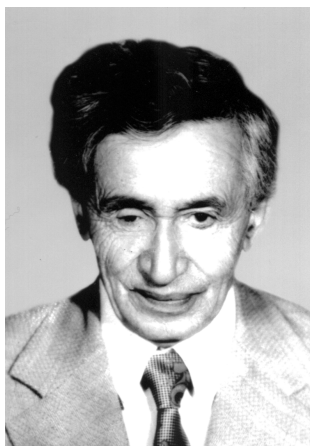
В январе 1968 г. С.А.Вартанян переходит в Институт тонкой органической химии (ИТОХ) им. А.Л.Мнджояна на должность заведующего лабораторией. Основными направлениями исследований С.А.Вартаняна в ИТОХ явились синтез 4- и 4,4-замещенных тетрагидропиранов, тетрагидротиопиранов и пиперидинов, создание конденсированных, неконденсированных и спироциклических производных бигетероциклических производных вышеуказанных гетероциклов. Биологическое тестирование полученных соединений позволило конкретизировать пути целенаправленного синтеза новых высокоэффективных соединений анальгетического, анестетического, антистрессорного, противосудорожного, транквилизирующего, психотропного и антидепрессивного действия. Его исследования выявили связь между строением органических соединений и их биологическим действием, позволили на основе большого фактического материала осуществить целенаправленный синтез новых биологически активных соединений, имеющих большое практическое значение.

С 1970 г. С.А.Вартанян руководил Институтом тонкой органической химии АН Арм.ССР. По его инициативе были организованы новые лаборатории, ставшие известными научными центрами. Он направлял деятельность отделов, вносящих существенный вклад в развитие химической науки и внедрение лекарственных препаратов в медицину.

В 1971 г. С.А.Вартанян был избран членом-корреспондентом, в 1977 г. – действительным членом АН Арм.ССР. В 1973 г. он избирается заместителем академика-секретаря Отделения химических наук, а в 1987 г. – академиком-секретарем Отделения химических и геологических наук, а также членом Президиума АН Арм.ССР. С.А.Вартанян отдал много времени и сил благородному делу подготовки высококвалифицированных химиков. Самобытная химическая школа С.А.Вартаняна получила широкую известность. Под его руководством выполнено множество кандидатских и докторских диссертаций. Он вел и педагогическую работу в Ереванском государственном университете. С.А.Вартанян являлся членом редакционного совета “Армянской советской энциклопедии”, журнала “Химия природных соединений”, “Химико-фармацевтического журнала”. С 1988 г. он являлся главным редактором “Армянского химического журнала”. Академик С.А.Вартанян неоднократно выступал с докладами на международных конференциях. За плодотворную научную деятельность С.А.Вартанян награжден орденом Трудового Красного Знамени, ему было присуждено звание Заслуженного деятеля науки Армянской ССР.

Академик С.А.Вартанян скончался в апреле 1997 года, не дожив до 80-летия несколько месяцев.

МАМИКОН ТИГРАНОВИЧ ДАНГЯН



Доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Арм.ССР Дангян Мамикон Тигранович родился в 1907 г. в деревне Теджрабад (ныне Дзорахбюр) Котайкского района. В 1930 г. окончил среднюю школу им. Мясникяна г. Еревана. Два года преподавал в школе, а затем в 1932 г. поступил на химический факультет Ереванского государственного университета, который окончил в 1936 г. Выпускник, проявивший незаурядные способности, был оставлен в университете и поступил в аспирантуру. Спустя два года он с успехом защитил кандидатскую, а в 1949 г. – докторскую диссертации и получил научную степень доктора химических наук. В 1951 г.

М.Дангяну было присуждено звание профессора. С 1951 по 1979 г.г. он возглавлял кафедру органической химии Ереванского государственного университета.

Начиная с 1951 г. М.Дангян на возглавляемой им кафедре начал исследования по синтезу и изучению химических свойств лактонов. Систематические исследования в этой области в дальнейшем продолжались и расширялись, учитывая также практическую важность отдельных представителей этого класса гетероциклических соединений. Руководимая им кафедра полностью подключилась к выполнению научно-исследовательской работы. Основная научная деятельность кафедры развивалась в направлении изучения синтеза и химических превращений гетероциклических соединений, в частности, разработки новых методов синтеза бутиролактона и его производных, усовершенствования и упрощения существующих методов.

Используя 1,3-дихлорбутен-2, являющийся промышленным отходом производства Ереванского завода им.Кирова (НПО “Наирит”), были разработаны способы получения новых кетобутиролактонов, которые стали исходными для синтеза функционально замещенных бутиролактонов и других гетероциклических соединений. Благодаря этим работам стали доступными бутиролактоны, содержащие во всех положениях лактонного кольца различные заместители, в частности, были синтезированы окси-, галоген-, карбоксил-, ацетил- и другие функционально замещенные лактоны.

В 1965 г. проф. М.Т.Дангяну присуждается почетное звание Заслуженного деятеля науки Арм.ССР.

Неоценимы его заслуги в подготовке химических кадров для Республики. Более трех десятилетий он преподавал базовый курс “Органическая химия”. В течение 15 лет был деканом факультета. Под его непосредственным руководством на кафедре органической химии было защищено 5 докторских и 36 кандидатских диссертаций. Он пользовался любовью и уважением студентов и коллег.

Заслуги проф. М.Т.Дангяна были оценены по достоинству, он был награжден орденами, медалями, грамотами.

Мамикон Тигранович Дангян скончался в Ереване 8 июля 1984 г.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.3:542.954.1+66.084

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА, ЭТАНА И ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ
 $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$, ПОДВЕРГНУТЫХ УЛЬТРАЗВУКОВОМУ
ВОЗДЕЙСТВИЮ

Т. А. ГАРИБЯН, В. Т. МИНАСЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН и А. А. МУРАДЯН

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армении, Ереван

Поступило 14 XI 2001

Кинетическим методом вымораживания радикалов с регистрацией спектров ЭПР при $T=1023\text{ K}$ и $P=13,3$ Па изучена активация CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$, подвергнутых ультразвуковому воздействию (УЗВ) в ходе приготовления катализаторов и без него. Исследования велись со смесями состава $\text{RH}:\text{O}_2:\text{N}_2=6:1:7,5$.

Установлено, что УЗВ значительно повышает генерацию радикалов CH_3 , C_2H_5 в газовую фазу. При этом, как показали исследования по окислению метана, при атмосферном давлении, УЗВ повышает активность изученных катализаторов – растут конверсия метана и селективность по C_2 -углеводородам.

Методами ЭПР, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что УЗВ формирует активные центры поверхности, ответственные за каталитическую активность и стабильную работу изученных катализаторов в процессе окислительной конденсации метана.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 22.

Активная фаза катализатора в зависимости от способа и условий приготовления может меняться в заметных пределах вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности и пористости структуры, а также кристаллохимических изменений, существенно влияющих на ход каталитической реакции. Действие акустических калибаний отличается большим разнообразием [1], Ультразвуковое воздействие – УЗВ на

твердые катализаторы далеко не всегда сводится только к диспергированию, так как в определенных условиях их активность намного выше той, которой следовало бы ожидать после простого измельчения частиц [2,3].

В результате диспергирования возрастает площадь поверхности раздела фаз реагирующих компонентов. Диспергирование может при этом происходить за счет разрушения частиц твердой фазы или вследствие поверхностного трения между жидкой и твердой фазами [4,5]. В [6] УЗВ рассматривается как важный фактор формирования наноразмерной структуры катализатора, отвечающей за высокую активность в процессах превращения углеводородов. Ранее [7-9] нами было установлено, что УЗВ в ходе приготовления катализаторов – 10% Na₂O/ZnO, 5% CuO/SiO₂ и 1% La₂O₃-MgO, приводит к повышению их активности в процессах окислительного превращения CH₄, C₃H₆ и CH₃OH. При использовании полученного с УЗВ катализатора 10% Na₂O/ZnO конверсия метана увеличивается с 14 до 18%, а селективность – с 40 до 54%. На активированном УЗВ 1%La₂O₃-MgO конверсия увеличивается незначительно, но селективность возрастает с 54 до 60%. Соотношение C₂-углеводородов меняется в пользу этилена [9]. Подобный эффект увеличения каталитической активности оксидов марганца и хрома наблюдался и в процессе окисления 1-гидроксифосфонатов [10], так же, как в [11] при окислении этанола на платине и палладии, что объяснено изменением количества и структуры активных центров. Электронно-микроскопический анализ образцов, приготовленных с УЗВ и без него, показал, что УЗВ обеспечивает более однородное распределение компонентов. Оксиды промоторы находящиеся на ZnO или MgO в виде агломератов, диспергируются на поверхности носителя. В [12] установлено, что промотор увеличивает выход радикалов CH₃ и C₂H₅ в газовую фазу. Следовательно, можно было ожидать, что однородное распределение ионов промотора, достигаемое УЗВ, способствует образованию радикалов и препятствует их захвату поверхностью.

Целью настоящего исследования было установить роль УЗВ в формировании активных центров оксидных промотированных систем – Sm₂O₃/MgO и Li₂O/MgO и роль этих центров в активации CH₄, C₂H₆, C₂H₄.

Методика эксперимента

Катализаторы 7%Sm₂O₃/MgO и 7%Li₂O/MgO готовили пропиткой порошка MgO (марки ч.д.а.) рассчитанным количеством водных растворов Sm(NO₃)₃ и Li₂CO₃ соответственно. Затем катализаторы сушили при 393 К и прокаливали на воздухе при 1073 К в течение 8 ч. Для изучения влияния УЗВ, другая порция катализатора была подвергнута УЗВ на стадии смешения компонентов. Для УЗВ использовали ультразвуковой диспергатор «УЗДН-2Т» с частотой генерации 22 кГц, мощность излучения 400 Вт. Оптимальное время облучения 45 мин (подбиралось экспериментально [7]). Дальнейшие стадии обработки катализатора сохранялись без изменений.

Активация C₁–C₂ углеводородов на Li₂O/MgO и Sm₂O₃/MgO изучалась при 1023 К в проточном кварцевом реакторе (l=4 см, d=0,8 см), с реакционной смесью RH:O₂:N₂=6:1:7,5 (42 об.% RH), давление 13,3 Па.

Использовалась методика вымораживания радикалов описанная в [13], позволяющая регистрировать радикалы, выходящие с поверхности катализатора в газовую фазу. После зоны реакции через диафрагму вводили CO₂ для улучшения условий стабилизации радикалов в узле вымораживания. Все исследования проводились в условиях линейного роста накопления радикалов от времени эксперимента – 15 мин. Перед каждым новым экспериментом катализатор обрабатывали в атмосфере O₂ в течение 1 ч при температуре реакции, затем систему вакуумировали и подавали реакционную смесь. Навеска катализатора варьировалась от 0,1 до 0,5 г. Температура реакции 1023 К.

Каталитическую активность полученных с УЗВ и без него Sm₂O₃-MgO и Li₂O-MgO изучали при атмосферном давлении в температурном интервале 923–1073 К. Исследования проводили в U-образном проточном реакторе заполненном кварцевой насадкой и исследуемым катализатором. Реакционная смесь содержала 50% CH₄ в воздухе. Анализ реагентов и продуктов реакции осуществляли на хроматографических колонках Полисорб-1 и Linde-5A [7].

Для оценки состояния поверхности катализаторов использовали растровый электронный микроскоп TESLA, ЭПР-фирмы Varian E-104A и рентгенофазовый анализ на (ДРОН-05).

Идентификация ЭПР спектров алкилпероксидных радикалов делалась на основе величин g-факторов согласно [12], для неорганических радикалов по (14). g-Факторы определяли относительно эталона ДФПГ с точностью (0,005. Сравнение концентраций вымороженных радикалов RO₂ осуществляли методом интегрирования производной асимметричных линий ЭПР спектров.

Результаты и обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что при P=13,3Па, T=1023 К и больших скоростях газового потока, которые обеспечиваются методикой, в отсутствие катализатора превращения C₁–C₂ углеводородов не наблюдается. Радикалы в узле вымораживания не фиксируются.

В таблице приведены данные по образованию радикалов при взаимодействии CH₄, C₂H₆, C₂H₄ с катализаторами Sm₂O₃-MgO и Li₂O- MgO, приготовленными с УЗВ и без него. Как видно из таблицы, при активации метана и этана на катализаторах, обработанных УЗВ, образуется более высокое количество свободных радикалов, которые десорбируют в газовую фазу и вымораживаются на пальце Дюара, помещенном в резонатор спектрометра ЭПР. И, если на катализаторе и в газовой фазе при температуре реакции, за счет смещения равновесия реакции $O_2 + R \rightleftharpoons RO_2$ влево, имеют место радикалы CH₃

и C_2H_5 , то в узле вымораживания при окислении CH_4 накапливаются метилпероксидные радикалы (рис.1, а, $g_{(=2,0338}$, $g_{(=2,0034}$). Спектр вымороженных радикалов при окислении C_2H_6 идентифицируется как спектр суммы этил – и метилпероксидных радикалов (рис.1,б, $g_{(=2,0366}$, $g_{(=2,0034}$) (13,15). При подаче этилена на Sm_2O_3/MgO регистрируются радикалы CH_3OO (на порядок меньше), образование которых можно рассматривать как результат термического превращения C_2H_4 через промежуточные соединения, включая комплекс винильного радикала с поверхностными O^{2-} -ионами [15]. Процесс сопровождается закоксовыванием поверхности, о чем свидетельствуют изменение цвета катализатора и ЭПР исследования твердого образца катализатора – наличие сигнала угля ($g = 2,0036$).

Выход радикалов для образцов, без УЗВ (табл. 1) значительно ниже. При окислении метана на катализаторе Sm_2O_3/MgO концентрация радикалов в газе уменьшается – в 3 раза, а этана – в 1,4 раза.

В процессе ОКМ на Sm_2O_3/MgO с УЗВ и без него, в одинаковых условиях эксперимента ($T=1023$ К, скорость потока – $80 \text{ см}^3/\text{мин}$, соответствующая наибольшей концентрации C_2 -углеводородов на катализаторе без УЗВ, навеска катализатора – $0,1 \text{ г}$) показано, что УЗВ увеличивает селективность C_2 -углеводородов от 53 до 60%, при практически той же конверсии метана – 21-21,5%.

Следует отметить, что если катализатор без УЗВ довольно быстро теряет свою активность (через 20 ч работы, при $W=80 \text{ см}^3/\text{мин}$, $K_{CH_4}=16\%$, $S_{C_2}=50\%$, концентрация $C_2=4,2 \text{ об.}\%$), то катализатор с УЗВ сохраняет ее практически неизменной с течением времени (через 20 ч – $K_{CH_4}=20\%$, $S_{C_2}=60\%$, концентрация $C_2=5,93 \text{ об.}\%$).

Можно думать, что для катализаторов подвергнутых УЗВ, число активных центров, ответственных за глубокое окисление и конденсацию радикалов с образованием C_2 -углеводородов, меняется в пользу последних. В [16] показано, что для оксидов металлов II-III групп высокотемпературная хемосорбция O_2 идет с образованием энергетически выгодного перекисного мостика O_2^{2-} и надперекисных групп O^{2-} . Равномерное распределение промотора с диспергацией по поверхности оксида-носителя (катализатор с УЗВ) увеличивает в условиях проведения реакции ОКМ ($T \geq 1000$ К) скорость диспропорционирования пероксидного аниона O_2^{2-} на дефектах структуры MgO с образованием активных форм кислорода, на которых идет селективное превращение CH_4 . Соответственно, вклад взаимодействия O_2^{2-} и O_2 газовой фазы с образованием ионных пар $O^{2-} \dots O^{2-}$ – центров глубокого окисления, на которых может идти параллельное превращение CH_4 ($CH_4 \rightarrow CO_2$) падает.

Относительное количество радикалов RO₂, образующихся на катализаторах 7% Sm₂O₃/MgO и 7% Li₂O/MgO, подверженных УЗ воздействию и без него, при взаимодействии CH₄, C₂H₆, C₂H₄, при 1023К, W_{const}=80 см³/мин

Катализатор	Состав смеси RH : O ₂ : N ₂ -> 6 : 1 : 7,5	Количество RO ₂ (относител. един.)	
7%Sm ₂ O ₃ /MgO 0,1 г	CH ₄ : O ₂	Без УЗВ	с УЗВ
	C ₂ H ₆ : O ₂	45	130
	C ₂ H ₄ : O ₂	52	74
		7-10	15
7% Li ₂ O/MgO 0,1 г	CH ₄ : O ₂	29	55
	C ₂ H ₆ : O ₂	28	25-30
	C ₂ H ₄ : O ₂	следы	–
0,5 г	CH ₄ : O ₂	63	115
	C ₂ H ₆ : O ₂	26	25

Как видно из таблицы, если для катализатора без УЗВ десорбция радикалов несколько выше, при подаче метана, чем в случае этана (отношение количества вымороженных радикалов равно 0,9, то для катализатора с УЗВ это отношение растет до 1,75. В этом случае, наряду с генерацией этильных радикалов, появляются дополнительные пути их превращения с образованием C₂H₄.

Опыты по ОКМ при атмосферном давлении показали, что растет не только выход C₂-углеводородов, но и отношение C₂H₄/C₂H₆. Этот факт говорит в пользу того, что формирование активных центров на катализаторе с УЗВ идет в направлении активации также и C-H связи в этане, что приводит к эффективному окислительному дегидрированию C₂H₆ в C₂H₄.

Увеличение селективности образования C₂-углеводородов, рост отношения C₂H₄/C₂H₆ и выхода радикалов наблюдаются и при проведении ОКМ на Li₂O/MgO катализаторе. Как видно из таблицы, обработка Li₂O/MgO УЗВ на стадии формирования твердой фазы на 50% увеличивает десорбцию радикалов в газовую фазу (смесь CH₄ + O₂). При переходе от навески 0,1 г к 0,5 г Li₂O/MgO при W_{const}=80 см³/мин с УЗВ количество вымороженных радикалов растет (рис. 1 а,в, соответственно), при этом, меняется и вид спектра. Как видно из рисунка, при сохранении неизменным числа расщеплений, при переходе от а) к в) меняется соотношение интенсивностей линий основных расщеплений компонентов, определяющих спектр. После прекращения подачи реакционной смеси (CH₄+O₂) с поверхности катализатора (навеска 0,5 г, катализатор с УЗВ) в течение (10 мин) продолжают десорбироваться радикалы, спектр которых по виду идентичен приведенному на рис. 1,в. Обработка катализатора в кислороде при 1023К позволяла "очистить" катализатор от продуктов уплотнения, образующихся за счет увеличения времени контакта. Последующая откачка

системы и подача реакционной смеси приводила к воспроизводимости полученных данных (количество радикалов, вид спектра).

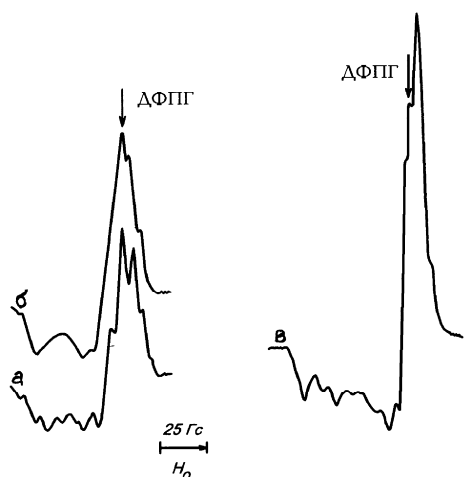


Рис. 1 Спектр ЭПР вымороженных при 77K радикалов RO_2 , полученных при взаимодействии смеси: CH_4+O_2 (а,в) и $C_2H_6+O_2$ (б) с катализатором Li_2O/MgO (а,б – с УЗВ), при 1023K, $W=80 \text{ см}^3/\text{мин}$. Навеска катализатора 0,1г (а,б) и 0,5г(в).

В случае УЗВ активная фаза катализатора Li_2O/MgO преобразуется таким образом, что состав и число активных центров, участвующих в процессе превращения метана меняется. При промотировании MgO литием, ввиду малого размера иона он способен замещать Mg^{2+} ионы на Li^+ с возникновением точечных дефектов – Li^+O^- , участвующих в активации метана [17].

Рентгенофазовое исследование катализатора Li_2O/MgO показало, что рентгенограммы образцов без УЗВ до и после реакции заметных различий не имеют – определяется фаза щелочно-земельного оксида и в следовых количествах фаза, приписываемая пероксиду Li (образец после реакции). В подвергнутых УЗВ образцах (до реакции) проявляется фаза карбоната лития, которая заметно растет после контакта образца катализатора с реакционной смесью – $CH_4 + O_2$. Наряду с этим наблюдается и полоса, относящаяся к фазе пероксида лития (рис. 2).

Обнаружение Li_2CO_3 и Li_2O_2 на образцах с УЗВ говорит в пользу предположения [18] об участии поверхностных соединений Li в формировании активной фазы катализатора. УЗВ в ходе приготовления катализатора Li_2O/MgO , способствуя более равномерному распределению промотора, облегчает в условиях проведения реакции ОКМ миграцию ионов Li^+ к поверхности катализатора с образованием микро-фаз соединений Li . Карбонатная фаза на поверхности катализатора может привести к блокировке части активной поверхности, ограничивая доступ реагирующей смеси к O -центрам поверхности. Одновременно, наличие Li_2O_2 на поверхности предполагает возможность взаимодействия CH_4 и пероксида с образованием CH_3 радикалов [19]. Увеличение времени контакта наряду с зарождением радикалов при активации CH_4 приводит к их гетерогенной рекомбинации и

диспропорционированию с образованием и превращением C_2H_6 . В результате – изменяется вид спектра.

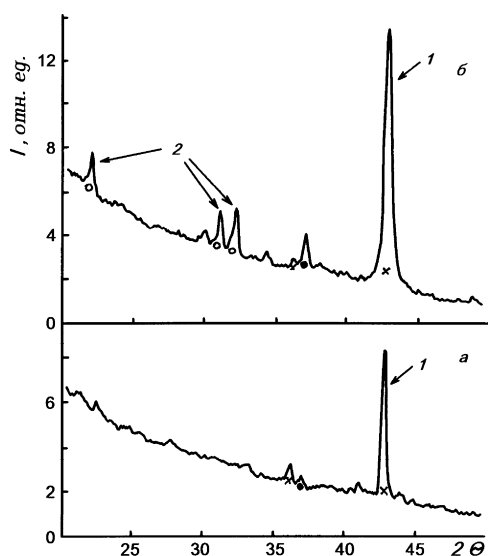


Рис. 2 Дифрактограммы образцов Li_2O/MgO (а – без УЗВ, б – с УЗВ), после обработки реакционной смесью CH_4+O_2 : 1(x) – линии фазы MgO , 2(o) – линии фазы Li_2CO_3 , • – Li_2O_2 .

Для катализатора Sm_2O_3/MgO основная часть катионов промотора вследствие большого ионного радиуса Sm^{3+} ($R_{Sm^{3+}}=0,97\text{\AA}$) будет распределяться по поверхности носителя– MgO . Согласно [20], формирование активного компонента катализатора для системы MgO – нанесенные оксиды редкоземельных элементов, начинается уже при поверхностной концентрации $Me^{3+} \geq 1\%$.

Основываясь на электронных микрофотографиях и микродифракционных картинах, для образцов Sm_2O_3/MgO , приготовленных с УЗВ и без него, можно заключить, что УЗВ приводит к росту дисперсности Sm_2O_3 . Размер частиц последнего ~ 20 нм. Без УЗВ, Sm_2O_3 на MgO обнаруживается в виде агломератов. Микродифракционные картины от всех зерен Sm_2O_3/MgO являлись наложением дифракционных кольцевых картин Sm_2O_3 и MgO .

Таким образом, наблюдаемый выброс радикалов при подаче CH_4 на катализаторы с УЗВ определяется происходящим при этом изменением текстуры поверхности, способной эффективно осуществлять активацию молекулы CH_4 с образованием первичного метильного радикала: $[O]_{адс.} + CH_4 = CH_3^{\bullet} + [OH]_{адс.}$

Равномерное распределение ионов промотора путем УЗВ, как показали настоящие эксперименты, заметно увеличивает генерацию радикалов в газовую фазу. В результате, в общей последовательности стадий окислительного превращения CH_4 происходит увеличение C_2 – углеводородов, образующихся в ходе реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов в газе и на поверхности катализатора [7].

ЭПР исследования твердых образцов – $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ позволили получить представление о структурных дефектах, возникающих как в ходе УЗВ, так и в ходе реакции.

С этой целью, образец катализатора, определенной навески (0,01 г), помещался в ампуле в центр резонатора ЭПР – спектрометра. Образец предварительно вакуумировался при 1023K и затем обрабатывался в токе O_2 , либо $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ смеси в течение 30 мин. Спектры записывались при 300 и 77K.

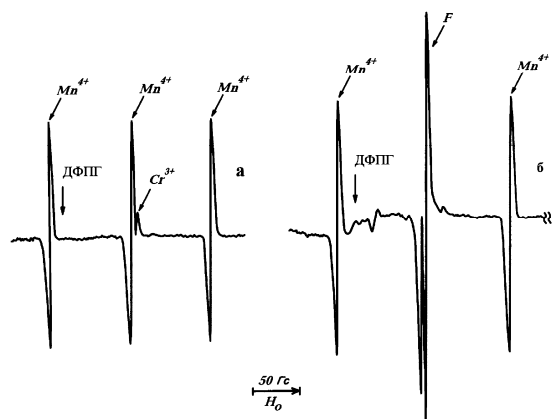


Рис. 3. Спектр ЭПР твердого образца $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ (третья-пятая компоненты примесных ионов Mn): а – без УЗВ, до реакции; б – с УЗВ, после реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, $T=1023\text{K}$. Спектры записаны при $T=300\text{K}$.

Спектр ЭПР исходного MgO (марки “ч.д.а.”), прокаленного при 1023 K, характеризовался набором линий поглощения, где наряду с компонентами от ионов Mn^{2+} , Mn^{4+} (между третьей и четвертой линией) имеется сигнал с $g=1,987$, который может быть отнесен к примесным ионам Cr^{3+} . При введении Li в MgO интенсивность линий ионов Cr^{3+} несколько растет (рис. 3а), при этом, согласно [20] идет переход Mn^{2+} в Mn^{4+} и на спектре мы видим линии Mn^{4+} . В отличие от исходного MgO , обработка промотированного катализатора при высокой температуре O_2 и, особенно смесью $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, меняет наблюдаемую картину. В окислительной атмосфере идет преобразование спектра ЭПР с появлением симметричного пика с $g=1,994$, который может быть отнесен к спектру F-центров [21]. Для образцов Li/MgO , подвергнутых УЗВ (рис. 2,б), нагрев образцов при высокой температуре в атмосфере реакционной смеси, с последующим медленным охлаждением, заметно увеличивает концентрацию F-центров. Появляется серия пиков в области $g = 2,0026$, т. е. введение Li в MgO с одновременным УЗВ заметно увеличивает дефектность структуры оксида – примесные ионы Cr^{3+} участвуют в процессе образования литиевых дефектов и создания активных форм кислорода ($\text{Cr}^{3+} + \text{Li}^+\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{Li}^+\text{O} \cdot$) (реакция электронного переноса) и образуются анионные вакансии, на которых может идти активация окислителя и стабилизация активных форм кислорода.

Таким образом, УЗВ в ходе приготовления оксидных нанесенных катализаторов – $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ повышает эффективность процесса превращения метана в продукты ОКМ. Сопоставление этих результатов с данными полученными ранее при окислении ряда органических соединений

(CH₄, C₂H₆ и CH₃OH) в присутствии Na₂O/ZnO и CuO/SiO₂ [7-9] показывает общий характер влияния УЗВ на интенсификацию каталитических процессов и увеличение стабильности работы промотированных катализаторов.

ՄԵԹԱՆԻ, ԷԹԱՆԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՕԶՍԻԴԱՅԻՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ ՌԱԴԻՈԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ՌԻԼՏՐԱՋԱՑՆԱՅԻՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԵՆԹԱՐԿՎԱԾ Sm₂O₃/MgO ԵՎ Li₂O/MgO

Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդով համակցված ԷՊՈ սպեկտրների գրանցումը ուսումնասիրված է CH₄-ի, C₂H₆-ի և C₂H₄-ի ակտիվացումը T = 1023K և P = 13,3 Pa պայմաններում Sm₂O₃/MgO և Li₂O/MgO կատալիզատորների առկայությամբ ենթարկված ուլտրաձայնային ազդեցության և առանց դրան:

Հետազոտությունները կատարվել են RH:O₂; N₂=6:1:7,5 բաղադրությամբ խառնուրդների հետ:

Հաստատված է, որ ուլտրաձայնը զգալիորեն մեծացնում է CH₃, C₂H₅ ռադիկալների առաջացումը գազային ֆազա: Հստ մեթանի օքսիդացման, մթնոլորտային ճնշման տակ, հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ուլտրաձայնը բարձրացնում է ուսումնասիրվող կատալիզատորների ակտիվությունը մեծանում է մեթանի կոնվերսիան և սելեկտիվությունը C₂-ածխաջրածինների:

ԷՊՈ մեթոդով, էլեկտրոնային միկրոսկոպիայի և ռենտգենաֆազ անալիզներով ցույց է տրված, որ ուլտրաձայնը ձևավորում է մակերևույթի ակտիվ կենտրոններ, որոնք պատասխանատու են մեթանի օքսիդային փոխակերպման պրոցեսում ուսումնասիրվող կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվության և կայուն աշխատանքի համար:

FORMATION OF RADICALS IN THE PROCESS OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE, ETHANE AND ETHYLENE OVER Sm₂O₃/MgO AND Li₂O/MgO CATALYSTS SUBJECTED TO ULTRASONIC TREATMENT

**T. A. GHARIBYAN, V. T. MINASYAN,
R. R. GRIGORYAN and A. A. MURADYAN**

Oxidative methane coupling was investigated on Sm₂O₃/MgO and Li₂O/MgO, subjected to ultrasonic treatment (UST) in the course of the catalysts preparation and without it. By the kinetic radical freezing method at T=1023 K and P=13,3 Pa, mix is RH:O₂:N₂=6:1:7,5, more high quantities of the free radicals in the gase phase in the case of methane and ethane activation over the catalysts with UST had been discovered.

An ultrasonic dispergator UZDN-2T with a tubular nozzle of the universal irradiator was used. The generator frequency was 22 kHz and power was 400W. The electronraster microscope "TESLA", "Varian ESP" spectrometer and X-ray diffraction analysis setup "DRON-05" were used to ascertain the state of the catalysts surface.

It was shown that UST forms active centres of the surfaces responsible for catalytic activity and stable work of investigated catalysts at atmospheric pressure. As conversion of methane and selectivity of C₂-hydrocarbons increased.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bremner D.* // Adv. Sonochem., 1990, v. 1, p. 1.
- [2] *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. Gordon and Breach, Luxemburg, 1995.
- [3] *Маргулис М.А.* Основы звукохимии (Хим. реакции в акустических полях), М., Высшая школа, 1984.
- [4] *Lindley J., Mason T.J., Lorimer J.Ph.* // Ultrasonics, 1987, v. 25, p. 45.
- [5] *Suslick K.S., Casadonte D.J.* // J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 3459.
- [6] *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M.* // Chem.Mater., 1996, v. 8, p. 2172.
- [7] *Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р.* // Кинетика и катализ, 1993, т. 34, 13, с. 742.
- [8] *Garibyan T.A., Muradyan A.A., Grigoryan R.R., Minasyan V.T. et al.* // Catal. Today, 1995, v. 24, p. 249.
- [9] *Garibyan T.A., Muradyan A.A. et al.* // In Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing (Abstract of Reports) Toulouse 1997, p. 45-52.
- [10] *Liao Y., Shabany H., Spilling C.D.* // Tetrahedron Lett., 1998, v. 39, p. 8389.
- [11] *Ли-Вень-Чжоу, Мальцев А.Н., Кобозев Н.И.* // Вестник МГУ, сер. 2, Химия, 1964, т. 1, с. 39.
- [12] *Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б.* // Кинет. и катализ, 1989, т. 30, вып. 4, с. 824.
- [13] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Из-во АрмССР, 1975.
- [14] *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., Мир, 1970.
- [15] *Driscoll D., Lunsford I.H.* // J. Phys. Chem., 1985, v. 89, №21, p. 4415.
- [16] *Логинов А.Ю., Костилов С.В., Круш Н. И др.* // Вестник МГУ, сер. 2, Химия, 1979, т. 20, с. 216.
- [17] *Ito T., Wang I.-X., Lin C.(H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 5062.
- [18] *Roguleva V.G., Nikiphorova M.A., Anshits A.G. et al.* // Catal. Today, 1992, v. 13, p. 219.
- [19] *Otsuka K., Said A.A., Komatsu T.* // Chem.Letters. 1987. V.1. P.77
- [20] *Синев М.Ю., Тюленин Ю.П., Розентуллер Б.В.* // Кинетика и катализ, 1991, т. 32, №4, с. 896.
- [21] *Кейер Н.П., Рубцова Л.Ф., Герасимова Г.Ф.* // Кинетика и катализ, 1971, т. 12, №4, с. 1015.
- [22] *Lin C.-H., Wang I.(X., Lunsford I.H.* // J. Catal., 1988, v. 111, p. 302.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ
ХЛОРОКСИРАНОВ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

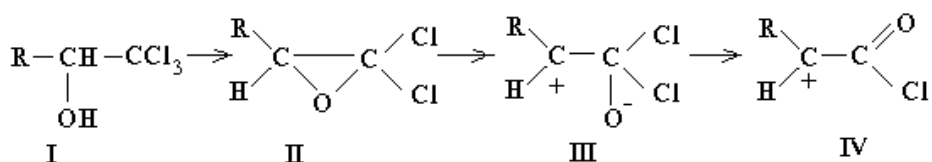
Ереванский государственный университет

Поступило 21 XII 2000

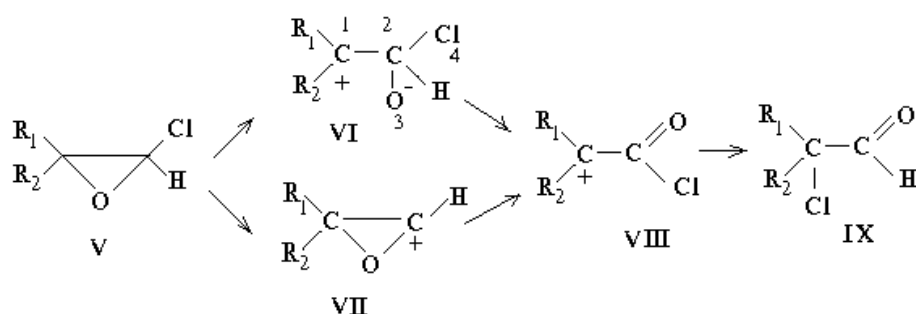
С помощью метода MNDO изучено влияние заместителей на реакционную способность замещенных в α -положении хлороксиранов. Последние с высокой скоростью изомеризуются в α -хлоральдегиды. Некоторые из них вступают также в реакции нуклеофильного замещения. При этом механизмы обеих реакций различны. Скорость изомеризации для большинства известных хлороксиранов значительно превышает скорость реакций нуклеофильного замещения, а результат этих двух конкурирующих реакций зависит от природы заместителей. Изомеризация хлороксиранов идет через начальную стадию раскрытия кольца с образованием соответствующих цвиттер-ионов. На основе констант равновесия для этой стадии выявлена относительная стабильность хлороксиранов, содержащих заместители различной природы. В ряду сходных по структуре молекул, имеющих низкую энергию активации для процесса перехода хлороксиранов в их цвиттер-ионные формы, относительная устойчивость хлороксиранов определяет также их реакционную способность.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Ранее [1] при квантово-химическом исследовании механизма перегруппировки трихлорметилкарбинолов I было показано, что образующиеся в ходе реакции гем-дихлороксираны II последовательно трансформируются в цвиттер-ионы III и затем в карбокатионы IV. Продуктами перегруппировки являются хлорангидриды α -хлоркарбоновых кислот [2]. Гем-дихлороксираны II, за очень редким исключением, экспериментально не обнаруживаются. Однако, если образованная в ходе реакции промежуточная перегруппировочная, т.е. нуклеофильного замещения карбинольная (I) последовательно сходящаяся к продукту, т.е. реакция [2ф 4]я



В отличие от II хлороксираны типа V — относительно стабильные соединения. Однако их устойчивость сильно зависит от природы заместителей в оксирановом кольце. Все известные оксираны V не могут быть перегнаны при атмосферном давлении. При определенной температуре они подвергаются изомеризации в α-хлоральдегиды IX. Перегруппировка часто сильно экзотермична и имеет высокую скорость. Однако некоторые из оксиранов V могут перегоняться под вакуумом. Другие настолько нестабильны, что изомеризуются в IX уже в процессе получения или очистки, а их существование в растворах может быть выявлено лишь спектральными методами или исходя из результатов перегруппировки [5,6].



я

а: R₁ = H, R₂ = CH₃; б: R₁ = H, R₂ = C₂H₅; в: R₁ = H, R₂ = C₆H₅; г: R₁ = R₂ = CH₃; д: R₁ = R₂ = C₂H₅; е: R₁ = CH₃, R₂ = C₂H₅; ж: R₁ = CH₃, R₂ = C₆H₅.

Термическая изомеризация соединений V всегда приводит к образованию IX и в принципе может происходить двумя путями: раскрытием оксиранового кольца с образованием цвиттер-ионов VI или отрывом иона хлора, приводящим к циклическим карбокатионам VII с последующим раскрытием этого кольца. Очевидно, что оба пути должны приводить к образованию карбениевых ионов VIII — предшественников конечных продуктов изомеризации.

Первый путь оказался энергетически предпочтительнее, т.к. разность энтальпий (H₁ для обратимой стадии перехода V в VI существенно меньше разности энтальпий (H₂ для стадии перехода V в VII (табл. 1). Следовательно, энергия активации для первого эндотермического процесса должна быть значительно меньше, чем для второго. Так как большинство известных хлороксиранов V подвергаются перегруппировке при комнатной температуре, а

некоторые из них изомеризуются даже на холоду, то эти опытные данные также свидетельствуют о низкоэнергетическом барьере реакции.

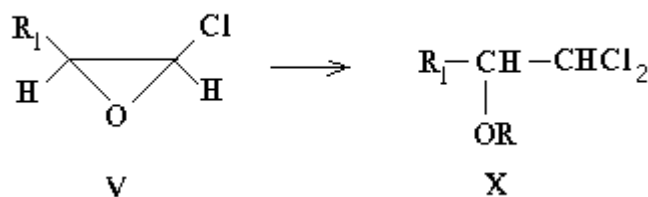
Таблица 1

Теплоты образования (кДж/моль) структур V – VII и IX,
разности энтальпий ΔH_1 и ΔH_2 (кДж/моль), относительные константы
равновесия K_0/K_1

Символ	V	VI	VII	IX	ΔH_1	ΔH_2	$\hat{E}_n / \hat{E}_1$
á	-152,0	92,9	841,5	-240,2	244,9	612,7	1
à	-130,6	113,9	868,9	-222,8	244,5	640,1	1,22
ã	-144,4	88,2	833,9	-224,7	232,6	605,1	$1,52 \cdot 10^2$
ä	-159,5	72,6	812,6	-234,3	232,1	583,8	$1,85 \cdot 10^2$
ä	-171,1	60,3	792,6	-233,5	231,4	563,8	$2,51 \cdot 10^2$
æ	-6,0	211,6	777,1	-63,0	217,6	548,3	$6,70 \cdot 10^4$
â	+7,6	223,9	808,0	-81,7	216,3	579,2	$12,1 \cdot 10^5$

Вместе с тем некоторые моноалкилзамещенные хлороксираны V в реакциях нуклеофильного замещения, например, с ацетилхлоридом, раскрывают кольцо по связи C(2)–O(3) с образованием дихлоридов X [5].

Механизмы перегруппировки и нуклеофильного замещения хлороксиранов



V различны, а выбор между этими конкурирующими реакциями зависит от природы заместителей в оксирановом кольце. Если скорость перегруппировки достаточно высока, то реакция нуклеофильного замещения не успевает реализоваться. Очевидно, что химическое поведение соединений V обусловлено их устойчивостью к реакциям изомеризации.

С целью определения относительной стабильности молекул V а-ж, а также выявления степени их реакционной способности методом MNDO [7] проведены квантово-химические расчеты структур V а-ж – VII а-ж и конечных продуктов перегруппировки IX а-ж.

В цвиттер-ионных формах VI а-ж длины связей C(2)–O(3) сильно укорочены, а связи C(1)–C(2) и C(2)–Cl(4) сильно удлинены относительно этих же связей в оксиранах V а-ж (табл. 2). Эти данные показывают, что наряду с обратимым процессом перехода V в VI цвиттер-ионы VI могут переходить в

карбениевые ионы VIII. Легкость образования VIII зависит от концентрации VI, которая определяется положением равновесия между структурами V и VI.

Таблица 2

Длины связей (нм) в структурах Va-ж и VI а-ж

Символ	V			VI		
	C(1)-C(2)	C(2)-O(3)	C(2)-Cl(4)	C(1)-C(2)	C(2)-O(3)	C(2)-Cl(4)
а	0,1523	0,1402	0,1781	0,1548	0,1247	0,1980
б	0,1523	0,1401	0,1780	0,1549	0,1245	0,1975
в	0,1528	0,1399	0,1787	0,1577	0,1230	0,2002
г	0,1530	0,1397	0,1780	0,1553	0,1241	0,1976
д	0,1532	0,1398	0,1783	0,1255	0,1235	0,1982
е	0,1530	0,1397	0,1781	0,1553	0,1240	0,1977
ж	0,1527	0,1398	0,1786	0,1586	0,1234	0,2001

Константа равновесия (K) для стадии перехода V в VI определяется изменениями свободной энергии (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) процесса при условии, что из одного моля оксирана V образуется один моль цвиттер-иона VI. Связь между ними выражается следующим уравнением:

$$-RT\ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Константа равновесия представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций и указывает на степень превращения данного оксирана V в соответствующий цвиттер-ион VI. Очевидно, что величина K показывает относительную стабильность хлороксиранов V а-ж. Чем больше эта величина, тем более благоприятен процесс раскрытия оксиранового кольца и тем менее стабилен оксиран.

Теоретическая оценка изменения энтропии при переходе V в VI является весьма труднодостижимой задачей. Однако в случае сходных процессов можно полагать, что энтропийные члены этой стадии могут быть достаточно постоянны, т. к. заместители R₁ и R₂ не принимают непосредственного участия в процессе раскрытия оксиранового кольца. При этом влияние сольватации на два аналогичных процесса не должно приводить к заметному изменению величины ΔG , поскольку изменения в S компенсируются изменениями в ΔH [8].

Отношение констант равновесия K_n/K_1 (n = 2-7) в ряду сходных процессов для оксиранов V а-ж может установить характер изменения величин K_n по отношению к наиболее стабильному хлороксирану V. Если считать, что $\Delta S_1 \approx \Delta S_2$, отношение K_n / K_1 будет иметь следующий вид:

$$-RT \ln(K_n/K_1) = \Delta G_n - \Delta G_1 = \Delta H_n - \Delta H_1;$$

$$K_n/K_1 = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_n)/RT}$$

Это отношение показывает, что наиболее стабильными хлороксиранами являются молекулы Vа и Vб, а наименее устойчивыми - оксираны с фенильными группами Vв и Vж (табл. 1).

Действительно, соединения с фенильными группами Vв и Vж изомеризуются уже в условиях их получения и настолько легко, что их выделение из смеси становится невозможным [6]. Результаты расчетов, согласно которым, наиболее устойчивыми соединениями в ряду V а-ж являются молекулы Vа и Vб, подтверждаются данными эксперимента. С другой стороны, хлороксираны с двумя алкильными группами, такие, как Vг и Vд, подвергаются изомеризации на холоду и не сохраняются в течение нескольких дней даже при -15°C [5,6].

Реакционная способность соединения измеряется величиной энергии активации, необходимой для образования данного активированного комплекса. Активированный комплекс для стадии перехода V в VI лучше всего может моделироваться структурой цвиттер-иона VI. Энергия активации для такого эндотермического процесса не может быть меньше разности энтальпий ΔH_1 между структурами V и VI. Исходя из геометрии цвиттер-ионов VI а-ж (табл.2), которые в расчетном отношении являются интермедиатами, но с геометрическими характеристиками активированного комплекса, можно считать, что эти интермедиаты практически совпадают по энергиям с переходными состояниями для стадии превращения V в цвиттер-ионы VI.

Скорость образования цвиттер-ионов VI а-ж и относительные константы равновесия K_n/K_1 могут служить мерой реакционной способности хлороксиранов V а-ж. Чем меньше значение ΔH_1 , близкое по величине к энергии активации данного процесса, и чем больше отношение констант равновесия K_n/K_1 , тем больше скорость перегруппировки и тем более благоприятен процесс раскрытия оксиранового кольца (табл. 1). Следовательно, значения K_n/K_1 и ΔH_1 показывают относительные стабильность и реакционную способность хлороксиранов V а-ж.

Исходя из результатов расчетов можно сделать вывод о дестабилизирующем влиянии фенильных заместителей на структуру хлороксиранов V. Наличие двух алкильных групп в молекулах V также приводит к резкому понижению устойчивости к изомеризации относительно моноалкилзамещенных хлороксиранов V.

Хотя в общем случае связь между реакционной способностью и стабильностью соединений неоднозначна, в ряду однотипных молекул, имеющих низкую энергию активации для стадии перехода V в VI, относительная устойчивость хлороксиранов V а-ж обуславливает также их реакционную способность.

**ՔԼՈՐՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ
ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

MNDO մեթոդի օգնությամբ ուսումնասիրվել է տեղակալիչների ազդեցությունը α -տեղակալված քլորօքսիրանների վրա: Վերջիններս մեծ արագությամբ իզոմերավում են α -քլորալդեհիդների, իսկ նրանցից մի քանիսը մտնում են նաև նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների մեջ: Ընդ որում այդ երկու ռեակցիաների մեխանիզմները տարբեր են: Քլորօքսիրանների իզոմերիզացումը սկզբնական փուլում ընթանում է օդակի բացմամբ՝ համապատասխան ցվիտտեր-իոնների առաջացումով: Այդ փուլի հավասարակշռության հաստատունների հիման վրա հայտնաբերված է քլորօքսիրանների հարաբերական կայունությունը: Նշված փուլի համար ակտիվացման ցածր էներգիա ունեցող մոլեկուլների շարքում քլորօքսիրանների հարաբերական կայունությունը որոշում է նաև նրանց ռեակցիոնունակությունը:

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF SUBSTITUENTS INFLUENCE
ON THE REACTIVITY OF CHLOROOXIRANES**

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

The influence of substituents on the reactivity of chlorooxiranes being substituted in α -position has been studied using MNDO-method. The latter undergo isomerization with high rates to α -chloroaldehydes. Some of these chlorooxiranes enter in the reactions of nucleophilic substitution. It appears that the mechanisms of these reactions are different. The isomerization rate essentially exceeds the reaction rate of the nucleophilic substitution of the majority of known chlorooxiranes and the outcome of both these concurrent reactions depends on the nature of the substituents in the oxiranic ring. The isomerization goes through initial stage of opening of the ring with formation of zwitterions. A relative stability of the chlorooxiranes containing different kind of substituents has been revealed on the base of the equilibrium constants for the mentioned stage. The relative stability of chlorooxiranes determines also their reactivity in the series of molecules similar by structure which have low activation energy for process of transformation of chlorooxiranes to the corresponding zwitter-ionic forms.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мхитарян А.В., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 36.
- [2] *Reeve W., McKee R.J., Brown R., Lakshmanan S., McKee G.A.* // Canad. J. Chem., 1980, v. 58, №5, p. 485.
- [3] *Reeve W., Barron E.R.* // J. Org. Chem., 1975, v. 40, №13, p. 1917.
- [4] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №11, с. 685.
- [5] *Kirrmann A., Duhamel P., Nouri-Bimorghi* // Ann., 1966, bd. 691, s. 33.
- [6] *Kirrmann A., Nouri-Bimorghi* // Bull. Soc. Chim. F., 1968, №8, p. 3213.
- [7] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, №15, p. 4899.
- [8] Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., Мир, 1977, с. 172.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
И ВЕЛИЧИНЫ ЕЕ ЗАСЕЛЕННОСТИ ПЕРОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ

А. М. АРУСТАМЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 IX 2001

Изучено влияние гетерогенных факторов-природы обработки и величины поверхности реактора на закономерности инициированного пероксидными радикалами низкотемпературного воспламенения газовых смесей ацетальдегида с кислородом в соотношении 1:0,75 при общем давлении ($P_{\text{общ.}}$), равном 100 *Torr* при комнатной температуре. Радикалы генерировались при распаде предварительно адсорбированной $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ на поверхности (S) таблеток аэросила A_{175} различных величин, модифицированных солью-KCl ($\text{A}_{175}+2\%\text{KCl}$) и борной кислотой ($\text{A}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$), помещенной на дно вертикально установленного кварцевого реакционного сосуда.

Показано, что наименьшая температура воспламенения ($T_{\text{в}}$)_{мин.} в сильной мере зависит от природы обработки и величины поверхности. Установлено, что с ростом величины поверхности температура воспламенения ($T_{\text{в}}$) резко понижается.

Показано, что резкое понижение $T_{\text{в}}$ и ее наименьшее значение ($T_{\text{в}}$)_{мин.} имеет место при некотором оптимальном значении заселенности ($\rho_{\text{оптим.}}$) поверхности таблетки ($\text{A}_{175}+2\%\text{KCl}$) молекулами $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Для конкретной величины поверхности при значениях заселенности большей или меньшей оптимального, воспламенение наблюдается при более высоких температурах, по сравнению с ($T_{\text{в}}$)_{мин.}.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 16.

В предыдущих наших исследованиях [1-10], посвященных изучению воспламенения смесей алифатических альдегидов (C_2 и C_3) с кислородом в присутствии пероксикислот ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$), установлено, что гомогенный радикальный распад последних не является причиной

низкотемпературного воспламенения горючих смесей. Показано, что причины возникновения явления, обнаруженного впервые Н.М.Эмануэлем с сотрудниками [11-14] в системе $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$, связаны с гетерогенными факторами. Кинетическим методом вымораживания радикалов [15,16] показано, что самовоспламенение горючих смесей при низкой температуре, инициируется радикалами [3], образующимися при гетерогенном радикальном распаде не только пероксикислот, но и других органических пероксидных соединений $\{(\text{CH}_3)_3\text{COOH}, [(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2\}$, предварительно адсорбированных на стенках реакционного сосуда. Оказалось, что величина понижения температуры воспламенения (T_v) коррелирует с количеством радикалов, генерируемых поверхностью, и что в ряде случаев горючие смеси воспламеняются уже при комнатной температуре.

Целью настоящего исследования является подробное изучение влияния гетерогенных факторов и их роли в механизме возникновения воспламенения альдегидов при низкой температуре на примере вводимых в реакционный сосуд таблеток из аэросила A_{175} , поверхности которых модифицировались KCl ($A_{175} + 2\%\text{KCl}$) и борной кислотой ($A_{175} + 2\%\text{H}_3\text{BO}_3$). Изучены закономерности понижения температуры воспламенения (T_v) смесей ацетальдегида с кислородом в зависимости от количества (N) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, предварительно адсорбированных на поверхности аэросила различных величин, модифицированных солью (KCl) и H_3BO_3 .

Методика эксперимента

Методика приготовления таблеток и проведения экспериментов подробно описана в работах [1,2,7,8]. Реактором служила кварцевая трубка ($l = 22 \text{ см}$; $d = 3 \text{ см}$), на дне которой помещались кусочки таблеток (не перекрывающих друг друга) с различными величинами поверхности (S), на которых и осуществлялась генерация радикалов- RO_2 , инициирующих низкотемпературное воспламенение смесей ацетальдегида с кислородом (соотношение 1:0,75; $P_{\text{общ.}} = 100 \text{ Торр}$ при комнатной температуре). По-прежнему хемилюминесценция при воспламенении регистрировалась с помощью гибкого световода, помещенного в верхней части реактора, а температура – хромель-алюмелевой термопарой, плотно приложенной к наружной стенке кончика реактора. Световод и термопара были состыкованы со шлейфовым осциллографом Н-117. Таким образом, велась одновременная регистрация интенсивности хемилюминесценции при воспламенении и температуры в ходе быстрого нагрева стенки кончика реактора при его погружении на высоту 1,5 см в масляную баню с конечной температурой, равной 573 К. Температура, при которой регистрировалась хемилюминесценция на осциллограмме, принималась за температуру воспламенения (T_v).

Предварительные измерения величины поверхности показали, что обработка аэросила A_{175} 2% водными и водно-спиртовыми растворами KCl и

H_3BO_3 приводит к уменьшению ее поверхности от характеристического значения, равного, 175 м^2 для 1 г навески A_{175} , к значениям 95 и 104 м^2 , соответственно. Они практически оказались одинаковыми (с точностью в 10%). Изменение величины поверхности осуществлялось изменением массы (навески) отломленного кусочка от приготовленной таблетки ($\text{A}_{175}+2\%\text{KCl}$ или $\text{A}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$). Принимается, что $m_1 : m_2 : m_i$, как $S_1 : S_2 : S_i$.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что характеристическая температура воспламенения $(T_b)_0$ смеси ацетальдегида с кислородом, не содержащей $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, равна $530 \pm 5 \text{ К}$. Понижение T_b от $(T_b)_0$ до наименьшего ее значения $(T_b)_{\text{мин}}$ наблюдалось только в присутствии пероксиуксусной кислоты, предварительно адсорбированной на поверхности исследованных образцов таблеток.

Величина понижения T_b (ΔT_b) и закономерности изменения интенсивности хемилюминесценции (I), зарегистрированные при воспламенении, оказались зависящими от адсорбированного количества $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (N), природы обработки, степени модифицирования и величины поверхности (S) таблетки.

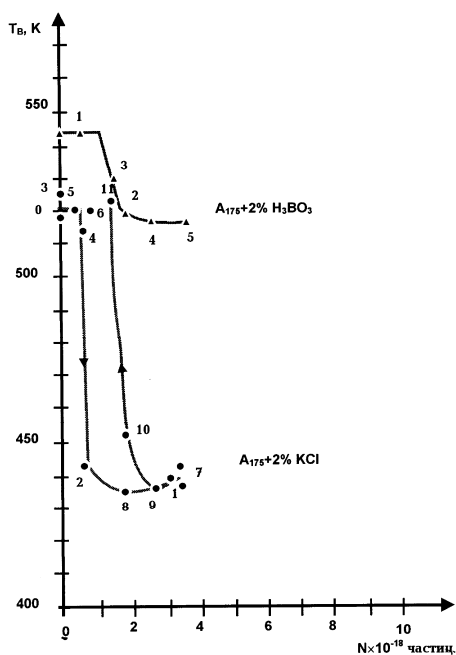


Рис. 1. Закономерности изменения T_b в зависимости от N и природы вещества, нанесенного на аэросил; (масса навесок равна $0,0013 \text{ г}$; цифрами указана очередность проведения экспериментов).

На рис. 1 и 2 на примере таблеток с наименьшими S (массы навесок $m_1=0,0013 \text{ г}$; $m_2=2m_1=0,002645 \text{ г}$) представлены закономерности изменения T_b в зависимости как от природы обработки поверхности аэросила, так и от абсолютных количеств адсорбированной пероксиуксусной кислоты (N). Цифрами указана очередность проведения экспериментов. На рис. 2 для

сравнения представлены закономерности изменения T_b от N , установленные для примерно такой же массы навески аэросила A_{175} ($m_{A_{175}}=0,0021$ г).

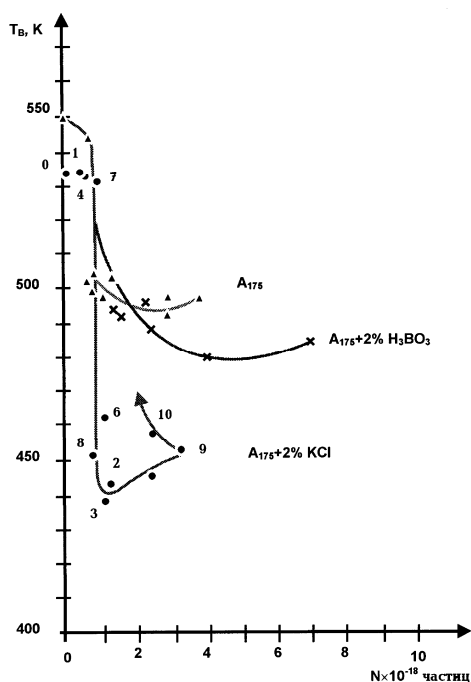


Рис. 2. Закономерности изменения T_b в зависимости от N и природы вещества, нанесенного на аэросил; (масса навесок равна 0,002645 г; для чистого аэросила масса навески равна 0,0021 г).

Из рисунка видно, что, во-первых, введение в реакционный сосуд немодифицированного A_{175} с массой навески m_2 повышает характеристическую температуру воспламенения исходной горючей смеси ацетальдегида с кислородом, не содержащей CH_3CO_3H , от 530 К до 548 К, что можно связать с увеличением скорости гибели радикалов на введенной, сильно развитой, поверхности. Во-вторых, экспериментально установленные закономерности изменения T_b от N сильно зависят от природы вещества, нанесенного на аэросил. Причем понижение T_b на модифицированных поверхностях велико по сравнению с A_{175} . В-третьих, явно видно, что в случае $A_{175}+2\%H_3BO_3$ кривая T_b от N идет более полого, чем для поверхностей A_{175} и $A_{175}+2\%KCl$. Примерно одинаковое количество N ($1 \cdot 10^{18}$ частиц CH_3CO_3H) понижает T_b в случае $A_{175}+2\%KCl$ больше, по сравнению с A_{175} при этом слабо сказываясь для случая $A_{175}+2\%H_3BO_3$.

Из сравнения хода кривых рисунка 2, полученных для поверхностей A_{175} и $A_{175}+2\%H_3BO_3$, видно, что обработка поверхности A_{175} борной кислотой понижает значение $(T_b)_{мин.}$ от 497 до 480 К при $N = 4 \cdot 10^{18}$ част, что можно объяснить малой скоростью гибели ведущих радикалов как на H_3BO_3 , так и меньшей, модифицированной борной кислотой, поверхностью аэросила ($S_{m2}=0,275$ м²) по сравнению с чистым A_{175} ($S_{m2} = 0,368$ м²) правда при меньшей относительной скорости гетерогенного радикального распада CH_3CO_3H на поверхности H_3BO_3 .

Увеличение поверхности S , приводит для случая $A_{175}+2\%H_3BO_3$ к более резкому и значительному понижению T_v , но уже при больших N и появлению некой области низкотемпературного воспламенения, где практически постоянным сохраняется значение $(T_v)_{мин.}$. В случае модифицированной солью KCl поверхности аэросила ($A_{175}+2\%KCl$) увеличение S приводит к сокращению области низкотемпературного воспламенения { где $(T_v)_{мин.} = const$ } и появлению ветви роста T_v после $(T_v)_{мин.}$ при больших N , а также к расширению обнаруженной и в этом случае, петли гистерезиса на кривых зависимостей T_v от N при изменении N в прямом и обратном направлениях. Видно также, что явление гистерезиса по-прежнему отсутствует как на модифицированной борной кислотой поверхности аэросила ($A_{175}+2\%H_3BO_3$), так и на чистом A_{175} .

Не приводя экспериментально установленные закономерности резкого понижения T_v от N , полученные еще для двух поверхностей $A_{175}+2\%KCl$ $S_3=0,36$ m^2 ($m_3=0,0038$ г) и $S_4=0,48$ m^2 ($m_4=0,005$ г) отметим, что увеличение S от S_2 до S_3 практически не влияет на значение $(T_v)_{мин.}$, равное 440 К. При дальнейшем увеличении S от S_3 до S_4 значение $(T_v)_{мин.}$ несколько повышется от 440 до 455 К, а воспламенение реализуется при больших N .

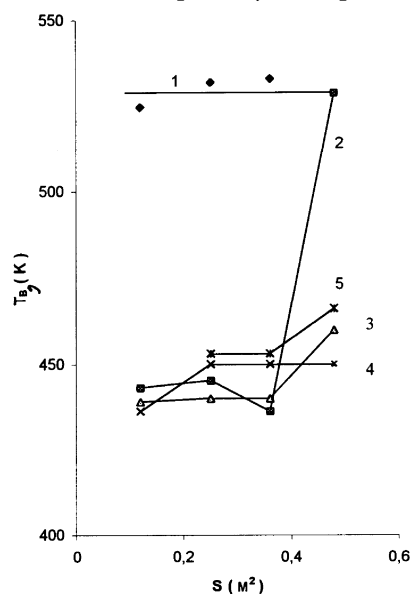


Рис. 3. Зависимость T_v от S при различных ρ ($част./m^2$) для случая поверхности $A_{175}+2\%KCl$: 1 – $\rho_1 = 2,5 \cdot 10^{18}$; 2 – $\rho_2 = 4,2 \cdot 10^{18}$; 3 – $\rho_3 = 8,3 \cdot 10^{18}$; 4 – $\rho_4 = 1,2 \cdot 10^{19}$; 5 – $\rho_5 = 2,0 \cdot 10^{19}$.

В таблице представлены значения T_v для различных S_i ($A_{175}+2\%KCl$) в зависимости от величины заселенности (ρ_i) поверхности таблетки молекулами CH_3CO_2H , рассчитанной по формуле $(\rho_i) = N_j / S_i$, где N_j – количество молекул CH_3CO_2H ($j=1-5$), адсорбированных на изученных поверхностях S_i ($i=1-4$).

Для наглядности данные таблицы представлены на рис. 3 в виде зависимостей T_v от S при постоянных значениях заселенностей в возрастающей последовательности.

Из кр. 1 рис. 3 видно, что адсорбция небольших количеств CH_3CO_2H на изученных поверхностях S_i , обеспечивающих заселенность порядка $2,5 \cdot 10^{18}$

$\text{част}/\text{м}^2$, не достаточна для понижения T_b смеси ацетальдегида с кислородом по сравнению с $(T_b)_0$.

Повышение (от ρ_1 до ρ_2 равное $4,2 \cdot 10^{18} \text{ част}/\text{м}^2$, приводит к зависимости T_b от S , представленной кр. 2 рис. 3. Видно, что ρ_2 приводит к резкому понижению T_b на поверхностях S_1 - S_3 , при этом слабо сказывается на большей величине поверхности S_4 . Практически одинаковые значения T_b на поверхностях S_1 и S_2 и несколько большее (на 10°) понижение T_b на S_3 позволяют заключить, что при ρ_2 оптимальным значением величины поверхности является S_3 .

Таблица

Значения T_b в зависимости от i ($\text{част}/\text{м}^2$) для различных S_i ($A_{175}+2\%KCl$)

ρ_i ($\text{част}/\text{м}^2$)	T_b (K) на $S_1=0,12$ (м^2)	T_b (K) на $S_2=0,25$ (м^2)	T_b (K) на $S_3=0,36$ (м^2)	T_b (K) на $S_4=0,48$ (м^2)
$\rho_1 = 2,5 \cdot 10^{18}$	525	532	533	529
$\rho_2 = 4,2 \cdot 10^{18}$	443	445	436	529
$\rho_3 = 8,3 \cdot 10^{18}$	439	440	440	460
$\rho_4 = 1,2 \cdot 10^{19}$	436	450	450	450
$\rho_5 = 2,0 \cdot 10^{19}$		453	453	466

Дальнейшее увеличение ρ от ρ_2 до ρ_3 дает одинаковое наименьшее значение T_b (440 K) на поверхностях S_1 - S_3 и резкое понижение T_b по сравнению с $(T_b)_0$ на поверхности S_4 (кр. 3). Наименьшее значение T_b т.е. $(T_b)_{\text{мин}}$, равное, 450 K на S_4 реализуется при значении (ρ_4), которое в свою очередь повышает T_b по сравнению с $(T_b)_{\text{мин}}$ на поверхностях S_2 и S_3 .

Из рассмотрения хода кр. 5 следует, что дальнейший рост ρ до ρ_5 приводит к повышению значения $(T_b)_{\text{мин}}$ на поверхностях S_2 - S_4 .

Следует подчеркнуть, что большие заселенности на меньшей поверхности S_1 быстрее приводят к необратимым изменениям ее состояния, к образованию на поверхности желтого налета и сажи.

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить, что, как и в случае чистой поверхности аэросила [7], для конкретной величины модифицированной солью KCl поверхности A_{175} существует собственное характерное оптимальное значение N ($N_{\text{оптим.}}$) или, что то же самое, величины заселенности ρ ($\rho_{\text{оптим.}}$), при котором имеет место резкое понижение температуры воспламенения до наименьшего его значения $(T_b)_{\text{мин}}$. При значениях N или (ρ), больших или меньших оптимального, воспламенение горючих смесей наблюдается более при высоких температурах, по сравнению с $(T_b)_{\text{мин}}$. Сильное превышение указанных параметров на меньших S ($A_{175}+2\%KCl$), быстрее приводит к необратимым изменениям состояния поверхности и исчезновению явления низкотемпературного воспламенения горючих смесей ацетальдегида с кислородом.

**ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԲՆՈՒՑԹԻ ԵՎ ՆՐԱ ԳԵՐՔԱՑԱԽԱԹՎՈՎ
ՀԱԳԵՑՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻՆ-
ԹՎԱԾԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՑԱԾԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ՎՐԱ**

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է հետերոգեն գործոնների՝ մշակման բնույթի և մակերեսի մեծության ազդեցությունը ագետալդեհիդ-թթվածին ($1:0,75$; $P_{\text{ընդ.}} = 100$ տորր սենյակային ջերմաստիճանում) գազային խառնուրդների պերօքսիդային ռադիկալներով հարուցված ցածր ջերմաստիճանային բոցավառման օրինաչափությունների վրա: Ռադիկալները ստացվել են գերքացախաթթվի ռադիկալային քայքայման պրոցեսում, որը նախապես ադսորբված է եղել ուղղահայաց կվարցե ռեակցիոն անոթի հատակին տեղադրված աերոսիլի A_{175} կալիումի քլորիդի աղով ($A_{175}+2\%KCl$) և բորաթթվով ($A_{175}+2\%H_3BO_3$) մոդիֆիկացված հաբերի տարբեր մեծություն ունեցող մակերեսների վրա:

Ցույց է տրված, որ բոցավառման ջերմաստիճանի ցածրագույն արժեքը $(T_p)_{\text{min}}$ խիստ կախված է մակերեսի մշակման բնույթից և նրա մեծությունից: Մակերեսի մեծացումը բերում է բոցավառման ջերմաստիճանի կտրուկ անկմանը:

Ցույց է տրված, որ բոցավառման ջերմաստիճանի ցածրագույն արժեքը դիտվում է $A_{175}+2\%KCl$ հաբի մակերեսի CH_3CO_3H -ի մոլեկուլներով հագեցվածության որոշակի օպտիմալ արժեքի դեպքում: Մակերեսի որոշակի մեծության համար հագեցվածության օպտիմալ քանակից տարբերվող արժեքների դեպքում խառնուրդի բոցավառումը դիտվում է ավելի բարձր ջերմաստիճաններում $(T_p)_{\text{min}}$ -ի համեմատությամբ:

**THE INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT CHARACTER AND ITS
POPULATION EXTENT BY PERACETIC ACID ON A LOW-TEMPERATURE
IGNITION FOR ACETALDEHYDE-OXYGEN MIXTURES**

A. M. ARUSTAMYAN

The heterogeneous factors – the character of the treatment and surface area effect on low-temperature ignition acetaldehyde-oxygen ($1:0,75$; a total pressure of 100 Torr at room temperature) mixtures, initiated by peroxy radicals has been studied. Radicals were generated by decomposing peracetic acid, previously adsorbed at a temperature of 248 K on the surface of an Aerosil A_{175} pellet, pretreatment with salt-KCl ($A_{175}+2\%KCl$) and boric acid ($A_{175}+2\%H_3BO_3$), placed on the bottom of a vertically installed silica reaction vessels.

It has been shown that the minimum ignition temperature $(T_{ig})_{\text{min}}$ is strongly dependet on the caracter of the treatment of the surface A_{175} and pellets surface area.

It has been established that the ignition temperature (T_{ig}) was sharply decreased with an increase of the surface area and its minimum value $(T_{ig})_{\text{min}}$ takes place at the optimal value of the surface population $(\rho)_{\text{optim.}}$ of CH_3CO_3H molecules at which the optimal concentration of RO_2 radicals is realized.

It has been shown for the definite surface area ($A_{175}+2\%KCl$) at ρ either greater or less than the $(\rho)_{\text{optim}}$, the ignition was observed at higher temperature than the $(T_{\text{ig}})_{\text{min}}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арустамян А.М., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
- [2] *Dorunts A.G., Arustamyan A.M., Nalbandyan A.B.* // Comb. and Flame, 1987, v. 69, №3, p. 251.
- [3] *Дорунц А.Г., Баберцян Л.П., Арустамян А.М., Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1987, т. 292, №3, с. 659.
- [4] *Nalbandyan A.B., Vardanyan I.A., Arustamyan A.M., Oganessyan E.A., Dorunts A.G.* // Dinamic of Reactive Systems. Pt. 1: Flames. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988, v. 113, p. 58.
- [5] *Дорунц А.Г., Арустамян А.М., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Хим. физика, 1988, т. 7, №4, с. 564.
- [6] *Арустамян А.М., Варданян И.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 88.
- [7] *Arustamyan A.M., Vardanyan I.A.* // The First European Congress on Chemical Engineering. Florence. Italy, May 4-7. 1997. Proceedings v. 4, p. 2979.
- [8] *Арустамян А.М., Варданян И.А.* // Хим. физика, 1997, т. 16, № 11, с. 86.
- [9] *Арустамян А.М., Варданян И.А.* // Хим. физика, 1999, т. 18, № 4, с. 34.
- [10] *Арустамян А.М.* // Хим. физика, 2000, т. 19, №4, с. 20.
- [11] *Эмануэль Н.М.* // В сб. Кинетика цепных реакций окисления. М.: Изд. АН СССР, 1950.
- [12] *Майзус З.К., Тимофеева Г.Я., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1950, т. 70, №4, с. 655.
- [13] *Павловская Т.Е., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1947, т. 58, № 8, с. 1693.
- [14] *Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1947, т. 57, № 4, с. 361.
- [15] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван. Изд. АН Арм. ССР. 1975.
- [16] *Налбандян А.Б., Варданян И.А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван. Изд. АН Арм. ССР, 1986.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.01:539.26:543.422.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ОЗЕРА СЕВАН

**Н. О. ЗУЛУМЯН, З. Г. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН,
Т. А. ОВСЕПЯН, А. М. КАЗАНЧЯН и С. Б. АБОВЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 I 2001

Для целенаправленной обработки магнезиально-силикатных ультраосновных пород Шоржинского и Джил-Сатанахачского месторождений физико-химическому исследованию были подвергнуты определенные образцы серпентинитов. Рентгенофазовым и ИК спектроскопическим исследованиями установлено, что в исследуемых образцах существуют по меньшей мере две, принципиально отличающиеся по кристаллической структуре, разновидности серпентинитов – ортосерпентины и антигориты. Показано, что степень магнезитизации серпентинизированных дунитов, кроме геологических факторов, зависит также от соотношения содержаний ортосерпентинитов и антигоритов в породе.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Материалы магнезиально-силикатного состава, а именно, форстеритовые материалы широко применяются в огнеупорных изделиях (~1750(С), керамике особых сортов, производстве красок, стекол, люминофоров и т.д. [1,2]. В Армении форстеритовым сырьем могут служить интрузивные магнезиальные ультраосновные горные породы Севано-Акеринской офиолитовой зоны, простирающиеся вдоль северо-восточного побережья оз. Севан, где достаточно детально проведены геолого-разведочные работы с выявлением природы и запасов этих пород [3,4].

Была сделана попытка использовать магнезитоносные серпентинизированные дуниты этой местности в производстве форстеритовых огнеупоров [5].

На Шоржинском опытном заводе огнеупорных изделий были выпущены опытные партии форстеритовых огнеупорных кирпичей с дальнейшим испытанием их в некоторых областях промышленности. Однако малое содержание магнезитовых пород, в первую очередь магнезита, с одной стороны, и неполное знание строения и физико-химических характеристик используемых пород, с другой, не позволили эффективно продолжать вышеупомянутые работы.

Целью настоящей работы является всестороннее физико-химическое исследование местных ультраосновных пород, по возможности выявление структурных особенностей этих пород, знание которых, по нашему мнению, в дальнейшем даст возможность целенаправленной обработки той или иной разновидности породы для получения ряда нужных веществ, в частности, форстеритовых огнеупорных материалов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Подход относительно выбора исследуемых образцов был таким, чтобы не подбирать только лучшие сорта по отношению к содержанию MgO , т.е. серпентинизированные и одновременно в большом количестве магнезитизированные дуниты, у которых магнезиально-силикатный модуль заранее приближается к нужному – 1.33, а подбирать образцы с разных мест всего пространства. Были исследованы три разные группы серпентинизированных дунитов из южного склона центральной части Шоржинского массива, отличающиеся друг от друга степенью магнезитизации и внешним видом: 1. серпентинизированная и более магнезитизированная разрыхленная масса бело-серого цвета (Ш-1); 2. серпентинизированная и менее магнезитизированная не разрыхленная плотная масса серо-синего цвета (Ш-2); 3. серпентинизированная и незначительно магнезитизированная довольно плотная и твердая масса серо-зеленого цвета (Ш-3).

Кроме вышеуказанных, пробы, почти не отличающиеся по внешнему виду и примерно соответствующие более магнезитизированной разрыхленной массе Ш-1, были взяты из разных участков, северо-западной конечности Джил-Сатанахачского массива (Дж-1-5), отдаленных друг от друга на 200-1000 м.

Результаты химического анализа этих образцов приводятся в табл. 1. Отметим, что в дальнейшем из-за схожести результатов анализа и минералогического состава первые четыре пробы, взятые из Джил-Сатанахачского массива, смешивались в одну общую.

ИК спектры исследуемых образцов (на рис.1 приведены спектры только четырех образцов) довольно сложны из-за существования в породе по меньшей мере двух минералов: серпентина и гидромагнезита в разных количественных соотношениях. Относительно чистым серпентином является образец Ш-3, и на основе его спектра попытаемся сделать дальнейшие рассуждения о существующих разновидностях серпентина.

Таблица 1

Результаты химических анализов исследуемых образцов

Авторские номера образцов	Компоненты (содержание, %)								Σ	Мф
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	п.п.п.		
Дж – 1	37,15	2,06	7,17	0,37	0,62	36,85	0,35	16,09	100,31	0,990
Дж – 2	35,36	1,52	5,82	0,41	0,75	37,50	0,47	17,55	98,91	1,061
Дж – 3	34,70	1,82	5,85	0,63	1,75	38,69	0,21	17,36	100,08	1,115
Дж – 4	36,48	1,70	8,41	0,54	0,40	37,50	0,27	16,60	100,63	1,057
Дж – 5	35,62	1,08	5,88	0,84	1,00	39,10	0,50	16,57	100,09	1,098
Среднее из 5 анализов 200*	35,66	1,64	6,63	0,56	0,90	37,93	0,36	16,83	100,15	1,064
Ш– 1	34,00	0,87	8,00	0,58	0,05	40,00	0,12	16,19	99,81	1,176
Ш– 2	32,00	5,90	4,60	1,00	1,34	35,06	0,41	20,29	100,19	1,096
Ш– 3	34,44	4,88	5,32	0,10	0,62	38,26	0,55	15,73	99,35	1,111
Среднее из 3 анализов 1591*	36,28	2,50	6,80	0,20	1,75	37,37	0,25	14,68	99,58	1,030
	34,24	4,43	5,57	0,43	1,24	36,90	0,40	16,90	99,71	1,079
	34,59	2,38	7,35	1,59	1,74	32,82	3,16	16,07	99,70	0,949

*Для сравнения приведены данные из работы [3] для образцов, взятых примерно из тех же участков Шоржинского и Джил-Сатанахачского массивов, соответственно.

В работе [6] на примере талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ как слоистого силиката довольно обоснованно определены число и области частот асимметричных и симметричных валентных колебаний групп $SiOSi$ и связи $SiO^{\ominus}$. Показано, что из восьми валентных колебаний $Si-O$ ($3V_{as}SiOSi$, $2V_{SiO^{\ominus}}$ и $3V_sSiOSi$) в примитивной ячейке из-за высокой собственной симметрии слоя часть колебаний вырождена и в ИК спектре активны лишь три валентных колебания ($1V_{as}SiOSi$, $1V_{SiO^{\ominus}}$ и $1V_sSiOSi$).

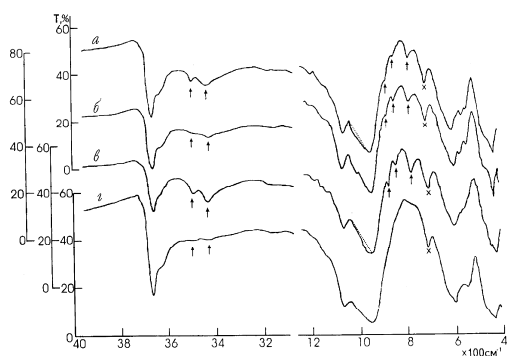


Рис. 1. ИК спектры серпентинизированных в разной степени магнезитизированных дунитов северо-восточного побережья озера Севан: а – Дж-1-4; б – Дж-5; в – Ш-1; г – Ш-3. Крестиками отмечены полосы парафинового масла. Стрелками отмечены полосы гидромагнезита $Mg_2(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ [9].

Спектр антигорита, являющегося триоктаэдрическим минералом типа 1:1, в общих чертах близок к спектру талька, но в области частот валентных

колебаний Si-O содержит уже пять активных колебаний слоя ($1V_{as}SiOSi$, $1VSiO^-$ и $3V_sSiOSi$) [7]. Сопоставив эти данные с результатами работы [8], видим, что будь то хризотил, лизардит или антигорит, общая черта спектров в области частот валентных колебаний $V_{as}SiOSi$ и $VSiO^-$ примерно одинакова. Лишь в некоторых случаях между интенсивными высокочастотной ($V_{as}SiOSi$) и низкочастотной ($VSiO^-$) полосами поглощения обнаруживается еще одна мало заметная полоса, которая, по всей вероятности, проявляется из-за понижения собственной симметрии слоя. Из приведенных спектров видно, что отличительная черта антигоритов в области частот валентных колебаний $V_{as}SiOSi$ и $VSiO^-$ является имеющаяся в спектре заметно высокая частота (990 см^{-1}) у низкочастотного колебания ($VSiO^-$), которая и у хризотилловых, и у лизардитовых разновидностей не превышает 952 см^{-1} [8]. К сожалению, в существующей литературе [6-9] область частот V_sSiOSi комментируется лишь для антигорита и хризотила. Согласно литературе, у антигоритов в зависимости от разновидности частоты максимумов колебаний V_sSiOSi для самых интенсивных полос колеблются в интервале $645-625\text{ см}^{-1}$, а у хризотиллов – не превышает 610 см^{-1} .

Относительно валентных колебаний $(OH)^-$ можем констатировать, что в спектрах всех разновидностей серпентинитов обнаруживаются либо одна [7], либо две [8,9] интенсивные полосы поглощения в интервале $3685-3620\text{ см}^{-1}$.

Имея в виду вышесказанное и сравнивая полученные нами результаты (рис. 1, табл. 2) с уже известными, можно с уверенностью сказать, что ИК спектр образца Ш-3 по схожести контуров полос и по значению частот валентных колебаний $V_{as}SiOSi$ и $VSiO^-$ больше похож на спектры либо лизардитов, либо плотного шестислойного ортосерпентина, нежели антигоритов [8]. Однако, сравнивая аналогичные полосы поглощения остальных четырех образцов с Ш-3, можно заметить, что в некоторых случаях (Дж-1-4, Ш-1 и Ш-2) у низкочастотной полосы $VSiO^-$ появляется плечо в сторону высокочастотных колебаний (на спектрах выделены пунктиром), на основе которого можно судить о существовании в образцах также антигорита. По форме изгиба плеча можно предположить, что самое большее содержание антигорита в образце Ш-1.

Таблица 2

Частоты максимумов поглощения в ИКС исследуемых образцов, см^{-1} *

Отнесение	$\nu(\text{OH})^-$		$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$ νSiO^-	νSiO^-	$\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$			δSiO и νMO	
Дж-1-4	3663 с.	3635 п., с.	1064 с.	1015 п., сл.	977 п., сл.; 952 о.с.	635 п.	613 с.	585; 550с.	470 п.	435 о.с.
Дж-5	3662 с.	3630 п., с.	1067 с.	1007 п.	— 950 о.с.	640 п.	602 с.	582; 552с.	465 п.	432 о.с.
Ш-1	3665 с.	3635 п.	1067 с.	—	980 950 о.с.	640 п.	610 с.	580; 568с.	460 п.	433 о.с.
Ш-2	3660 с.	3630 п., с.	1065 с.	—	965 942 о.с.	640 п., сл.	613 с.	600 – 545с.	455 п.	433 о.с.
Ш-3	3666 с.	3625 п., с.	1076 с.	1017 п., сл.	— 948 о.с.	625 п., сл.	600 с.	595 – 545с.	455 п.	435 о.с.
Плотный однослойный ортолизардит**	3650 с.	—	1087 с.	—	— 952 о.с.	—	—	—	—	—
Плотный шестислойный ортосерпентин**	—	3623 с.	1064 с.	1015 п., сл.	— 948 о.с.	—	—	—	—	—
Антигорит пластинчатый**	—	3636 с.	1075 с.	—	952 о.с.; 957 п.	—	—	—	—	—

*Приведены значения частот максимумов поглощения, относящиеся только к серпентинам.

**Для сравнения приведены частоты максимумов поглощения некоторых серпентинов из работы [8].

Во всех случаях в области частот валентных колебаний $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$ доминирует интенсивная полоса в интервале 613-600 см^{-1} . Остальные колебания такого рода лежат в промежутке 600-550 см^{-1} (в спектрах Дж-1-4, Дж-5 и Ш-1 заметны максимумы этих полос). Отметим что у антигоритов частоты аналогичных колебаний 645, 625 и 575 см^{-1} . Однако то, что в спектрах Дж-1-4, Дж-5 и Ш-1 проявляется мало заметное плечо вблизи 640 см^{-1} , также указывает на существование антигорита в образцах.

Во всех исследованных образцах присутствие интенсивных двух нешироких полос (одна полоса в виде плеча) валентных колебаний (ОН)^{*} с максимумами частот в интервале 3666-3625 см⁻¹ не связано только с содержанием в породе антигорита [8], а, скорее всего, свидетельствует о существовании ОН групп в двух разных положениях в «бруситовом» слое серпентинов [10]. Отметим, что такие же два колебания присутствуют в хризотиловой решетке с частотами 3682 и 3640 см⁻¹ [9]. Добавим, что в спектрах присутствующие полосы с максимумами частот 3490, 3435, 880, 850, 790 и 465 см⁻¹, согласно определителю Менке [9], можно приписать из гидромагнетитов минералу артиниту Mg₂(ОН)₂СО₃·3Н₂О. Сравнение в исследуемых образцах интенсивностей соответствующих полос поглощения артинита показывает, что его содержание действительно наименьшее в Ш-3 и наибольшее в Ш-1.

Результаты рентгеновского анализа образцов также подтверждают существование в породе неантигоритовой разновидности серпентина. Так, у образцов из Шоржинского массива наблюдается отчетливая взаимосвязь между интенсивностями относительно самых интенсивных характерных пиков с $d = 7,350 - 7,250; 3,648 - 3,633 \text{ \AA}$ ((001) и (102), если их рассматривать как рефлексы антигоритов и (002) и (004) – для неантигоритовых серпентинов, соответственно), с одной стороны, и формой пиков со значениями 4,62; 2,522; 2,501; 2,449 Å, с другой (рис.2)^{**}. Чем меньше интенсивность пиков (001) и (102), тем шире и интенсивнее проявляется линия (020) и не отчетливее вырисовываются отражения в интервале с $d = 2,60 - 2,45 \text{ \AA}$ (рис.2, в). Усиление рефлексов (001) и (102) приводит к уменьшению линии (020), а также отчетливого интенсивного проявления пиков с $d \approx 2,522$ и $2,450 \text{ \AA}$ (рис.2, а, б).

Несмотря на многообразие разновидностей серпентина [11, 12] сделанный нами анализ литературных данных показывает, что в первую очередь именно формы, интенсивности и значения вышеприведенных рефлексов являются определяющими при отнесении минерала к тем или иным разновидностям.

Совокупность рефлексов (001), (102), (16.0.1) и (931) на дифрактограммах во всех трех образцах указывает на существование антигорита в породе, а увеличение интенсивностей этих линий от Ш-3 к Ш-1 – на последовательное увеличение содержания антигорита.

* Индицирование всех дифрактограмм проводилось с учетом данных книги [11].

** В этой статье исключены из рассмотрения те рефлексы на дифрактограммах, которые вызваны примесями других минералов. Их значения на дифрактограммах рис.2 отсутствуют.

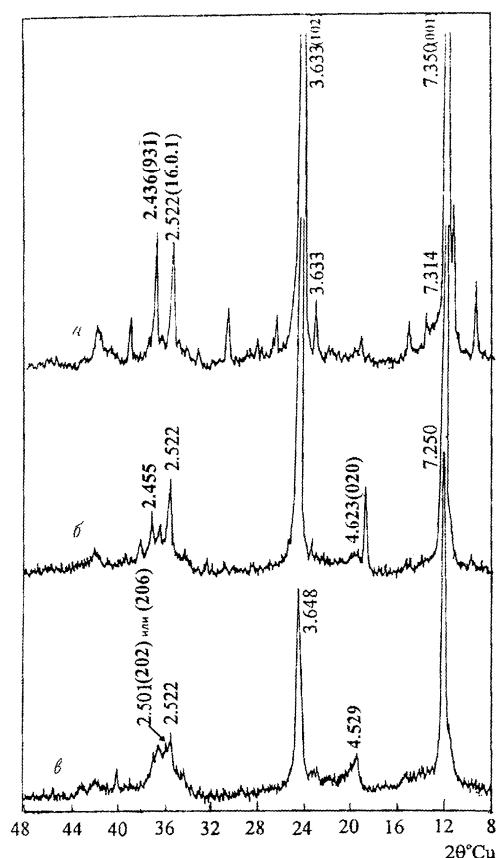


Рис. 2. Дифрактограммы серпентинизированных дунитов из Шоржинского массива: а – Ш-1; б – Ш-2; в – Ш-3.

Поскольку данные ИК спектров говорят о превалировании неантигоритового серпентина (двух- или шестислойный ортосерпентин, или однослойный ортолизардит) по крайней мере в образцах Ш-3 и Ш-2, то отсутствие его отчетливых рефлексов на рентгенограммах лишь указывает на структурную неупорядоченность по сравнению с хорошо упорядоченной кристаллической решеткой антигорита. Даже на рентгенограмме образца Ш-3, у которого содержание антигорита самое минимальное, существующий его рефлекс (16.0.1) с $d = 2,522\text{\AA}$ заслоняет и без того не отчетливый рефлекс (202) или (206) с $d = 2,501\text{\AA}$, который присущ, скорее всего, шестислойным ортосерпентинам или же лизардитам. А у Ш-2 этот рефлекс на рентгенограмме вовсе не наблюдается.

Несколько иная характеристика дифрактограмм у образцов Дж-1-4 и Дж-5. Несмотря на имеющиеся очень сильные рефлексы (001) и (102), сравнимые по интенсивности с аналогичными образца Ш-1 (рис.2,а), в обоих случаях присутствует рефлекс (020) с $d = 4,599\text{\AA}$ с определенной формой и интенсивностью, а также, правда не отчетливо, в виде слабого плеча проявляется рефлекс с $d = 2,501\text{\AA}$. Исходя из этого можно предположить, что в этих образцах структура неантигоритового серпентина более упорядоченная, чем в образцах из Шоржинского массива.

Обобщая сделанную работу можно констатировать следующее. Из химических анализов исследуемых образцов видно, что магнезиально-силикатный модуль в породе не превышает 1.11, и для применения его в качестве сырья для огнеупорных материалов нужно извне добавить определенное количество MgO .

Что касается минерального состава магнезиально-силикатной части породы, то можно с уверенностью сказать, что в центральной части Шоржинского, а также в северо-западной конечности Джил-Сатанахачского массивов серпентинизация первичной магматической породы – дунитов протекала с образованием не столько антигоритовых разновидностей, сколько в большей степени неантигоритовых серпентинов, а именно, двух- или шестислойных ортосерпентинов, или же лизардитовых разновидностей. Отметим также, что куски породы, где доля антигорита наименьшая (Ш-3, Ш-2), очень твердые, плотные и в меньшей степени магнезитизированы. Там, где доля антигорита ощутимая (Ш-1, Дж-1-4, Дж-5), в основном имеем в большей степени магнезитизированную и разрыхленную массу. Создается такое впечатление, что совместное существование двух разновидностей серпентина сделало породу более уязвимой к внешним воздействиям.

ՄԵՎԱՆԱ ԼՃԻ ՀՅՈՒՄԻՍ-ԱՐԵՎԵԼՅԱՆ ԱՓԻ ՈՐՈՇ ՈՒԼՏՐԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

**Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Զ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՊՆԱՅԱՆ, Թ. Հ.
ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Ս. ՂԱԶԱՆՉՅԱՆ և Ս. Բ. ԱՐՈՎՅԱՆ**

Ֆիզիկաքիմիական հետազոտության են ենթարկվել որոշակի մագնեզիումասիլիկատային ուլտրահիմնային ապարներ Շորժայի և Ջիլ-Սատանախաչի հանքավայրերից:

Քիմիական անալիզի արդյունքները ցույց են տվել, որ փորձարկված նմուշներում ֆորստերիտային մոդուլը չի գերազանցում 1.11-ը:

Ռենտգենաֆազային և ԻԿ սպեկտրոսկոպիական հետազոտություններով բացահայտվել է, որ նմուշներում առկա են սերպենտինների առնվազն երկու տարատեսակ՝ օրթոսերպենտինային և անտիգորիտային: Ի տարբերություն հստակ արտահայտված անտիգորիտային բյուրեղացանցի գոյությանը, Շորժայի հանքավայրի նմուշներում օրթոսերպենտինի բյուրեղացանցի առկայություն համարյա թե չի նկատվում, իսկ Ջիլ-Սատանախաչի հանքավայրի նմուշներում այն ինչ-որ չափով առկա է:

Ցույց է տրված, որ սերպենտինացված դունիտների տարբեր նմուշներում մագնեզիտացման տարբեր աստիճանները կախված են նրանցում համատեղ գոյություն ունեցող սերպենտինների երկու տարատեսակների հարաբերությունից: Որքան քիչ է անտիգորիտի պարունակությունը, այնքան ապարը ամուր է և քիչ մագնեզիտացված:

PHYSICAL–CHEMICAL DISCRIBTION OF SOME ULTRABASIC ORES OF NORD–EAST BORD OF SEVAN LAKE

N. H. ZULUMYAN, Z. H. HOVHANNISYAN, S. S. KARAKHANYAN,
T. H. HOVSEPHYAN, A. M. KAZANCHYAN and S. B. ABOVYAN

Some magnesium-silicatum ultra basic ores were uncergone to physical–chemical research from the deposits of Shorja and Gil–Satanakhach.

The results of chemical analyses show that in investigated examples the forsterital modul doesn't excess 1.11.

It was revealed by X–ray phase and infra–red spectrum scope that in the paradigms are present two kinds of serpentine – orthoserpentine and antigorite. On the contrary of well–expressed existence of antigorite lattice, in the paradigms of Shorja's deposit there isn't the paradigms of Gil–Satanakhach deposit it is existed in some cases.

It is showed that serpentised dunits in different paradigms the degree of magnisation depends on the relationship between two kinds of serpentines that exists in them. How less the contain of antigorite, so the ore is harder and less magneside.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мамыкин П.С., Стелов К.К. Технология огнеупоров. М., Металлургия, 1970, 488 с.
- [2] Костянян К.А., Геворкян Х.О. Керамические и стеклянные диэлектрики в электронной технике. Ереван, изд. АН АрмССР, 1984, 203 с.
- [3] Абовян С.Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья озера Севан. Ереван, изд. АН АрмССР, 1961, 261 с.
- [4] Пилюян Г.А., Арутюнян Г.М., Геворкян Х.О. Труды Управления геологии и охраны недр АрмССР, 1959, №2.
- [5] Александрова Т.А., Новиков О.В., Пилюян Г.А., Геворкян Х.О., Бабышев И.В. //Огнеупоры, 1963, №11, с. 493.
- [6] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 347 с.
- [7] Stubican V., Roy R. // Amer. Mineralogist, 1961, v. 46, №1-2, p. 32.
- [8] Brindley G. W., Zussman J. // Amer. Mineralogist, 1959, v.44, №1-2, p. 185.
- [9] Moenke H. //Mineralspektren. Acad. Verl., Berlin, 1962.
- [10] Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 3, 319 с.
- [11] Месторождения хризотил-асбеста СССР // М., Недра, 1967, 512с.
- [12] Михеев Я.Л. Рентгенометрический определитель минералов. М., Карт. фабрика госгеолтехиздата, 1957, 869 с.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **55, №4, 2002** X, м, чesк, й журнал
Армен, ,

УДК 546.28.16.553.677:549.6.54 – 114

**ЧЕТЫРЕХКРЕМНИФТОРИСТЫЕ СЛЮДЫ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО
СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ**

Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им.М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 X 2001

Изложены результаты исследований по оптимизации физико-химических параметров процессов получения четырехкремнифтористых слюд: К-тениолита и К-безалюминиевой из синтетического дигидрата силиката магния - $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ в пирогенных условиях из расплава. Для этого исследованы реакционные смеси $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - K_2SiF_6 - LiF$ и $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - K_2SiF_6$, составы которых близки к стехиометрии фторслюд: К-тениолита ($KMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и К-безалюминиевой ($KMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$), в интервале 1100 - 1200 °С.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 26.

Неорганические полимеры – слюды, относятся к слоистым силикатам с типовой кристаллохимической формулой: $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_2$, где X – крупные катионы межслоевого пространства (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cs^+ и др.), Y – катионы октаэдрической сетки (Mg^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др.), Z – катионы тетраэдрической сетки (Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} и др.).

Искусственные слюды обладают уникальными свойствами, во многом превосходящими технические характеристики их природных аналогов. Их применяют в пленочных и полупроводниковых схемах в качестве подложки, в радиационной технике – в качестве детектора осколков деления урана, как материал оптических окон в вакуумных приборах, работающих при высоких температурах, в качестве армирующего и теплоизоляционного материала, в радиолампах и конденсаторах, окнах волноводов, термометрах сопротивления и других устройствах [1-4]. В ряде перечисленных отраслей в виде мелких кристаллов широко используют четырехкремнифтористые слюды. В связи с этим разработка новых и усовершенствование существующих методов получения этих фторслюд приобретают все возрастающее значение. Одним из

возможных путей дальнейшего совершенствования методов синтеза четырехкремнифтористых слюд является использование более реакционноспособного сырья в виде синтетических силикатов, в частности, синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ).

С целью получения четырехкремнифтористых слюд – К-тениолита ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) из ДГСМ в качестве модельных были выбраны системы ДГСМ– K_2SiF_6 –LiF и ДГСМ– K_2SiF_6 . Указанные четырехкремнифтористые слюды, являющиеся Si-богатыми конечными членами слюд, обладают рядом ценных свойств. Они имеют весьма низкую температуру кристаллизации ($t_{\text{пл}}=1210$ и $t_{\text{пл}}=1260^\circ\text{C}$, соответственно [1,8]), что позволяет получать более чистые кристаллы. Их получают из расплава (при $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$) с использованием исходных смесей, состоящих из чистых реактивов (SiO_2 , MgO, MgF_2 , KF, K_2CO_3 , LiF и др.) и чистых минералов (талк) [5 – 8].

В настоящей работе изложены результаты исследований по совершенствованию методик и оптимизации физико-химических параметров процессов получения фторслюд – К-тениолита и К-безалюминиевой из расплава в вышеуказанных системах. Эта работа является частью исследований по синтезу слоистых фторсиликатов из расплава.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали ДГСМ и реактивы – кремнефторид калия (K_2SiF_6), фторид лития (LiF) ("х.ч."). ДГСМ был получен по методике [9]. Его оксидный состав, рассчитанный на основании химического анализа (масс. %): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). ДГСМ был изучен также методами кристаллооптического, термического, рентгенографического при комнатной и высокой температурах (дифрактометр "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой, CuK α -излучение, Ni-фильтр) (рис. 1). Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в [11]. Фазовый состав продуктов обработки ДГСМ (т. е. синтезируемых поликристаллических образцов) и полученные фторслюды – К-тениолит и К-безалюминиевая, исследованы методами кристаллооптического и рентгенографического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из формулы К-фтортениолита ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой слюды ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) с некоторым избытком фтора. Были изучены реакционные смеси: ДГСМ– K_2SiF_6 –LiF (I) и ДГСМ– K_2SiF_6 –MgO (II). Количество MgO в смеси (II) составляло 2 – 4 масс. %.

Синтез слюд осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления.

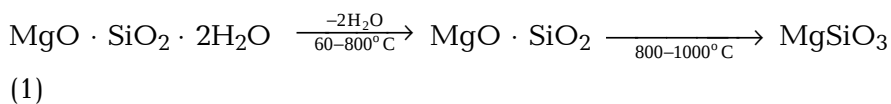
Результаты и их обсуждение

Кристаллосинтез К-фтортениолита и К-безалюминиевой слюды осуществляли из расплава по следующему режиму: плавление реакционных смесей I и II в интервале температур 1100-1200°C, выдержка полученных расплавов в течение 15-20 *мин* и охлаждение для кристаллизации. Скорость охлаждения в интервале кристаллизации изменялась от 300 до 500°C/ч.

Исследования показали, что минералогический состав, а также процент выхода синтезируемых образцов, морфология и размеры кристаллов фторслюд зависят от состава реакционных смесей (т. е. от отклонения стехиометрического состава исследуемых смесей), от температурно-временных условий процесса плавления этих смесей, скорости охлаждения полученных расплавов и т. п.

Отклонение составов реакционных смесей от стехиометрии привело к изменению температур плавления и кристаллизации расплавов. При этом в продуктах синтеза снизилось количество фторслюд. Содержание фтора в смесях I и II изменялось при введении того или иного количества фторвводящих агентов (K_2SiF_6 и LiF). Увеличение содержания фтора в составе реакционных смесей привело к снижению температур плавления этих смесей ($t_{пл} < 1130$ и $t_{пл} < 1150^\circ C$, соответственно), кристаллизации фторслюд и увеличению количества примесей в виде мелкокристаллических фторидов ($n_m < 1,39$), минерала из группы гумита – фторнорбергита ($Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ с $n_m = 1,546$), стекла и др. в общей массе закристаллизованного поликристаллического слитка (т. е. в синтезируемом образце). При недостатке фтора и соответственно при увеличении количества ДГСМ в смесях I и II повышается температура плавления этих смесей ($t_{пл} > 1130$ и $t_{пл} > 1150^\circ C$, соответственно), увеличивается содержание примесей в виде стекла (с $n_m = 1,491-1,504$), форстерита (с $n_m = 1,651$) и др. в синтезируемых образцах. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторслюд (~95 и ~98%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционных смесей I и II, составы которых близки к стехиометрии К-тениолита ($KMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и К-безалюминиевой слюды ($KMg_{2,5}[Si_4O_{10}]F_2$) с небольшим избытком фтора (0,1-0,3 *моля* на 1 *моль* слюды).

На состав, следовательно, и кристаллизационные свойства полученных расплавов влияет не только химический состав смесей I и II, но и физико-химические особенности их поведения при нагревании. В температурном интервале 60-800°C в исследуемых смесях происходят реакции дегидратации и дегидроксилирования ДГСМ, сопровождающиеся выделением гигроскопической и структурной воды (H_2O^- и H_2O^+ , соответственно), что ведет к полной аморфизации ДГСМ и, следовательно, его активизации. Дальнейшее повышение температуры $\geq 800^\circ C$ приводит к образованию одноцепочечного силиката магния – энстатита ($MgSiO_3$) (рис. 1) [11]. Эти процессы можно представить в следующей последовательности:

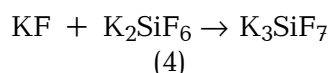
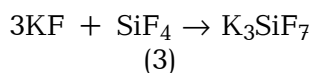
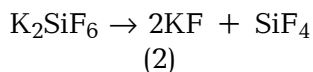


ДГСМ (РАМФ)

(РАМФ)

энстатит

В смесях при $t < 350-600^\circ\text{C}$ параллельно с дегидратацией и дегидроксилированием ДГСМ идет разложение кремнефторида калия, которое можно представить следующими реакциями [12]:



Одновременно развиваются процессы пирогидролиза фторидов с образованием фтористого водорода (HF). Последний ускоряет разложение ДГСМ и промежуточных соединений [13-15]. При дальнейшем нагревании эти соединения разлагаются с образованием оксидов и фторидов с повышенной реакционной способностью. Исходные фториды (LiF, K_2SiF_6), промежуточные соединения (РАМФ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, энстатит, KF, MgF_2 и др.) способны образовать легкоплавкие эвтектики (жидкую фазу – фторсодержащий расплав). Благодаря этим процессам, а также выделяющимся из ДГСМ парам воды (1) и образуемому из K_2SiF_6 газообразному SiF_4 (2) повышается скорость взаимодействия компонентов исходных смесей и твердых продуктов разложения [16,17], т. е. в ходе повышения температуры в исследуемых смесях происходят сложные твердофазовые превращения с участием газовой и жидкой (расплав) фаз. Необходимо отметить, что в зависимости от температуры газовая фаза и локальные участки расплава, образовавшиеся в смесях I и II, отличаются друг от друга по количеству, составу и свойствам [14, 18-22]. В смеси I расплав появляется уже при 490°C , а в смеси II – при $\leq 780^\circ\text{C}$ в результате плавления эвтектических составов смесей KF- LiF и KF- MgF_2 , соответственно [22]. Следует отметить, что в смеси I в интервале $500-800^\circ\text{C}$ преобладает жидкая фаза. Появление больших количеств жидкой фазы при сравнительно невысоких температурах способствует значительной интенсификации процесса синтеза фторслюд. Об этом свидетельствует образование небольшого количества К-фтортениолита и К-безалюминиевой слюды в смесях I и II при ~ 650 и $\sim 700^\circ\text{C}$, соответственно, в результате твердофазовых реакций. При дальнейшем повышении температуры твердофазовые реакции с участием жидкой фазы способствуют ускорению процессов плавления исследуемых смесей. Полное плавление реакционных смесей I и II происходило в течение 15-20 мин при 1130 ± 5 и $1150 \pm 5^\circ\text{C}$, соответственно. При этом в результате гомогенизации получают расплавы со структурами, способствующими облегчению

процессов получения фторслюд [23,24]. Подготовленные таким образом расплавы охлаждались для кристаллизации.

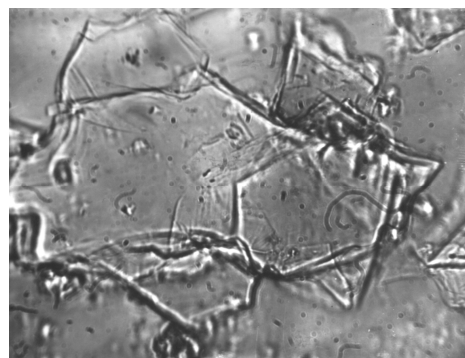
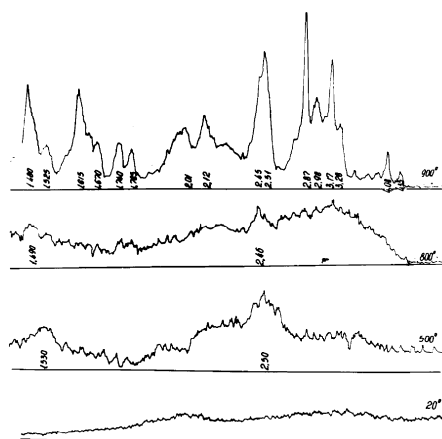


Рис. 1. Термодифрактограммы ДГСМ. 2(– угол Брэгга (град). Температура, °С, время, мин. 1 – 20, 30; 2 – 500, 30; 3 – 800, 15; 4 – 900, 15. При 900°С: линии энстатита, d/n 4,40, 3,17, 2,87, 2,51, 2,45, 2,12, 1,785, 1,670, 1,615, 1,525, 1,480E 10; слабые линии форстерита, d/n 4,08, 2,98, 2,01, 1,74E 10.

Рис. т. Листовато-пластинчатые пакеты К – без=люм, н, евой слюды (ув. 450).

Скорость охлаждения расплавов является решающим фактором, определяющим ход процесса кристаллизации, морфологию и размеры кристаллов [25,26]. Охлаждение полученных расплавов, составы которых близки к оптимальному, вели разными скоростями – от 300 до 500°С/ч. Максимальный выход фторслюд К-тениолита (~95%) и К-безалюминиевой (~98%) ограничивался скоростями кристаллизации 350-370 и 400-420°С/ч для каждого типа слюд, соответственно. Увеличение скорости охлаждения (>370 и >420°С/ч) приводило к уменьшению выхода фторслюд (<95 и <98%, соответственно) при одновременном увеличении количества стекла и других примесей в синтезируемых образцах. При этом образуются более мелкие кристаллы фторслюд. Уменьшение скорости охлаждения (<350 и <400°С/ч) приводило к увеличению количества примесей в виде фторидов, фторнонбергита, форстерита и др. в синтезируемых образцах, а также к росту и индивидуализации этих минералов.

В итоге проведенные исследования позволяют предположить, что сравнительная легкость процесса синтеза фторслюд – К-тениолита и К-безалюминиевой из реакционных смесей I и II на основе ДГСМ по отношению к смесям, состоящим из “х.ч.” компонентов и чистых минералов (талька), обеспечивается аналогичностью структурных мотивов

кремнекислородных тетраэдров, ассоциированных в виде анионов $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_n$ в расплавах, полученных из этих смесей и в структурах слюд. То есть расплавы, полученные из исследуемых смесей, обладают высокой кристаллизационной способностью. Высокую реакционную активность этих смесей можно, в частности, объяснить высокой дисперсностью и однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Синтезированные поликристаллические слитки состоят из пластинчатых кристаллов произвольной ориентации. Морфологически пластинчатые кристаллы представляют собой листовато-пластинчатые пакеты (рис. 2), образующие радиально-лучистые, сноповидные и др. агрегаты, которые легко расщепляются на тонкие (толщиной 0,05-8,0 мкм и длиной до 1 мм), пластинки и чешуйки.

Пластинки полученных фторслюдов имеют перламутровый блеск и весьма совершенную спайкость. Под микроскопом видны пластинки и чешуйки с прямым погасанием, положительным удлинением.

Таблица 1

**Данные дифрактограмм синтезированных фторслюдов –
К-тениолита и К-безалюминиевой**

KMg ₂ Li[Si ₄ O ₁₀]F ₂		KMg _{2,5} [Si ₄ O ₁₀]F ₂	
d/n, Å	I	d/n, Å	I
10,04	10	9,98	10
4,98	4	5,01	1
4,48	1	—	—
3,33	9	3,38	10
3,11	4	3,16	1
2,89	3	2,89	1
2,59	2	2,52	2
2,392	2	2,41	1
2,243	2	2,28	1
2,144	1	—	—
2,001	5	2,01	4
1,658	1	1,669	1
1,512	1	1,429	1

Состав и параметры элементарной ячейки, кристаллооптические характеристики и свойства синтезированных фторслюдов в реакционных смесях I и II

Параметр	$\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$	$\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$
a, Å	5,232	5,185
b, Å	9,063	9,172
c, Å	10,130	10,18
β	99°78'	99°46'
n_g	1,555±0,003	1,541±0,003
n_p	1,522±0,003	1,517±0,003
$n_g - n_p$	0,033±0,003	0,023±0,003

По результатам кристаллооптического и рентгеновского методов анализа синтезированные фторслюды (табл. 1 и 2) идентичны К-фтортениолиту ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой слюде ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) [5,6,8].

Таким образом, установлена возможность и найдены оптимальные условия процесса синтеза мелкокристаллических четырехкремнифтористых слюд: К-тениолита ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) из синтетического дигидрата силиката магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в пирогенных условиях путем кристаллизации расплава ($t = 1130$ и $1150 \pm 5^\circ\text{C}$, соответственно). Показана сравнительно высокая реакционная активность исходных смесей на основе ДГСМ, в результате которой продолжительность процесса синтеза этих фторслюдов сокращается в ~5-7 и ~4-5 раз и синтез протекает при более низких температурах (ниже на ~70-250 и ~160-250°C, соответственно).

ՖՏՈՐՉՈՐՍՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻԱԿԱՆ ՓԱՅԼԱՐՆԵՐ ՄԻՆԹԵՏԻԿ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Շարադրված են հրաձին եղանակով հալույթից սինթետիկ սիլիկատային հումքից մագնիումի սիլիկատի երկհիդրատից $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (ՄՄԵՀ), մանրաբյուրեղ K-տենիոլիտ և K-ալյումինագուրկ ֆտորչորսսիլիցիումիական փայլարների առաջացման պայմանների փորձնական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Այդ փայլարների բաղադրությանը $\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ և $\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$, համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $1100-1200^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել են $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SiF}_6 - \text{LiF})$ և $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SiF}_6)$ ռեակցիոն խառնուրդները: ՄՄԵՀ-ը, նշված խառնուրդներից փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված ֆտորփայլարները ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան և քիմիական անալիզի մեթոդներով: Հաստատվել են K-տենիոլիտի և K-ալյումինագուրկ ֆտորփայլարների ստացման պրոցեսի օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրված ՄՄԵՀ պարունակող ելանյութերի խառնուրդների համեմատաբար բարձր ռեակցիոն ակտիվությունը, որի հետևանքով ստացման պրոցեսը ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում ($\sim 70-250^\circ$ և $\sim 160-250^\circ\text{C}$ -ով), իսկ նրա տևողությունը կրճատվում է ~5-7 և ~4-5 անգամ համապատասխանաբար:

THE TETRASILICIC FLUOROMICAS FROM SYNTHETIC SILICATE RAW MATERIAL

L. A. KHACHATRYAN

The results of present study directed to the optimization of physicochemical parameters of tetrasilicic micas K-taeniolite and K-aluminiumless the synthesis from synthetic dihydrate of magnesium silicate (DHMS) $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been stated. Tehard this end reactionary mixtures with the compositions $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$ -LiF and $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$ wich are near to the compounds of fluoromicas K-taeniolite ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) and K-aluminiumless one ($\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) have been investigated in $t = 1100\text{-}1200^\circ\text{C}$. DHMS, phase compound of its treatment (i. e. polycrystalline samples) and obtained fluoromicas have been studied by the methods of cristallographic, X-ray diffraction and chemical analyses. The optimal conditions of these tetrasilicic fluoromicas synthesis have been established. It has been shown the high reactionary activity of the initial mixtures on the basis of DHMS, that results in ~4-7 times shortening of K-taeniolite and K-aluminiumless synthesis duration and in falling of the synthesis temperatures in the both reactionary mixtures by ~70-250 and ~160-250°C respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лейзерзон М.С. Синтетическая слюда. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962.
- [2] Bandosz T. J., Beguin F., Ben Maimoun I., Jagietto J., Putyera K., Rouzaud J.N., Schwazz J.A. // Carbon'94, Granada, 3-8 July, 1994. Extend Abstr. and Programme. Granada, 1994, p. 550.
- [3] King Todd T., Cooper Reid F. // J.Amer. Ceram. Soc., 1994, 77, №7, p. 1699.
- [4] Пат. 4117077 ФРГ. 1992. МКИ С 04В 34/54. Способ изготовления формованных изделий.
- [5] Tozaya H., Iwai S., Marumo F. and Hirao M. // Zeitschrift fur kystallographic. Bd. 146, 1977, s. 73.
- [6] Tozaya H., Iwai S., Marumo F., Daimon M. and Kondo R. // Zeitschrift fur kystallographic. Bd. 144, 1976, №1-2, s. 42.
- [7] Шмелев Г.И., Бобр-Сергеев А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, №6, с. 18.
- [8] Луговская Е. С., Островская А.Б., Кондратенко А. Д., Куковский Е.Г. // Минералогический сборник Львовского университета. 1969, №23, вып. 2, с. 134.
- [9] Саямян Э.А., Егназарян Дж.И., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №11, с. 921.
- [10] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, 868 с.
- [11] Хачатрян Л.А., Караханян С.С. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 18.
- [12] Kolditz Z., Wilde W., Bentrup U. // Z. Chem., 1983, v. 23, №7, p. 246.
- [13] Когарко Л.Н., Кругман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 126 с.
- [14] Тесленко В.В., Раков Э.Г., Демидов В.П., Харитонов В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, т. 25, №6, с. 713.
- [15] Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганические соединения. М., Госхимиздат, 1956, 361 с.
- [16] Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Изд. лит. по строительству. 1971, 498 с.

- [17] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазовые реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [18] *Тесленко В.В., Раков Э.Г.* // Труды МХТИ. Химия и технология редких и рассеянных элементов, 1982, вып. 125, с. 91.
- [19] *Salman S.M., Omar A.A., Salama S.N.* // Mater. Chem. and Phys., 1984, v. 11, №2, p. 145.
- [20] *Никитин Б.Н., Литвинова Т.И., Райченко Т.Ф., Воронов В.А.* // ЖПХ, 1973, т. 46, вып. 3, с. 646.
- [21] *Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фялко М.Б.* Термодинамический анализ взаимодействий в системах с участием фторида магния. Томск. гос. ун-т., Томск, 1998, 11 с. Деп. в ВИНТИ 11.03.98., №718-1398.
- [22] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы, т. 1. / Под общ. ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л., Изд. АН СССР, ЛО, 1961, 845 с.
- [23] *Dringwell D.B., Knoche R., Webb S.Z.* // Amer. Miner. 1993, v. 79, №1-4, p. 325.
- [24] *Костов И.* Региональная и генетическая минералогия. 1978, вып. 2, с. 3
- [25] *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М., Изд. МУ, 1980, 256с.
- [26] *Kirkpatrick R. James.* // Amer. Miner., 1983, v. 68, №1-2, p. 66.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Посвящается памяти С.А.Вартаняна

УДК 547.852.9

СИНТЕЗ 4-АМИНО-5-ГИДРОКСИГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИНОВ

Р. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН,
Ш. П. МАМБРЕЯН и Э. Н. МКРТУМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 X 2000

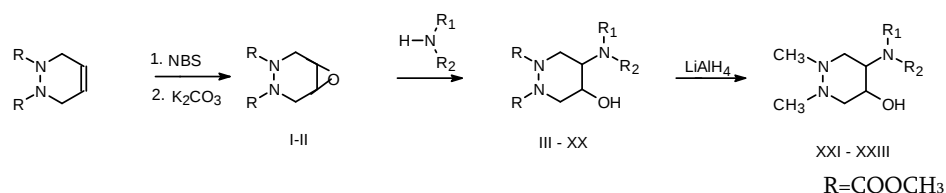
С целью перехода к биологически активным соединениям осуществлен синтез 1,2-бисалкоксихарбонил-4-амино-5-гидроксигексагидропиридазинов взаимодействием 1,2-бисалкоксихарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазинов с рядом вторичных аминов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

β -Аминоэтанольная группа является одним из основных фармакофорных фрагментов, присутствующих в препаратах самого различного профиля действия. В их число входят холинолитики и холиноблокаторы, адренолитики и адреноблокаторы, местные анестетики, антигистаминные препараты и прочие.

Наши наблюдения относительно того, что полученные ранее производные гексагидропиридазина обладают крайне низкой токсичностью [1-3], позволяют предположить, что введение аминоэтанольного фрагмента в гексагидропиридазиновое кольцо позволит получить ряд нетоксичных соединений с выраженной биологической активностью, и в частности, соединения с адреноблокирующей активностью.

Для осуществления поставленной цели в настоящей работе нами разработан способ получения 4,5-эпоксигексагидропиридазинов [4], которые дальнейшим взаимодействием с рядом вторичных аминов были переведены в соответствующие β -аминоэтильные производные.



1,2-Бисалкоксикарбонил-4-аминозамещенные-5-гидроксигексагидропиридазины III-XIX были получены взаимодействием I-II с соответствующими аминами в метаноле для III-XVIII или этаноле в случае XIX-XX.

Таблица 1

1,2-Бисалкоксикарбонил-(или 1,2-алкил)-4-замещенные-5-гидроксигексагидропиридазины III-XXIII, полученные на основе 1,2-бисалкоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазинов I-II

Соединение	R	R ₁	R ₂
I	COOCH ₃	—	—
II	COOC ₂ H ₅	—	—
III	COOCH ₃	H	H
IV	COOCH ₃	H	CH ₃
V	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃
VI	COOCH ₃	H	t-C ₄ H ₉
VII	COOCH ₃	морфолино	
VIII	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH(CH ₃)-
IX	COOCH ₃	H	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH-CH ₃
X	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅ -(CH ₂ -) ₃
XI	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅ -(CH ₂ -) ₂ CH-CH ₃
XII	COOCH ₃	H	HO-C ₆ H ₄ -(CH ₂ -) ₂
XIII	COOCH ₃	H	F-C ₆ H ₄ -(CH ₂ -) ₂
XIV	COOCH ₃	пиперидино	
XV	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -
XVI	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅ -(CH ₂ -) ₂
XVII	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅ -
XVIII	COOCH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂
XIX	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)-CH ₂ -
XX	COOC ₂ H ₅	H	CH ₃ O-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ -
XXI	CH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -
XXII	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₆ H ₅
XXIII	CH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ -

С целью проверки роли метоксикарбонильной функции при атомах азота гексагидропиридазинового кольца в проявлении биологической активности

было осуществлено ее восстановление в метильные группы алюмогидридом лития.

Полученные соединения в дозах 5-50 мг/кг выявили выраженную α -адреноблокирующую активность при весьма низкой токсичности. Токсичность увеличивается при трансформации карбметоксильных групп в метильные.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UV-20" в вазелиновом масле, спектры ПМР – на приборе "Varian T-60" (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре "MX-1320" с системой прямого ввода образца в источник ионов.

1,2-Бисэтоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазин (II). 15 г (0,065 моля) 1,2-бисэтоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина [5] растворяют в смеси 50 мл метанола и 10 мл воды, охлаждают до 0°C, прибавляют при перемешивании 15 г (0,08 моля) бромсукцинимид, перемешивают еще 2 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем метанол и воду тщательно упаривают, остаток растворяют в четыреххлористом углероде, охлаждают до 0°C, выпавшие кристаллы сукцинимид отфильтровывают, растворитель упаривают. Полученное вещество растворяют в 100 мл диоксана, прибавляют 15 г K_2CO_3 и кипятят при перемешивании с обратным холодильником 5 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтруют, диоксан упаривают, вещество перегоняют при 178-182°C/1 мм. Получают 8,3 г (52,3%) соединения II. Найдено, %: С 49,01; Н 6,45; N 11,22. $C_{10}H_{16}N_2O_5$. Вычислено, %: С 49,16; Н 6,62; N 11,47. ПМР спектр $CDCl_3$, δ , м. д.: 4,66-3,9 м (6H, 2CH₂, 2CH); 3,8-3,1 м (4H, 2O-CH₂); 1,5-1,07 м (6H, 2CH₃).

Гидрохлориды 1,2-бисметоксикарбонил-4-алкиламино-5-гидроксигексагидропиридазина (III-XVIII). 0,05 моля 1,2-бисметоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазина (I) растворяют в 100 мл метанола, добавляют в случае низкокипящих аминов 100 мл метанола, насыщенного соответствующим амином, в случае высококипящих аминов – раствор 0,04 моля амина в 50 мл метанола. Через 10 дней реакционную смесь упаривают, растворяют в абс. эфире и при действии эфира, насыщенного газообразным хлористым водородом, переводят в хлористоводородные соли, фильтруют, сушат в эксикаторе. Физические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 2.

Гидрохлорид 1,2-бисэтоксикарбонил-4N/2(1-фенил)пропиламино/ -5-гидроксигексагидропиридазина (XIX). 10 г (0,04 моля) 1,2-бисэтоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазина (II) растворяют в 100 мл этанола, прибавляют 4 г (0,03 моля) фенамина и кипятят с обратным холодильником 40 ч. Растворитель упаривают, вещество растворяют в абсолютном эфире и прибавляют по каплям эфир, насыщенный

Таблица 2

Характеристика 4-амино-5-гидроксигексагидропиридазинов (III-XVIII)

Соединение	Выход	Т. пл., °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Данные ЯМР ^1H , δ , м. д.; ИК (см^{-1}) и масс-спектров
			C	H	N	Hal		C	H	N	Hal	
III	67	136-140 (разл.)	41,10	6,53	18,00		$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (осн-е.)	41,19	6,49	18,02		$\text{r/x CH}_3\text{OH}$ 4,33-2,4м (6H, 2CH ₂ , 2CH); 3,75с (6H, 2CH ₃) 1700(C=O); 3310(OH)
IV	75	72-75	44,10	7,08	16,85		$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$ (осн-е)	43,71	6,94	17,00		CH_3COCH_3 3,68с (6H, 2CH ₃); 3,1с (3H, N-CH ₃); 4,9-2,67м (8H, 2CH ₂ , 2CH, OH, NH)
V	77	107-110	40,63	6,95	13,75	12,00	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$	40,33	6,78	14,11	11,91	CH_3OH 4,97-2,67м (6H, 2CH ₂ , 2CH); 3,87с (6H, 2OCH ₃); 3,3с (6H, 2N-CH ₃)
VI	80	гигроск.	44,35	7,25	12,80	10,95	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$	44,23	7,44	12,89	10,88	
VII	75	195-197	42,51	6,72	12,46	10,74	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$	42,41	6,54	12,37	10,43	$\text{r/x (D}_2\text{O)}$ 4,50-2,33м (14H, 6CH ₂ , 2CH); 3,75с (6H, 2CH ₃); масс-спектр (основание) m/e: 303(M ⁺)
VIII	68	94-96	53,16	6,87	10,24	9,41	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$	52,63	6,77	10,83	9,14	$\text{r/x (D}_2\text{O)}$ 7,26с (5H, C ₆ H ₅); 4,66-2,00м (15H, 2CH ₂ , 3CH ₂ , 3CH); 1,4-1,1 (3H, 2д, CH ₃); 1700(C=O); 3300(OH)
IX	67	111-115	51,55	6,36	10,11	8,05	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$	51,73	6,76	10,06	8,48	$\text{r/x (D}_2\text{O)}$ 7,36-6,73м (4H, C ₆ H ₅); 4,50-1,00м (12H, 3CH ₂ , 3CH, CH ₃); 3,8с (9H, 3CH ₃)

Таблица 2 (продолжение)

X	59	73-75	52,45	6,95	10,90	9,23	C ₁₇ H ₂₆ N ₃ O ₅ Cl	52,63	6,77	10,83	9,14	г/х (D ₂ O) 7,38с (5H, C ₆ H ₅); 4,66-2,33м (10H, 4CH); 3,80с (6H, 2CH ₃); 2,33-1,66м (2H, C-CH ₂ -C)
XI	61	98-100	54,05	7,11	10,35	8,50	C ₁₈ H ₂₈ N ₃ O ₅ Cl	53,78	7,04	10,46	8,82	г/х (D ₂ O) 7,38с (5H, C ₆ H ₅); 2,76-1,17м (17H, 4CH ₂ , 3CH, CH ₃ , NH, OH, HCl); 3,77с (6H, 2 OCH ₃)
XII	70	127-129	49,51	6,32	10,63	9,00	C ₁₆ H ₂₄ N ₃ O ₆ Cl	49,29	6,22	10,78	9,09	г/х CH ₃ COCH ₃ 7,33-6,66кВ (4H, C ₆ H ₄); 3,70с (6H, 2CH ₃); 5,00-2,50м (14H, 4CH ₂ , 2CH, 2OH, NH, HCl)
XIII	76	104-109	48,98	5,81	10,35		C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₅ FCl	49,04	5,93	10,73		г/х CH ₃ COCH ₃ 7,67-6,83м (4H, C ₆ H ₄); 3,73с (6H, 2CH ₃); 4,93-2,6м (13H, 4CH ₂ , 2CH, NH, OH, HCl) 1700(C=O); 3320(OH)
XIV	80	226-227	46,35	7,25	12,25	10,52	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₅ Cl	46,21	7,17	12,44	10,49	г/х (CDCl ₃) 4,6-4,13м (2H, OH, HCl); 3,8с (6H, 2CH ₃); 3,23-2,00м (10H, 2CH, 4CH ₂); 1,56с [6H, 3CH ₂ (пипер.3,4,5)]
XV	65	102-105	50,12	6,05	11,50	10,00	C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₅ Cl	50,06	6,17	11,68	9,85	г/х (D ₂ O) 7,65с (5H, C ₆ H ₅); 4,66-4,43с (2H, C ₆ H ₅ -CH ₂); 4,43-2,66м (6H, 2CH ₂ , 2CH); 3,85с (6H, 2CH ₃)
XVI	72	96-98	51,60	6,61	11,32	9,81	C ₁₆ H ₂₄ N ₃ O ₅ Cl	51,40	6,48	11,24	9,48	(CCl ₄) 7,11с (5H, C ₆ H ₅); 4,83-2,00м (12H, 4CH ₂ , 2CH, NH, OH); 3,70с (3H, CH ₃); 3,61с (3H, CH ₃)
XVII	72	123-125	48,29	6,00	12,55	10,37	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ Cl	48,62	5,84	12,15	10,25	(CD ₃ OD) 7,36-6,50м (5H, C ₆ H ₅); 4,66-2,70м (6H, 2CH ₂ , 2CH); 3,70с (3H, CH ₃); 3,62с (3H, CH ₃)
XVIII	68	190	42,32	6,63	13,13	11,82	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₅ Cl	42,65	6,52	13,57	11,44	г/х (D ₂ O) 6,00-5,50м (3H, =CH, =CH ₂); 4,66-2,80м (8H, 3CH ₂ , 2CH); 3,83с (6H, 2CH ₃)

газообразным хлористым водородом до прекращения выделения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз абсолютным эфиром, сушат в эксикаторе. Получают 11,5 г (92%) соединения XIX с т.пл. 98-99°C. ПМР спектр CDCl_3 (основание), δ , м. д.: 7,4 с (5H, C_6H_5); 5,0-3,67 м (16H, 5 CH_2 , 3CH, OH, NH, HCl); 2,17-1,00 м (9H, 3 CH_3).

Гидрохлорид 1,2-бисэтоксикарбонил-4N/2(1-п-метоксифенил)этиламино/-5-гидроксигексагидропиридазина (XX) получают аналогично XIX. Выход соединения XX 11,8 г (91%) с т.пл. 130-132°C. Найдено, %: C 52,58; H 7,05; N 9,83, Cl 8,20. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$. Вычислено, %: C 52,83; H 7,01; N 9,73, Cl 8,21. ПМР спектр CDCl_3 , δ , м. д.: 7,1 кв (4H, C_6H_5); 4,83 с (3H, OH, NH, HCl); 4,2 кв (4H, 2-O- CH_2); 3,83 с (3H, O- CH_3); 1,3 тр. (6H, 2C- CH_3); 4,83-2,83 м (10H, 4 CH_2 , 2CH).

Гидрохлорид 1,2-диметил-4N-бензиламино-5-гидроксигексагидропиридазина (XXI). К смеси 2,3 г (0,06 моля) алюмогидрида лития, 200 мл абс. ТГФ и 100 мл абс. эфира прибавляют по каплям при перемешивании раствор 10 г (0,03 моля) 1,2-бисэтоксикарбонил-4-бензиламино-5-гидроксигексагидропиридазина XV в 100 мл абс. ТГФ, кипятят 2 ч и оставляют на ночь. Затем прибавляют последовательно эквимольное количество воды, 20% раствор эквимольного количества NaOH. Фильтруют, промывают несколько раз эфиром, органический слой отделяют, упаривают, растворяют в абсолютном эфире и прибавляют по каплям эфир, насыщенный газообразным хлористым водородом до прекращения выделения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз абсолютным эфиром, сушат в эксикаторе. Получают 4,1 г (50,3%) соединения XXI (гигроскопично). Найдено, %: C 57,12; H 8,56; N 15,83, Cl 13,56. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{OCl}$. Вычислено, %: C 57,44; H 8,17; N 15,46, Cl 13,04. ПМР спектр CCl_4 (основание), δ , м. д.: 7,23с (5H, C_6H_5); 3,73-2,4 м (10H, 3 CH_2 , 2CH, NH, OH); 2,33 с (6H, 2 CH_3).

Гидрохлорид-1,2-диметил-4N/2-(1-фенил)-пропиламино/-5-гидроксигексагидропиридазина (XXII) получают аналогично XXI. Выход 4,2 г (46,7%) соединения XXII (гигроскопично). ПМР спектр (метанол) (гидрохлорид), (δ , м. д.: 7,33 с (5H, C_6H_5); 7,33-1,66 м (15H, 2N- CH_3 , 3 CH_2 , 3CH); 1,66-1,16 м (3H, C- CH_3).

Гидрохлорид-1,2-диметил-4N-фенилэтиламино-5-гидроксигексагидропиридазина (XXIII) получен аналогично XXI. Выход 4,5 г (52,7%) соединения XXIII (гигроскопично). Найдено, %: C 58,52; H 8,15; N 14,51. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OCl}$. Вычислено, %: C 58,82; H 8,48; N 14,70. ПМР спектр CCl_4 (основание), δ , м. д.: 7,16 с (5H, C_6H_5); 4,00-3,00 м (4H, OH, NH_2 , CH); 3,00-2,06 м (8H, 4 CH_2); 2,33 с (6H, 2 CH_3).

**4-ԱՄԻՆՈ-5-ՀԻԴՐՈՔՍԻԶԵՔՍԱՀԻԴՐՈՊԻԴԻՆԱԶԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԷՊՈՔՍԻԶԵՔՍԱՀԻԴՐՈՊԻԴԻՆԱԶԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

**Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ,
Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՅԱՆ և Է. Ն. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ**

Իրականացվել է 1,2-բիսալկոքսիկարբոնիլ-4-ամինո-5-հիդրոքսիհեքսահիդրոպիրիդինների սինթեզը փողազդելով 1,2-բիսալկոքսիկարբոնիլ-4,5-էպօքսիհեքսա-հիդրոպիրիդինները մի շարք երկրորդային ամինների հետ:

**THE SYNTHESIS 4-AMINO-5-HYDROXYHEXAHYDROPYRIDAZINES ON
THE BASE EPOXYHEXAHYDROPYRIDAZINES**

**R. S. VARTANYAN, A. L. GYULBUDAGHYAN, M. A. SHEYRANYAN,
Sh. P. MAMBREYAN and E. N. MKRTUMYAN**

Large variety piperidine derivatives as drugs is stimulating further search of biologically active compounds among related series of compounds and, particularly, among series of aza-analogs of piperidine – derivatives of hexahydropyridazines.

One of the most popular pharmacophore groups, which is present in wide variety of medicines, such as local anesthetics, adrenoblockers, cholinolytics etc. contains β -aminoethanol moiety.

In continuation of our systematic work in the field of synthesis, transformations and search of biologically activity hexahydropyridazine derivatives, in this article we are presenting a method for preparation of 1,2-bis(alkoxycarbonyl)-4-aminosubstituted-5-hydroxyhexahydropyridazines III-XIX which was prepared via interaction of 4,5-epoxyhexahydro-pyridazines with several secondary amines.

In order control of the role of methoxycarbonyl function attached to nitrogen atoms hexahydropyridazine ring, they had been transformed to methyl groups by reduction with lithium aluminum hydride.

Obtained compounds displays α -adrenoblockers properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Вартанян Р.С., Шейранян М.А., Казарян Ж.В., Агаронян А.С., Степанян Н.О.* // Арм. хим. ж., 1992, т. 45, №1-2, с. 54.
- [2] *Казарян, Ж.В., Шейранян М.А., Вартанян Р.С., Агаронян А.С., Степанян Н.О.* // Арм. хим. ж., 1992, т. 45, №1-2, с. 61.
- [3] *Вартанян Р.С., Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Агаронян А.С., Степанян Н.О.* // Хим.-фарм. ж., 1996, №6, с. 29.
- [4] *Вартанян Р.С., Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Мамбреян Ш.П., Хачатрян А.Г.* // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 91.
- [5] *Diels O., Dlom I.H., Koll W.* // Ann., 1925, v. 433, p. 242.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

Посвящается памяти С.А.Вартаняна

УДК 547.772

**НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ
5-АМИНО-3-ГИДРОКСИПИРАЗОЛОВ**

**А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН, М. Е. АКОПЯН,
Р. С. ВАРТАНЯН и М. А. ШЕЙРАНЯН**

Армянский институт прикладной химии “АРИАК”, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 21 V 2002

Разработан новый способ получения 1-замещенных-5-амино-3-гидроксипиразолов, который отличается простотой исполнения, доступностью исходных соединений и позволяет с хорошими выходами однозначно получить широкий спектр 1-замещенных-5-амино-3-гидроксипиразолов.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

1-Замещенные 5-амино-3-гидроксипиразолы в основном получают взаимодействием соответствующих моноалкилгидразинов с циануксусным эфиром [1]. Однако при этом в зависимости от строения исходных гидразинов и условий реакции получаются и изомерные 3-амино-5-пиразолонны. Во избежание этого приходится вместо циануксусного эфира использовать либо хлорангидрид, либо азид циануксусной кислоты. Кроме того, сами моноалкилгидразины достаточно труднодоступны.

Нами разработан новый способ получения 1-замещенных-5-амино-3-гидроксипиразолов с высокими выходами, который отличается простотой исполнения и доступностью исходных соединений.

Установлено, что гидразид циануксусной кислоты [2] легко взаимодействует с различными кетонами, образуя соответствующие гидразоны Ia-з. Последние восстанавливаются боргидридом натрия в водной среде при комнатной температуре. При этом промежуточно образующиеся гидразиды II циклизуются в условиях реакции в соответствующие пиразолы III а-з.

Таблица 1

Цианацетилгидразоны I а-з

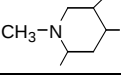
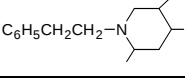
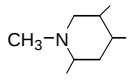
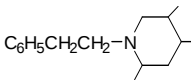
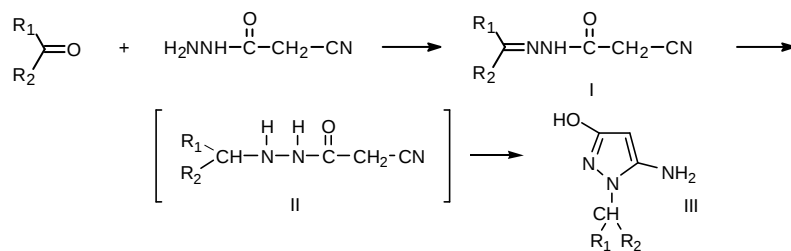
Сое- ди- нение	R ₁	R ₂	Выход, %	Т _{пл.} , °C	Найдено, %				Брутто- формула	Вычислено, %			
					C	H	N	S		C	H	N	S
Ia	CH ₃	CH ₃	84	145– 146	51,85	6,60	30,24	–	C ₆ H ₉ N ₃ O	51,79	6,52	30,19	–
Iб	CH ₃	C ₂ H ₅	75	82– 83	54,59	7,35	27,37	–	C ₇ H ₁₁ N ₃ O	54,88	7,24	27,43	–
Iв			92	154– 155	58,10	6,77	25,36	–	C ₈ H ₁₁ N ₃ O	58,16	6,71	25,44	–
Iг			90	120– 121	60,39	7,36	23,52	–	C ₉ H ₁₃ N ₃ O	60,32	7,30	23,45	–
Iд			89	146– 147	56,86	8,17	19,90	–	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₂	56,94	8,12	19,83	–
Iе			85	161– 162	53,28	6,79	18,80	14,31	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ OS	53,31	6,73	18,73	14,22
Iж			79	178– 179	59,43	8,20	25,26	–	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O	59,50	8,13	25,21	–
Iз			93	171– 172	69,17	7,66	17,83	–	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O	69,23	7,71	17,90	–

Таблица 2

1-Замещенные-5-амино-3-гидроксипиразолы III а-з

Соединение	R ₁	R ₂	Выход, %	Т _{пл.} , °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					C	H	N	S		C	H	N	S
IIIa	CH ₃	CH ₃	88	> 300	51,10	7,91	29,82	—	C ₆ H ₁₁ N ₃ O	51,05	7,85	29,76	—
IIIб	CH ₃	C ₂ H ₅	86	245—247	54,22	8,49	27,16	—	C ₇ H ₁₃ N ₃ O	54,17	8,44	27,07	—
IIIв			80	250—252	57,39	7,77	25,20	—	C ₈ H ₁₃ N ₃ O	57,47	7,83	25,13	—
IIIг			81	275—276	59,69	8,28	23,11	—	C ₉ H ₁₅ N ₃ O	59,65	8,34	23,18	—
IIIд			77	277—278	56,81	8,01	19,98	—	C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O ₂	56,90	8,11	19,92	—
IIIе			80	283—284	52,97	7,59	18,57	14,21	C ₁₀ H ₁₇ N ₃ OS	52,92	7,51	18,52	14,13
IIIж			72	251—253	58,85	8,97	25,12	—	C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O	58,92	8,91	25,04	—
IIIз			70	195—196	68,77	8,36	17,88	—	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O	68,81	8,32	17,80	—



Гидразоны I – легко кристаллизующиеся соединения, получают с высокими выходами. Их выделение в чистом виде не является необходимым. После кипячения эквимольных количеств соответствующего кетона и гидразида циануксусной кислоты в этиловом спирте и отгонки последнего остаток может быть восстановлен боргидридом натрия с таким же успехом, как и индивидуальные гидразоны I.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на приборе “UR-20”, спектры ПМР – на “Mercury-300 Varian NMR” с рабочей частотой 300 МГц в DMSO.

В спектрах ЯМР ^1H гидразонов I а-з имеются сигналы, δ , м. д.: 10,5 с (NH), 3,8 с (CH_2CN); пиразолов III а-з 9,0 с (OH), 5,4 с (NH_2), 4,4 с (4-CH пиразол. кольца). В ИК спектрах гидразонов I а-з имеются полосы поглощения (см^{-1}) 3300 (NH), 2260(CN), 1650($\text{C}=\text{O}$); пиразолов III а-з 3470, 3300, 3100 (OH, NH_2).

Цианацетилгидразоны I а-з. Смесь 0,1 моля соответствующего кетона и 9,0 г (0,1 моля) гидразида циануксусной кислоты кипятят в 50 мл этанола 1 ч. После охлаждения выпавший осадок фильтруют и промывают этанолом (табл.1).

1-Замещенные-5-амино-3-гидроксипиразолы III а-з. К смеси 0,1 моля

I а-з и 50 мл воды при хорошем перемешивании небольшими порциями добавляют 2,1 г (0,055 моля) боргидрида натрия. Перемешивают 6 ч. Осадок фильтруют и промывают водой (табл. 2).

1-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-5-ԱՄԻՆԱ-3-ՀԻԴՐՕՔՍԻՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ՄԵԹՈԴ

Ա. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱՐՅԱՆ, Մ. Յ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Մ. Ա. ՇԵՅԴԱՆՅԱՆ

Մշակված է 1-տեղակալված-5-ամինա-3-հիդրօքսիպիրազոլների ստացման նոր մեթոդ, որին հատուկ է ստացման պարզությունը և ելանյութերի մատչելիությունը: Այս մեթոդը թույլ է տալիս լավ ելքերով միանշանակ ստանալ լայն սպեկտրով 1-տեղակալված-5-ամինա-3-հիդրօքսիպիրազոլներ:

A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 1-SUBSTITUTED 5-AMINO-3-HYDROXYPYRAZOLES

**A. L. GYULBUDAGHYAN, M. E. HAKOPYAN,
R. S. VARTANYAN and M. A. SHEYRANYAN**

A new simple and available method for the synthesis of 1-substituted 5-amino-3-hydroxypyrazoles has been proposed.

It has been shown, that the hydrazide of cyanoacetic acid easily formed subsequent hydrazones (I) with a number of different ketones.

During the process of hydration of obtained hydrazones to subsequent hydrazines (II) with sodium borohydride in water media a spontaneous reaction of heterocyclization had been observed and several 5-amino-3-hydroxypyrazoles (III) had been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Эльдерфильд Р.* Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, т. 5, с. 111.
- [2] Science and Culture (India), 1956, v. 21, p. 756.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРАЗИНОПИРАНО(ТИОПИРАНО)
[4',3':4.5]ТИЕНО-[2,3-d]ПИРИМИДИНОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

А. Ш. ОГАНИСЯН и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 19 III 2002

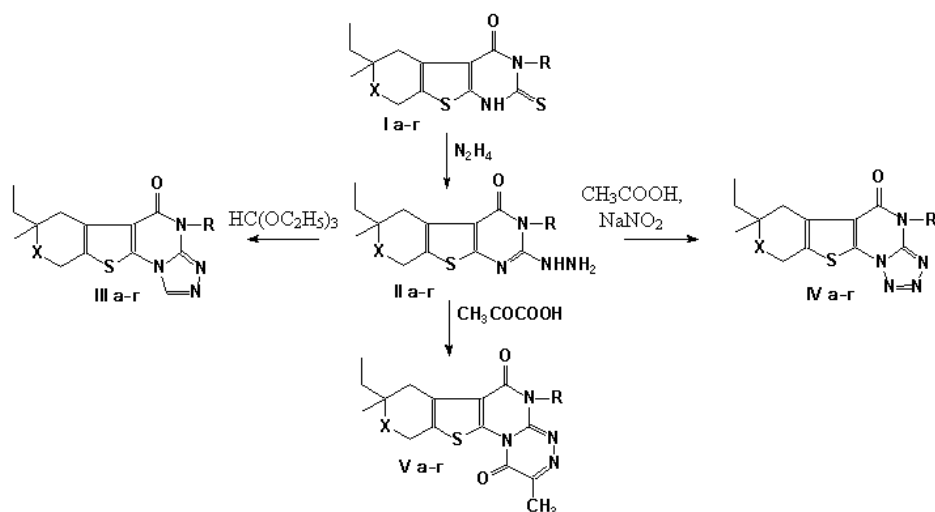
На основе 2-тио-4-оксопирано(тиопирано)тиено-[2,3-d]пиримидинов синтезированы производные 2-гидрозинопирано(тиопирано)тиено[2,3-d]пиримидинов, которые далее пре-вращены в соответствующие пирано(тиопирано)[4',3':4.5]тиено[3,2-e]триазоло[4,3-a]-, тетразоло[1,5-a]пиримидины и пиридо[2'',3''-c]-(1,2,4)-триазины.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

Ранее нами сообщалось о разработке методов синтеза конденсированных тиенопиримидинов и их биологической активности[1-4].

Настоящая работа посвящена синтезу некоторых 2- гидразинотиено-пиримидинов , а также на их основе новых гетероциклических систем.

Взаимодействием 2-пирано(тиопирано) тиенопиримидинов Ia-г [5] с гидразингидратом синтезированы 2-гидрозинопроизводные IIa-г. При кипячении последних с ортоэфиром муравьиной кислоты получены соответствующие триазоло-[4,3-a]-пиримидины IIIa-г. Обработка гидразинопиримидинов IIa-г водным раствором нитрита натрия при комнатной температуре в присутствии уксусной кислоты привела к образованию тетразоло [1,5-a]-пиримидинов IVa-г. Кипячением соединений IIa-г с пировиноградной кислотой в уксусной кислоте и этиловом спирте синтезированы новые производные пиримидо [2'',3''-c]-(1,2,4)-триазинов Va-г.



I - V а: x=0, R=CH₃; б: x=0, R=C₆H₅; в: x=S, R=CH₃; г: x=S, R=C₆H₅

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ¹H – на спектрометре ,Varian T-60t с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ТСХ проведена на пластинках ,Silufol UV-254t, проявитель – пары йода, смесь растворителей: Па-г – гексан-этилацетат, 1:2; Ша-г – гексан-этилацетат-эфир, 2:1:1; IVа-г – гексан-этилацетат, 1:3; Vа-г – этанол-хлороформ, 1:2.

2-Гидразино-3-замещенные-6,6-метилэтил-4-оксо-5,6-дигиро-8Н-пирано

(тиопирано) [4',3': 4,5] тиено [2,3-d] пиримидины Па-г. Смесь 0,01 моля Ia-г, 5 мл концентрированного гидрата гидразина в 20 мл бутанола кипятят 8 ч и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают (табл.). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1685(C=O), 3200-3400 (NHNH₂). Спектр ЯМР ¹H Па(пиридин-d₅), б, м.д.: 5,70с (1H, NHNH₂), 4,80с (4H, 8-CH₂, NHNH₂); 3,46с(3H, 3-N-CH₃); 3,02с (2H, 5-CH₂); 1,42 кв (2H, J=7 Гц, 6-CH₂-CH₃); 1,21с (3H, 6-CH₃); 1,07т (3H, J=7 Гц, 6-CH₂-CH₃). Спектр ЯМР¹H Пб(пиридин-d₅), б, м. д.: 7,20-7,72м (5H, C₆H₅); 5,80с (1H, NHNH₂), 4,85с (4H, 8-CH₂, NHNH₂); 3,04с (2H, 5-CH₂); 1,43 кв (2H, J=7 Гц, 6-CH₂-CH₃); 1,22с (3H, 6-CH₃); 1,10т (3H, J=7 Гц, 6-CH₂-CH₃). Спектры ЯМР ¹H II в, г (пиридин-d₅), б, м. д.: 3,95с(8-CH₂), химические сдвиги остальных протонов практически не отличаются от химических сдвигов соответствующих протонов в спектрах Па,б.

4-Замещенные-7,7-метилэтил-5-оксо-6,7-дигидро-9Н-пирано(тиопирано)

[4',3':4,5]тиено[3,2-е]-(1,2,4)-триазоло[4,3-а]пиримидины Ша-г. Смесь 0,01 моля Па-г в 10 мл ортоэфира муравьиной кислоты кипятят 8 ч. После отгонки растворителя остаток растирают метанолом, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром (табл.). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1620(C=N); 1680(C=O). Спектры ЯМР ¹H Ша-г(пиридин-d₅), б, м.д.: 8,93с(1H, -CH=N), химические сдвиги остальных протонов практически не отличаются от химических сдвигов соответствующих протонов в спектрах Па-г.

4-Замещенные-5-оксо-7,7-метилэтил-6,7-дигидро-9Н-пирано(тиопирано)

[4',3':4,5]тиено[3,2-е]-тетразоло[1,5-а]пиримидины IVa-г. К раствору 0,01 *моля* IIa-г в 40 *мл* уксусной кислоты при перемешивании при комнатной температуре по каплям прибавляют 0,015 *моля* нитрита натрия в 5 *мл* воды. Перемешивание продолжают 30 *мин.* Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1080(тетр. кольцо), 1550(аром.); 1678(C=O).

Таблица

Характеристика соединений IIa-г–Va-г

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто-формула	Найдено/ Вычислено, %	
					N	S
II	87,5	207 – 209	0,64	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₂ S	19,4/19,2	10,9/10,6
II	88,2	214 – 216	0,60	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ S	15,9/15,6	9,1/8,9
II	88,5	203 – 205	0,57	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ OS ₂	18,7/18,5	20,2/20,5
II	88,7	226 – 228	0,58	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O S ₂	14,8/15,0	17,6/17,5
III	78,8	218 – 220	0,59	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ S	18,6/18,4	10,9/10,6
III	75,6	248 – 250	0,53	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₂ S	15,6/15,3	8,4/8,2
III	79,5	213 – 215	0,55	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ OS ₂	17,3/17,5	20,5/20,4
III	78,4	251 – 252	0,58	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ OS ₂	14,8/14,6	16,3/16,5
IV	80,1	118 – 120	0,53	C ₁₃ H ₁₅ N ₅ O ₂ S	22,5/22,7	10,3/10,2
IV	80,2	178 – 180	0,54	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	19,4/19,1	8,8/8,7
IV	80,3	104 – 106	0,55	C ₁₃ H ₁₅ N ₅ OS ₂	21,7/21,9	19,6/19,5
IV	80,3	164 – 166	0,52	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ OS ₂	18,1/18,3	16,3/16,5
V	68,6	252 – 254	0,59	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃ S	16,3/16,2	9,40/9,2
V	70,8	270 – 272	0,61	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	13,8/13,7	7,5/7,8
V	71,2	248 – 250	0,62	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂	15,4/15,5	17,5/17,7
V	70,7	248 – 250	0,57	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂	13,5/13,7	15,5/15,6

5-Замещенные-2-метил-8,8-метилэтил-1,6-диоксо-7,8-дигиро-10Н-пирано

(тиопирано)[4',3':4,5]тиено [2,3:4',5'']пиримидо[2'',3''-с]-(1,2,4) триазины Va-г. Смесь 0,01 *моля* IIa-г, 0,88 *г* (0,01 *моля*) пировиноградной кислоты, 25 *мл* уксусной кислоты и 50 *мл* этанола кипятят 10 *ч.* После охлаждения выпавшие кристаллы

отфильтровывают, промывают водой, эфиром и высушивают (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1550(аром.); 1600(C=N); 1680,1690(C=O). Спектр ЯМР¹H Vв (пиридин-d₅), б, м.д.: 4,03с (2H, 10-CH₂); 3,46с (3H,5-CH₃); 3,38с(2H,7-CH₂); 2,58с(3H,2-CH₃); 1,43кв (2H, J=7 Гц, 8-CH₂-CH₃); 1,22с (3H, 6-CH₃); 1,08т (3H, J=7 Гц, 6-CH₂-CH₃). Спектр ЯМР¹H Vг (пиридин-d₅), б, м.д.: 7,20-7,76м (5H, C₆H₅); 3,95с(2H, 10-CH₂); 3,40с (2H, 7-CH₂); 2,60с (3H,2-CH₃); 1,45кв (2H, J=7 Гц, 8-CH₂-CH₃); 1,22с (3H,6-CH₃); 1,10(3H, J=7 Гц, 6-CH₂-CH₃). Спектры ЯМР¹H Va,б (пиридин-d₅), б, м. д: 4,82с(2H,10-CH₂), химические сдвиги остальных протонов практически не отличаются от химических сдвигов соответствующих протонов в спектрах Vг,д.

**2-ՀԻԴՐԱԶԻՆՈՊԻՐԱՆՈ (ԹԻՈՊԻՐԱՆՈ) [4',3':4,5]ԹԻԵՆՈ[2,3-d] ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ
ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Ա. Շ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

2-Թիո-4-օքսոպիրանո (թիոպիրանո) պիրիմիդինները, փոխազդելով հիդրազինհիդ-րատի հետ, սինթեզվել են 2-հիդրազինոպիրանո (թիոպիրանո) թիենո [2,3-d]պիրի-միդիններ, որոնք եռացնելով միջնաթթվի օրթոթերի հետ, բերել են համապատասխան տրիազոլո [4,3-a]պիրիմիդինների :

Հիդրազինոպիրիմիդինները, մշակելով նատրիումի նիտրիտի ջրային լուծույթի հետ սենյակի ջերմաստիճանում, առաջացրել են տետրազոլո[1,5-a]պիրիմիդիններ, իսկ պիրոլիսադոլաթթվի հետ քացախաթթվում և էթիլսպիրտում՝ պիրիմիդո[2'',3''-c]-(1,2,4) տրիազոլների նոր ածանցյալներ:

**SYNTHESIS AND CHEMICAL TRANSFORMATION OF NEW DERIVATIVES OF
HYDRAZINOPYRANO(THIOPYRANO)[4',3':4,5] THIENOPYRIMIDINES**

A. Sh. OGANNESYAN and A. S. NORAVYAN

By interaction between 2-thio-4-oxopyrano (thiopyrano) pyrimidines and hydrazinhydrate 2-hydrazinopyrano(thiopyra-nothieno) [2,3-d] pyrimidines have been synthesized. Boiling of the latter in the ortho-formic ester obtained the correspondingthiazolo[4,3-a]pyrimidines. While the treatment of hydrazinopyrimidines with water-alcohol solution of sodium nitrite at room temperature results in the formation teterazolo[1,5-a]pyrimidines, its treatment with pyruvic acid in the acetic acid and ethanol of new derivatives obtains pyrimido[2'',3''-c](1,2,4)triazols.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Норовян А.С., Мкртчян А.П., Джагацпаян И.А., Акопян Р.А., Акопян Н.Е., Вартамян С.А. // Хим.-фарм. ж., 1977, т. 11 №9, с. 38.
- [2] Мкртчян А.П., Казарян С.Г., Норовян А.С., Вартамян С.А., Джагацпаян И.А., Акопян Н.Е. // Хим.-фарм. ж., 1987, т. 40, №9, с. 581.
- [3] Оганисян А.Ш., Норовян А.С., Джагацпаян И.А., Акопян А.Г. // Хим.-фарм. ж., 2001, т. 35, №39, с. 9.
- [4] Оганисян А.Ш., Норовян А.С., Аветисян Г.М. // ХГС, 1998, №6, с. 803.
- [5] Оганисян А.Ш., Норовян А.С. // ХГС, 1998, №10, с. 1388.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

Посвящается памяти С.А.Вартаняна

УДК 547.834.2

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛКОКСИКАРБОНИЛПИРАНО
(ТИОПИРАНО((4,3-d(ТИЕНО[2,3-b]ПИРИДИНОВ, -ТИЕНО[2,3-c]-2,7-
НАФТИРИДИНОВ И -ТИЕНО[2,3-b]ИЗОХИНОЛИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН и А. С. НОРАВЯН

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

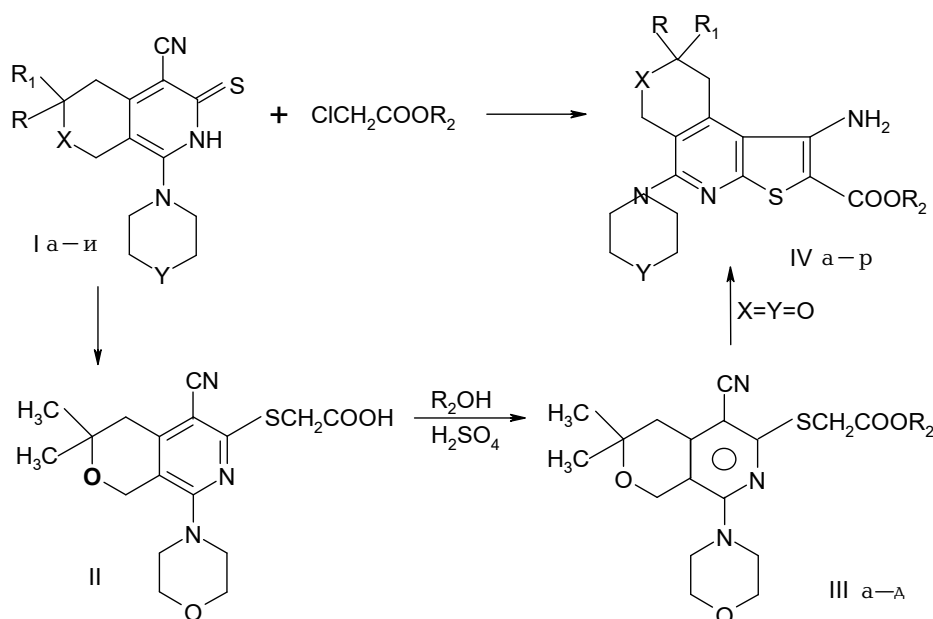
Поступило 19 III 2002

Разработаны методы получения производных 1-амино-2-алкоксикарбонил-8,9-дигидро-6Н-пирано (тиопирано) [4,3-d]тиено[2,3-b]пиридинов, -тиено[2,3-c]2,7-нафтиридинов и -тиено[2,3-b]изохинолинов на основе производных пирано (тиопирано) [3,4-c]пиридин-, 2,7-нафтиридин- и 5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2Н)-тионов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Производные тиено[2,3-b]пиридинов представляют интерес для синтеза сложных конденсированных гетероциклов [1,2] и в качестве биологически активных соединений [3,4]. В связи с этим в настоящей работе синтезированы конденсированные гетероциклы, содержащие тиено[2,3-b]пиридиновый фрагмент. В качестве исходных соединений использованы полученные нами ранее конденсированные пиридинтионы Ia-и [5], которые взаимодействием с метиловым (этиловым) эфиром хлоруксусной кислоты превращены в конденсированные тиофены IVa-л.

1-Амино-2-алкоксикарбонилпирано[4,3-d]тиено[2,3-b]пиридины IVм-р синтезированы этерификацией 3-карбоксиметилтиопроизводного II [6] с последующей циклизацией полученных 3-алкоксикарбонил-метилтиопроизводных IIIa-д под действием алкоголятов натрия.



Ia: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$; б: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$; в: $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$; г: $\text{X}=\text{S}$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$; д: $\text{X}=\text{CH}_2$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$; е: $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$; ж: $\text{X}=\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$;
 з: $\text{X}=\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$; и: $\text{X}=\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$;
 IIIa: $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$; б: $\text{R}_2=i\text{-C}_3\text{H}_7$; в: $\text{R}_2=\text{C}_4\text{H}_9$; г: $\text{R}_2=i\text{-C}_4\text{H}_9$; д: $\text{R}_2=\text{C}_5\text{H}_{11}$;
 IVa: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; б: $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$;
 в: $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; г: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; д: $\text{X}=\text{S}$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; е: $\text{X}=\text{CH}_2$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$; ж: $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$; з: $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; и: $\text{X}=\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$;
 к: $\text{X}=\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; л: $\text{X}=\text{N}-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; м: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$; н: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=i\text{-C}_3\text{H}_7$; о: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_4\text{H}_9$;
 п: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=i\text{-C}_4\text{H}_9$; р: $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_5\text{H}_{11}$.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ЯМР¹H – на спектрометре «Меркури 300» с рабочей частотой 300 МГц в ДМСО-d₆. ТСХ проведена на пластинках «Silifol UV-254» в системах хлороформ-эфир, 1:1 (III а-д); хлороформ-этанол, 1:1 (IV а-е) и пиридин-этилацетат, 1:2 (IV ж-р), проявитель пары йода.

6,6-Диметил-3-пропоксикарбонилметилтио-1-морфолино-4-циан-3,4-дигидро-8Н-пирано[3,4-с]пиридин (III а). Смесь 1,8 г (0,005 моля) соединения II, 0,5 мл серной кислоты и 60 мл пропанола кипятят с обратным холодильником 4

ч. Отгоняют 40 мл пропанола, после охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из этанола (табл.). Аналогично получают соединения III б-д (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1580-1590 (C=C аром.), 1710-1730 (CO), 2220-2230 (CN). Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д., III а: 4,48 с (2H, 8-CH₂), 4,07 г (2H, OCH₂C₂H₅, J=7,6 Гц), 3,95 с (2H, SCH₂), 3,77 т (4H, 2CH₂, J=4,7 Гц), 3,23 т (4H, 2CH₂, J=4,7 Гц), 2,75 с (2H, 5-CH₂), 1,67 т, к (2H, OCH₂CH₂CH₃, J=7,6 Гц), 1,34 с (6H, 2CH₃), 0,96 т (3H, OCH₂CH₂CH₃, J=7,3 Гц); III г: 4,46 с (2H, 8-CH₂), 3,98 с (2H, SCH₂), 3,83 д (2H, OCH₂, J=7,4 Гц), 3,72 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 3,25 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 2,72 с (2H, 5-CH₂), 1,92 м (1H, CH, J=7,6 Гц), 1,33 с (6H, 2CH₃), 0,91 д [6H, CH(CH₃)₂, J=7,6 Гц].

Таблица

Характеристика соединений IIIa-IVp

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Брутто-формула	Найдено / Вычислено, %	
					N	S
IIIa	81,2	109 – 111	0,61	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	10,33/10,36	7,77/7,90
IIIб	74,1	135 – 137	0,74	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	10,41/10,36	7,81/7,90
IIIв	76,0	110 – 112	0,63	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	9,93/10,01	7,72/7,64
IIIг	75,9	128 – 129	0,70	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	9,98/10,01	7,58/7,64
IIIд	83,4	83 – 85	0,73	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₄ S	9,63/9,69	7,36/7,39
IVa	86,4	313 – 315	0,64	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	11,06/11,13	8,37/8,49
IVб	85,3	245 – 247	0,59	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O ₃ S	11,17/11,19	8,49/8,53
IVв	82,1	234 – 235	0,63	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ S	10,75/10,78	8,19/8,23
IVг	74,2	258 – 259	0,74	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	10,22/10,36	7,81/7,90
IVд	85,1	268 – 269	0,62	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₃ S ₂	10,62/10,67	16,17/16,29
IVе	79,2	228 – 230	0,61	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O ₃ S	12,05/12,09	9,16/9,22
IVж	76,4	183 – 185	0,60	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	12,21/12,16	9,31/9,28
IVз	78,1	152 – 153	0,67	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O ₂ S	11,62/11,68	8,88/8,91
IVи	69,4	214 – 216	0,71	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	14,80/14,88	8,44/8,51
IVк	68,7	252 – 254	0,74	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₃ S	14,26/14,34	8,06/8,21
IVл	73,1	208 – 209	0,58	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₃ S	12,25/12,38	6,99/7,08
IVм	80,1	261 – 262	0,61	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	10,28/10,36	7,88/7,90
IVн	76,5	257 – 258	0,73	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	10,31/10,36	7,85/7,90
IVо	84,8	219 – 220	0,64	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	9,90/10,01	7,53/7,64
IVп	77,7	230 – 232	0,65	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	9,93/10,01	7,61/7,64
IVр	85,5	207 – 209	0,59	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₄ S	9,58/9,69	7,26/7,39

1-Амино-8,8-диметил-2-метоксикарбонил-5-морфолино-8,9-дигидро-6Н-пирано[4,3-d]тиено[2,3-b]пиридин (IVa). К раствору метилата натрия, приготовленному из 0,46 г (0,02 моля) натрия и 50 мл метанола, прибавляют 3,1 г (0,01 моля) пиридинтиона I а. Затем при перемешивании по каплям добавляют 1,1 г (0,01 моля) метилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь перемешивают при 60°C 2 ч, охлаждают и разбавляют 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из диоксана (табл.). Аналогично получают соединения IV б-л (табл.). УК спектры соединений IV а-р, в, см⁻¹: 1590-1600 (C=C_{ар.}), 1660-1680 (CO), 3215-3430 (NH₂). Спектры ЯМР ¹H, δ, м. д., IV а: 6,71 с (2H, NH₂), 4,63 с (2H, 6-CH₂), 3,80 с (3H, OCH₃), 3,72 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 3,20 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 3,08 с (2H, 9-CH₂), 1,23 с (6H, 2CH₃); IV б: 6,60 с (2H, NH₂), 4,58 с (2H, 6-CH₂), 4,25 к (2H, OCH₂CH₃, J=7,5 Гц), 3,18 с (2H, 9-CH₂), 3,07 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 1,58-1,80 м (6H, 3CH₂), 1,36 т (3H, OCH₂CH₃, J=7,5 Гц), 1,28 с (6H, 2CH₃); IV д: 6,78 с (2H, NH₂), 3,72-3,89 м (9H, 3CH₂, OCH₃), 3,27 с (2H, 9-CH₂), 3,19 т (4H, 2CH₂, J=4,7 Гц), 1,41 с (6H, 2CH₃); IV л: 7,19-7,41 м (5H, C₆H₅), 6,54 с (2H, NH₂), 4,38 к (2H, OCH₂CH₃, J=7,6 Гц), 3,57-3,71 м (6H, CH₂C₆H₅, 2CH₂), 3,44 с (2H, 6-CH₂), 3,33 т (2H, 8-CH₂, J=5,7 Гц), 3,16 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 2,75 т (2H, 9-CH₂, J=5,7 Гц), 1,42 т (3H, OCH₂CH₃, J=7,6 Гц).

1-Амино-8,8-диметил-2-пропоксикарбонил-5-морфолино-8,9-дигидро-6Н-пирано[4,3-d]тиено[2,3-b]пиридин (IVм). К раствору пропилата натрия, приготовленному из 0,23 г (0,01 моля) натрия и 50 мл пропанола, прибавляют 4,1 г (0,01 моля) соединения III а. Смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, охлаждают, прибавляют 100 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из диоксана (табл.). Аналогично получают соединения IV н-р (табл.). Спектры ЯМР ¹H, в, м. д., IV н: 6,61 с (2H, NH₂), 5,12 м (1H, CH, J=7,5 Гц), 4,62 с (2H, 6-CH₂), 3,78 т (4H, 2CH₂, J=4,6 Гц), 3,13-3,25 м (6H, 9-CH₂, 2CH₂), 1,39 д [6H, CH(CH₃)₂, J=7,5 Гц], 1,31 с (6H, 2CH₃); IV о: 6,60 с (2H, NH₂), 4,61 с (2H, 6-CH₂), 4,22 т (2H, OCH₂C₃H₇, J=7,5 Гц), 3,76 т (4H, 2CH₂, J=4,5 Гц), 3,12-3,21 м (6H, 9-CH₂, 2CH₂), 1,88 т, т (2H, OCH₂CH₂C₂H₅, J=7,5 Гц), 1,47 т, к (2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,33 с (6H, 2CH₃), 1,0 т (3H, OCH₂CH₂CH₂CH₃, J=7,5 Гц).

2-ԱԼԿՕԹՄԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-ՊԻՐԱՆՈ (ԹԻՈՊԻՐԱՆՈ) [4,3-d]ԹԻԵՆՈ [2,3-b]ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ, -ԹԻԵՆՈ[2,3-c]-2,7-ՆԱՖԹԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ԵՎ -ԹԻԵՆՈ [2,3-b]ԻԶՈԽԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱԿՅԱՆ

Պիրանո (թիոպիրանո) [3,4-c]պիրիդին-, 2,7-նաֆթիրիդին- և 5,6,7,8-սետրահիդրոպիրիդինոլին -3(2H)-թիոնների ածանցյալների հիման վրա մշակված են 1-ամինո-2-ալկոքսիկարբոնիլ-պիրանո (թիոպիրանո) [4,3-d]թիենո[2,3-b]պիրիդինների, -թիենո [2,3-c]-2,7-նավթիրիդինների և -թիենո[2,3-b]իզոխինոլինների ածանցյալների ստացման մեթոդներ:

**SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 2-ALCOXYCARBONYL – PYRANO
(THIOPYRANO)[4,3-d]THIENO[2,3-b] PYRIDINES, THIENO[2,3-c]-2,7-
NAPHTHYRIDINES AND THIENO[2,3-b]ISOKHYNOLINES**

E. G. PARONIKYAN and A. S. NORAVYAN

The methods of synthesis of new derivatives of 1-amino-2-alcoxy-carbonyl-pyrano (thiopyrano) [4,3-d]thieno [2,3-b] pyridines, -thieno [2,3c]-2,7-naphtyridines and -thieno[2,3-b]isohynolines have been elaborated on the basis of derivatives of pyrano (thiopyrano) [3,4-c]pyridines, 2,7-naphthyridine and 5,6,7,8-tetrahydroisokhynoline-3(2H)-thiones.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Barker J.M.* // Adv. in Heterocyclic Chemistry, 1977, v. 21, p.65.
- [2] *Пароникян Е.Г., Норавян А.С., Вартамян С.А.* // Хим.-фарм. ж., 1987, т. 21, №5, с. 536.
- [3] Пат. Бельгии 858479 // С. А., 1978, v. 88, 190799 е.
- [4] Пат. Японии 60239488 // С. А., 1986, v. 104, 148853 S.
- [5] *Пароникян Е.Г., Мирзоян Г.В., Норавян А.С., Авакимян Д.А., Тер-Захарян Ю. З.* // Хим.-фарм. ж., 1993, т. 27, №11, с. 29.
- [6] *Пароникян Е.Г., Мирзоян Г.В., Норавян А.С., Арзанунц Э.М., Сукиасян Р.С., Саркисян И.С., Назарян И.М., Джагацпанян И.А.* // Хим.-фарм. ж., 1997, т. 31, №10, с. 34.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

Посвящается памяти М.Т.Дангыана

УДК 547.294.314.07+547.791/(088.8)

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-2-(2'-
МЕТИЛ-2'-КАРБОКСИ)ЭТИЛ-4-ПЕНТАНОЛИДОВ**

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, Э. В. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 2002

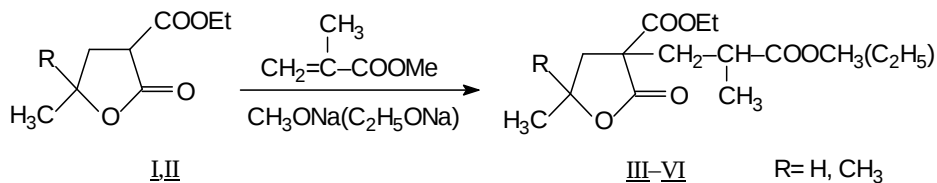
Конденсацией 4-замещенных-2-этоксикарбонил-4-пентанолидов с метилметакрилатом в условиях реакции Михаэля синтезированы 4-замещенные-2-этоксикарбонил-(2'-метил-2'-алкокси-карбонил)этил-4-пентанолиды. Щелочным гидролизом последних получены 4-замещенные-2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолиды, осуществлены некоторые превращения последних.

Библ. ссылок 5.

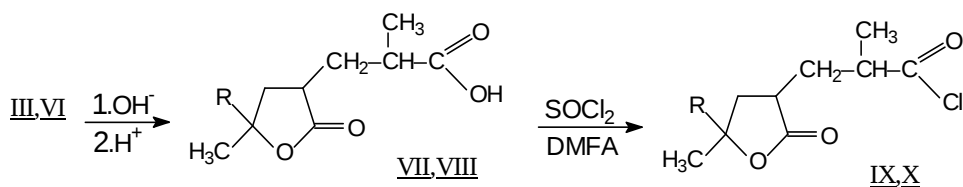
Ранее [1,2] нами был описан синтез эфиролактонов различного строения, на основе которых был получен ряд новых многофункциональных производных карбоксилатонов. Биологические исследования показали, что многие из них проявляют слабую противогрибковую активность, умеренное гипотензивное действие [3], а также противовоспалительную [4] и противоопухолевую активности [5].

С целью расширения арсенала функционально замещенных (-лактонов нами изучено поведение 4-замещенных-2-этоксикарбонил-4-пентанолидов I в условиях реакции Михаэля. В частности, исследована конденсация пентанолидов I с метиловым эфиром метакриловой кислоты (ММА) в присутствии метилата или этилата натрия. Варьированием условий конденсации показано, что наилучшие результаты получаются при прикапывании к предварительно нагретой до 55-60°C смеси пентанолида I и ММА метилата натрия так, чтобы температура смеси не превышала 60°C. При этом выходы целевых 4-замещенных-2-этоксикарбонил-(2'-метил-2'-метокси-карбонил)этил-4-пентанолидов III,IV достигают 75-76%. При проведении же

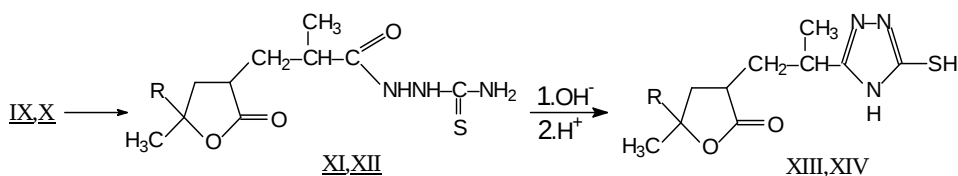
реакции в присутствии каталитических количеств этилата натрия в достаточном количестве этанола продукт конденсации подвергается переэтерификации с образованием 4-замещенных-2-этоксикарбонил-(2'-метил-2'-этоксикарбонил)этил-4-пентанолидов



Осуществлены щелочной гидролиз изфиролактонов III-V эфира лактонов III-VI. Показано, что реакция целесообразно проводить под действием 30% водного раствора едкого натра. В результате с высокими выходами получены 4-замещенные-2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолиды (VII, VIII). Соединения VII, VIII были переведены в соответствующие хлорангидриды взаимодействием с хлористым тионилем в присутствии каталитических количеств диметилформамида (ДМФА) в среде абсолютного бензола.



Для получения триазилол лактонов хлорангидриды IX, X поставлены во взаимодействие с тиосемикарбазидом в среде абсолютного ацетона, а затем полученные ацилтиосемикарбазины подвергнуты циклизации разбавленными растворами щелочей.



Показано, что циклизацию целесообразно проводить в 16% водном растворе едкого натра. Выходы 4-замещенных-2-[2'-метил-2'-(5-меркапто-1,2,4-триазилол-3)]этил-4-пентанолидов 68-75%.

Экспериментальная часть

ИК спектры жидких пленок веществ III-VI или суспензий соединений XI-XIV в вазелиновом масле получали на приборе "UR-20" или "Nicolet FTIR NEXUS". ЯМР ^1H спектры растворов веществ XI-XIV в DMCO-d_6 – на спектрометре "Varian Model Mercury-300" (300 МГц). ГЖХ проводили на

хроматографе “Varian Model 3600”, колонка DB 5 (15 м х 0,25 мм, толщина слоя 0,25 мк), детектор пламенно-ионизационный (300°C), температура колонок 180-250°C, газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя 18,9 мл/с. ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”, элюент – этанол:бензол:гексан – 3:3:10 (А) и этанол:бензол – 1:5(Б). Исходные 4-замещенные-2-этоксикарбонил-4-пентанолиды синтезированы по [2].

2-Этоксикарбонил-2-(2'-метил-2'-метоксикарбонил)этил-4-пентанолид

(III). Смесь 17,2 г (0,1 моля) 2-этоксикарбонил-4-пентанолида и 11 г (0,11 моля) метилового эфира метакриловой кислоты нагревают до 55°C и по каплям добавляют свежеприготовленный метилат натрия (0,2 г металлического натрия и 10 мл абс. метилового спирта) так, чтобы температура не превышала 60°C. После самопроизвольного понижения температуры перемешивают 1 ч, затем нагревают 2 ч при 60-65°C и охлаждают. Добавляют подкисленную воду (HCl) до pH 2-3 и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 20,4 г (75%), т. кип. 119-120°C/1 мм, n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,1418. Найдено, %: С 57,24; Н 7,45. $C_{13}H_{20}O_6$. Вычислено, %: С 57,85; Н 7,85. R_f 0,51 (А).

2-Этоксикарбонил-2-(2'-метил-2'-метоксикарбонил)этил-4,4-диметилбу-

танолид (IV) получен аналогично предыдущему из 9,3 г (0,05 моля) 4,4-диметил-2-этоксикарбонилбутанолида, 5,5 г (0,055 моля) метилового эфира метакриловой кислоты, 0,1 г металлического натрия и 5 мл абс. метанола. Выход 10,9 г (76%), т. кип. 123-124°C/1 мм, n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,1144. Найдено, %: С 58,85; Н 7,55. $C_{14}H_{22}O_6$. Вычислено, %: С 58,74; Н 7,60. R_f 0,52 (А).

2-Этоксикарбонил-2-(2'-метил-2'-этоксикарбонил)этил-4,4-диме-

тилбутанолид (VI) получен аналогично предыдущему из 18,6 г (0,1 моля) 2-этоксикарбонил-4,4-диметилбутанолида, 11 г (0,11 моля) метилового эфира метакриловой кислоты, 0,2 г металлического натрия и 40 мл абс. этанола. Выход 28,5 г (95%), т. кип. 127°C/1 мм, n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,0942. Найдено, %: С 59,90; Н 7,85. $C_{15}H_{24}O_6$. Вычислено, %: С 60,00; Н 8,00. R_f 0,44 (А). ИК спектры соединений III, VI, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O лактон), 1730 (C=O слож. эфир), 1183, 1230 (C-O-C).

2-(2'-Метил-2'-карбокси)этил-4,4-пентанолид (VII).

К 0,1 моля 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-2'-метокси- или этоксикарбонил)этил-4-пентанолида в условиях охлаждения добавляют 14 г (0,35 моля) 30% водного раствора гидроксида натрия. Перемешивают 1 ч без нагревания и 4 ч при 75-80°C. Охлаждают, подкисляют концентрированной соляной кислотой при охлаждении до pH 1-2. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Экстракты объединяют с основным веществом, промывают водой и сушат. После отгонки растворителя остаток подвергают декарбоксилированию и перегоняют в вакууме. Выход 17,1 г (92%), т. кип. 154-156°C/1 мм n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,1581. Найдено, %: С 57,90; Н 7,60. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 58,06; Н 7,53.

2-(2'-Метил-2'-карбокси)этил-4,4-диметилбутанолид (VIII) получен аналогично предыдущему соединению из 0,08 *моля* 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-2'-метокси- или этоксикарбонил)этил-4,4-диметилбутанолида и 11,2 г (0,28 *моля*) едкого натра в виде 30% водного раствора. Выход 13,9 г (87%), т.кип. 155°C/1 мм. т.пл. 72-73°C. Найдено, %: С 59,85; Н 8,10. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 60,00; Н 8,00. ИК спектры соединений VII, VIII, ν , cm^{-1} : 1738 (C=O лактон), 1700 (C=O кис. ассоц.), 1183, 1230 (C(O(C)), 2500-3400 (ОН шир. полоса). Проба кислот количественно титруется одним эквивалентом 0,1 N раствора едкого натра при комнатной температуре в присутствии фенолфталеина.

Хлорангидрид 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолида (IX). Смешивают 300 мл абс. бензола, 37,2 г (0,2 *моля*) 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолида, 26,2 г (0,22 *моля*) хлористого тионила и 0,4 мл диметилформамида. Температуру смеси в течение 2 ч доводят до кипения и выдерживают при этих условиях 1 ч. В вакууме водоструйного насоса удаляют бензол и избыток хлористого тионила, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 35,2 г (86%), т.кип. 117-119°C/1мм, p_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 1,1804. Найдено, %: С 52,70; Н 6,45. Cl 17,45. $C_9H_{13}O_3Cl$. Вычислено, %: С 52,81; Н 6,36; Cl 17,36.

Хлорангидрид 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4,4-диметилбутанолида (X) получен аналогично предыдущему из 150 мл абс. бензола, 20 г (0,1 *моля*) 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4,4-диметилбутанолида, 13,1 г (0,11 *моля*) хлористого тионила и 0,2 мл диметилформамида. Выход (91%), т.кип. 114-115°C/1 мм, p_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 1,1441. Найдено, %: С 55,05; Н 6,70. Cl 16,35. $C_{10}H_{15}O_3Cl$. Вычислено, %: С 54,92; Н 6,86; Cl 16,25. ИК спектры соединений IX, X, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лактон), 1780 (C=O хлорангидрид), 1185, 1210 (C-O-C).

Тиосемикарбазид 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолида (XI). К смеси 9,1 г (0,1 *моля*) тиосемикарбазида и 40 мл абс. ацетона прикапывают 10,2 г (0,05 *моля*) хлорангидрида 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолида в 10 мл абс. ацетона. Смесь перемешивают 0,5 ч при 20-25°C и 4 ч при кипении ацетона. После отгонки растворителя остаток охлаждают и добавляют воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 10,2 г (79%), т. пл. 167-168°C (водный спирт -1:1). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1,28 д (3H, CH_3); 1,41 с (3H, CH_3); 1,50, 2,00 дд (2H, CH_2 в цикле); 1,70-2,20 м (2H, CH_2 вне цикла); 2,70 м (1H, CH в цикле); 2,91 дк (H, CH вне цикла); 4,52-4,68 м (1H, CH в цикле); 7,29-7,65 уш.с. (2H, NH_2); 9,00-9,61 уш.с. (2H, NH); Найдено, %: С 46,25; Н 6,75; N 16,35; S 12,45. $C_{10}H_{17}N_3O_3S$. Вычислено, %: С 46,35; Н 6,56; N 16,22; S 12,36. Rf 0,51(Б).

Тиосемикарбазид 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4,4-диметилбутанолида (XII) получен аналогично предыдущему из 5,5 г (0,025 *моля*) хлорангидрида 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4,4-диметилбутанолида, 4,6 г (0,05 *моля*) тиосемикарбазида и 25 мл абс. ацетона. Выход 5,2 г (76%), т. пл. 177-179°C (водный 1H , δ , м.д.: 1,28 д (3H, CH_3); 1,34, 1,42 два с (6H, $2CH_3$); 1,64, 2,14 дд (2H, CH_2 в цикле); 1,78-2,20 м (2H, CH_2 вне цикла); 2,78 м (1H, CH в цикле); 2,97 дк (H, CH вне цикла); 7,42-7,81 уш.с. (2H, NH_2); 9,12-9,70 уш.с. (2H, NH); Найдено,

%: С 48,40; Н 7,15; N 15,50; S 11,60. $C_{11}H_{19}N_3O_3S$. Вычислено, %: С 48,50; Н 9,96; N 15,39; S 11,72. R_f 0,52(Б). ИК спектры XI, XII, (, cm^{-1} : 1750 (C=O лактон), 1690 (C=O амид), 1630 ((NH_2)), 1210 (COC), 3100-3425 (NH, NH_2 шир. полоса).

2-[2'-Метил-2'-(5-меркапто-1.2.4-триазилил-3)]этил-4-пентанолид(XIII).

Смесь 6,5 г (0,025 моля) тиосемикарбазида 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4-пентанолида и 2,5 г (0,0625 моля) едкого натра в виде 16% водного раствора нагревают 4 ч на кипящей водяной бане, охлаждают и подкисляют ко нщ. соляной кислотой до pH 2-3. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе. Выход 4,5 г (75%), т.пл. 195-196°C (водный спирт-1:2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1,27 д (3H, CH_3); 1,41 с (3H, CH_3); 1,61-2,05 дд (2H, CH_2 в цикле); 1,75-1,95 м (2H, CH_2 вне цикла); 2,70 м (1H, CH в цикле); 2,93 дк (H, CH вне цикла); 3,95-4,35 м (1H, CH в цикле); 12,95 уш.с. (1H, NH); 13,05 уш. с. (2H, SH); Найдено, %: С 49,60; Н 6,40; N 17,55; S 13,10. $C_{10}H_{15}N_3O_2S$. Вычислено, %: С 49,79; Н 6,22; N 17,43; S 13,28. R_f 0,53(Б).

2-[2'-Метил-2'-(5-меркапто-1.2.4-триазилил-3)]этил-4,4-диметилбутано-лид(XIV) получен аналогично предыдущему из 5,5 г (0,02 моля) тиосемикарбазида 2-(2'-метил-2'-карбокси)этил-4,4-диметилбутанолида и 24,4-диметилбутанолида и 2 г (0,05 моля) едкого натра, в виде 16% водного раствора. Выход 3,5 г (68%), т.пл. 204-206°C (водный спирт-1:2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1,25 д (3H, CH_3); 1,34, 1,42 два с (6H, $2CH_3$); 1,64 т и 2,14 дд (2H, CH_2 в цикле); 1,78-2,20 м (2H, CH_2 вне цикла); 2,78 м (1H, CH в цикле); 2,97 дк (H, CH вне цикла); 12,98 уш. с. (1H, NH); 13,00 уш. с. (1H, SH). Найдено, %: С 51,60; Н 6,85; N 16,60; S 12,40. $C_{11}H_{17}N_3O_2S$. Вычислено, %: С 51,76; Н 6,67; N 16,47; S 12,54. R_f 0,54(Б). ИК спектры XIII, XIV, ν , cm^{-1} : 1734 (C=O лактон), 1590 (C=N в цикле), 1240 (C-O-C), 3226, 3290 (NH).

4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-2-(2-ՄԵԹԻԼ-2-ԿԱՐԲՕՔՍԻ)ԷԹԻԼ-4-ՊԵՆՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐԱԿԱՆՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ,
Է. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

4-Տեղակալված-2-էթոքսիկարբոնիլ-4-պենտանոլիդները և մեթիլմետակրիլատի կոնդենսմամբ՝ Միխայելի ռեակցիայի պայմաններում, ստացվել են 4-տեղակալված-2-էթոքսիկարբոնիլ-2-(2'-մեթիլ-2'-ալկոքսիկարբոնիլ)էթիլ-4-պենտանոլիդներ: Վերջիններիս հիմնային հիդրոլիզը բերում է նոր կառուցվածքի կարբոքսիլակտոնների՝ 4-տեղակալված-2-(2'-մեթիլ-2'-կարբոքսի)էթիլ-4-պենտանոլիդների, որոնք դիմեթիլֆորմամիդի ներկայությամբ փոխազդելով թիոնիլքլորիդի հետ ստացվել են համապատասխան կարբոքսիլակտոնների քլորանհիդրիդները: Նոր տիպի լակտոնպարունակող հետերոցիկլիկ միացություններ սինթեզելու նպատակով ստացվել են կարբոքսիլակտոնների թիոսեմիկարբազիդները, որոնց հիմնային ցիկլացմամբ տրիագոլիլլակտոններ 4-տեղակալված-2-[2'-մեթիլ-2'-(5-մերկապտո-1,2,4-տրիագոլիլ-3)]էթիլ-4-պենտանոլիդներ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 4-SUBSTITUTED-2-METHYL-2-(2'-METHYL-2'-CARBOXY)ETHYL-4-PENTANOLIDS

V. S. HAROUTYUNYAN, T. V. KOCHIKYAN,
E. V. HAROUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN

By means of condensation of 4-substituted-2-ethoxycarbonyl-4-pentanolids with metacrylic acid methyl ester in Michael reaction conditions 4-substituted-2-ethoxycarbonyl-2-(2'-methyl-2'-alkoxycarbonyl)ethyl-4-pentanolids have been obtained. Alkaline hydrolysis of latter leads to the carboxylactones of new structure, which were passed to the corresponding chloranhydrides by interaction with thionyl chloride in the presence of dimethylformamide. Aiming to obtain lactone-containing heterocyclic compounds of new structure chloranhydrides were transformed to thiosemicarbazides of corresponding lactono-acids and further latter were passed to the 4-substituted-[2'-methyl-2'-(5-mercapto-1,2,4-triazolil-3)]ethyl-4-pentanolids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Арутюнян В.С., Кочилян Т.В., Залинян М.Г. // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №1, с. 668.
- [2] Кочилян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 2002, т. 38, вып. 3, с. 411.
- [3] Арутюнян В.С., Кочилян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И., Антадзе М.Г. // Арм. хим.ж., 1985, т. 38, №11, с. 668.
- [4] Кочилян Т.В. Автореф. дисс. "Новые синтезы на базе 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов" канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1985.
- [5] Арутюнян В.С., Кочилян Т.В., Аветисян А.А., Кинзирский А.С. // Актуальные проблемы экспериментальной и клинической медицины. Сб. статей республ. гематологич. центра. Ереван, 1998, с. 409.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

Посвящается памяти М.Т.Дангыана

УДК 547.867.1.07.724

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦЕТИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА С
ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ
ВОЗМОЖНОСТИ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ТАУТОМЕРИИ В
СИНТЕЗИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ**

**А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН,
Л. В. КАРАПЕТЯН и С. А. СОГОМОНЯН**

Ереванский государственный университет

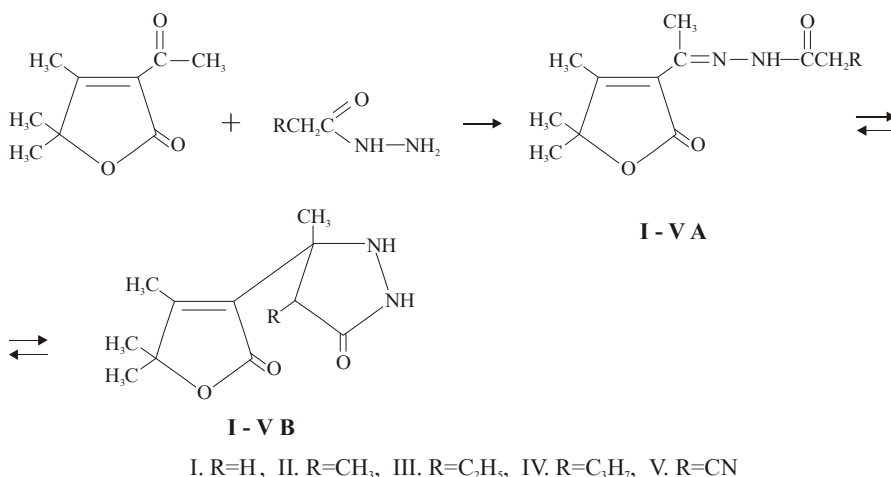
Поступило 28 II 2002

Взаимодействием 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с гидразидами некоторых карбоновых кислот синтезированы соответствующие алкил(цианалкил)карбонилгидразоны. Изучена возможность кольчато-цепной таутомерии в синтезированных системах, а также их биологическая активность. Установлено, что, по данным ПМР, синтезированные соединения находятся только в линейной форме, в условиях же снятия масс-спектров происходит циклизация систем с электроноакцепторными группами.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

Ранее была показана возможность кольчато-цепной таутомерии в алкилиденгидразидах циануксусной кислоты—продуктах взаимодействия гидразида циануксусной кислоты и ряда альдегидов и кетонов [1,2]. В продолжение исследований по синтезу новых производных 2-бутен-4-олидов и с целью изучения возможности кольчато-цепной таутомерии в этих системах нами было исследовано взаимодействие 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с гидразидами циануксусной и ряда алифатических карбоновых кислот. Найдены оптимальные условия реакции. Показано, что наилучшие выходы соединений **I-V** (75-90%) получают при кипячении в среде абс. этанола эквимольных количеств исходных компонентов в течение 7-8 ч.

Строение синтезированных соединений устанавливалось на основании ИК и ПМР спектральных данных (табл. 2), свидетельствующих об отсутствии циклической (пиразолидоновой) **B** формы в указанных системах. Так, в ИК



спектрах присутствуют поглощения при 1620 и 1660 см^{-1} , которые характерны для сопряженных C=C и C=N связей. В ПМР спектрах наличие сигналов метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$) в ацильной части молекулы (2,4-3,9 м.д. в зависимости от конкретного строения) и отсутствие сигнала протона метиновой группы ($-\text{CH}-$) говорят об исключительном наличии линейной формы.

Следует отметить, что в ПМР спектрах, снятых в диметилсульфоксиде и хлороформе, было замечено интересное обстоятельство, а именно, если в дейтерированном хлороформе сигналы метильных групп при C=C и C=N связях выходят слитно при 2,2-2,3 м.д., то в ДМСО- d_6 или в смеси этих растворителей (2/3ч CDCl_3 +1/3ч ДМСО- d_6) сигналы указанных метильных групп выходят раздельно в виде дублета.

Считается [2], что для точной и однозначной идентификации кольчато-цепных таутомеров ИК и ПМР спектры мало информативны, и для этой цели применяют метод анализа масс-спектров электронного удара в газовой фазе.

Проведенные масс-спектральные исследования показали, что среди синтезированных соединений соединение V ($\text{R}=\text{CN}$) в газовой фазе выступает в циклической пиразолидоновой форме, о чем свидетельствуют сигналы соответствующих фрагментов.

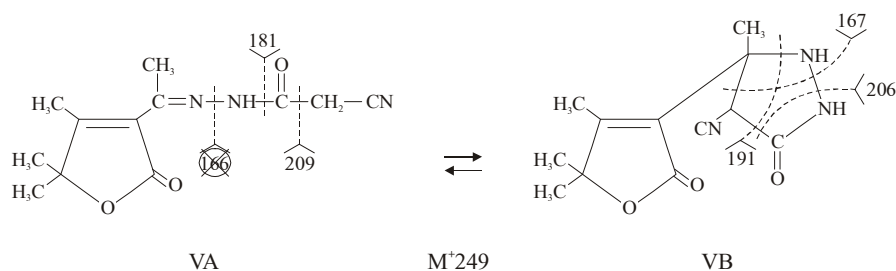


Таблица 1

Физико-химические константы соединений I-VA

Соединение	R	Т. пл., (С	R _f	Выход, %
I	H	178	0,41	85
II	CH ₃	144	0,52	81
III	C ₂ H ₅	140	0,59	79
IV	C ₃ H ₇	126	0,65	75
V	CN	182	0,5	90

♦ ацетон-бензол (2:1)

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений I-VA

Соединение	ПМР спектр, δ, м.д., J, Гц, CDCl ₃	ИК спектр, ν, см ⁻¹
I	1,5с/6H, 2CH ₃ /, 2,25с/6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, 2,29с/3H, CH ₃ -CO/, 8,96с/1H, NH/ ➤ 1,5с/6H, 2CH ₃ /, 2,24с/3H, CH ₃ -C=N/, 2,26с/3H, CH ₃ -C=C/, 2,29с/3H, CH ₃ -CO/, 8,96с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1650/C=O амидный/ 1755/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
II	1,2т/3H, CH ₃ /, 1,4с/6H, 2CH ₃ /, 2,25с/6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, 2,7 к/2H, CH ₂ /, 9,6с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1720/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
III	1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, тCH ₃ /, 1,7м/тH, CH _т -CH _т -CH ₃ /, т,ттс /6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, т,6т/тH, CH _т -CH _т -CH ₃ /, 8,9с/1H, NH/ ➤ 1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, тCH ₃ /, 1,7м/тH, CH _т -CH _т -CH ₃ /, т,тс/3H, CH ₃ -C=N/, т,22с/3H, CH ₃ -C=C/, 2,6т/2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ /, 10,0с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1755/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
IV	1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, тCH ₃ /, 1,3-т,0м/4H, CH _т -CH _т -CH _т -CH ₃ /, т,т5с/6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, т,7т/2H, CO-CH ₂ /, 9,2с/1H, NH/ ➤ 1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, 2CH ₃ /, 1,3-2,0м/4H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ /, 2,22с/3H, CH ₃ -C=N/, 2,24с/3H CH ₃ -C=C/, 2,65т/2H, CO-CH _т /, 9,9с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1760/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
V	♦ 1,5с/6H, тCH ₃ /, т,14с/3H, CH ₃ -C=C/, т,17с/3H, CH ₃ -C=N/, 3,98с/тH, CH _т -C≡N/, 11,4с/1H, NH/	1640/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1760/C=O лактонный/ 2280/C(N/ 3200/NH ассоц. с C=O/

➤ т/3CDCl₃ + 1/3(CD)_тCO♦ (CD)_тCO

Так, кроме сигнала иона с m/z 209 (M^+-CH_2CN), имеется сигнал иона с m/z 206 (M^+-NHCO), который может образоваться лишь из циклической формы. О наличии циклической формы свидетельствуют также сигналы ионов с m/z 191 ($M^+-CO-N_2H_2$) и 167 ($M^+-NH-COCHCN$) и отсутствие сигнала иона с m/z 166, характерного для линейной формы. Во всех остальных случаях циклический изомер не обнаружен. Как и следовало ожидать, наличие электроноакцепторных групп как в карбонильной, так и в ацильной части молекулы, или хотя бы в одной из них, способствует образованию пиразолидоновой формы. Однако нельзя исключить, что образование циклического продукта обусловлено условиями снятия масс-спектров, а не наличием кольчато-цепной таутомерии.

Из синтезированных соединений соединения **I** и **IV** прошли испытания на биологическую активность на кафедре генетики биологического факультета ЕГУ. Изучалось их воздействие на прорастание и динамику роста семян овса. Проведенные опыты показали, что семена овса сорта “Арарат-7” показали различную реакцию по отношению к испытуемым соединениям (табл. 3). Хотя растворы соединений **I** и **IV** по всем показателям превосходят данные контрольного опыта (всхожесть семян и динамика роста), однако сравнительно высокие показатели получены при использовании растворов соединения **IV** всех взятых концентраций (0,1, 0,01, 0,001%). Что касается соединения **I**, то сравнительно высокие показатели получены при применении растворов 0,1% концентрации.

Таблица 3

Влияние растворов веществ **I и **IV** на всхожесть и динамику роста семян овса сорта “Арарат-7”**

Опыт	Вещество	Концентрация, %	Время обработки, ч	Всхожесть, %	Динамика роста, см		
					5.05.99г.	10.05.99г.	17.05.99г.
1	I	0,001	5	55	7,6	12,5	20
2	I	0,01	5	36	6,5	11	17
3	I	0,1	5	76	7,7	19,4	29,7
4	IV	0,001	5	94	8,5	21,7	34
5	IV	0,01	5	70	12	20	35
6	IV	0,1	5	97	10	20	37
контр.опыт	Дистиллир. вода	—		85	8,3	18,7	28

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре “Specord 751R” в вазелиновом масле, ПМР спектры – на спектрометрах “Mercury-300 Varian” (с рабочей частотой 300 МГц) и “Tesla BS-497” (с рабочей частотой 100 МГц) с применением в качестве внутреннего стандарта ГМДС. Чистота синтезированных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, проявление – парами йода и в УФ-свете.

2-Ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид был синтезирован по известной методике[3], а гидразиды кислот – взаимодействием соответствующих этиловых эфиров с гидразингидратом, также по известным методикам [4,5].

Соединения I-VA. Смесь 0,42 г (0,0025 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 0,0025 моля гидразида карбоновой кислоты и 6 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником в течение 7–8 ч. После отгонки части растворителя выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Физико-химические константы, ИК и ПМР спектральные данные приведены в табл. 1 и 2.

2-ԱՅԵՏԻԼ-3,4,4-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՎ ՕՂԱԿԱ-ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՅԱՆ, Լ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ս. Ա.
ՍՈՂՈՍՈՆՅԱՆ

Ցիանքացախաթթվի, ինչպես նաև ալիֆատիկ շարքի որոշ կարբոնաթթուների հիդրազիդների և 2-ացետիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան ալկիլ (ցիանալկիլ)կարբոնիլհիդրազոնները: Սինթեզված համակարգերում ուսումնասիրվել է օդակա-շղթայական տաուտոմերիայի հնարավորությունը: ՊՄՌ սպեկտրալ տվյալները հաստատել են, որ սինթեզված միացություններն ունեն միայն զծային կառուցվածք, իսկ մասս-սպեկտրալ անալիզի պայմաններում տեղի է ունենում ցիկլացում այն համակարգերում, որտեղ առկա են էլեկտրոակցեպտոր խմբեր: Սինթեզված միացություններից I և IV ցուցաբերել են կենսաբանական ակտիվություն: Ուսումնասիրվել է նրանց ազդեցությունը զարու “Արարատ- 7” տեսակի սերմերի ծլունակության և աճի դինամիկայի վրա: Փորձարկվող նյութերը բոլոր ցուցանիշներով գերազանցել են ստուգիչ փորձի տվյալները:

THE INTERACTION OF 2-ACETYL-3,4,4-TRIMETHYL-2-BUTENE-4-OLIDE WITH CARBONIC ACIDS HYDRAZIDES AND THE STUDY OF POSSIBILITY OF RING-CHAIN TAUTOMERISM IN SYNTHESIZED SYSTEMS

A. A. AVETISSYAN, G. G. TOKMAJYAN,
L. V. KARAPETYAN and S. A. SOGHOMONYAN

The interaction between 2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide and cyano-acetic acid hydrazide and a number of aliphatic carbonic acids hydrazids gives corresponding alkyl(cyanoalkyl)carbonylhydrazones. It has been elaborated optimal conditions of reactions and it has been shown that this interaction proceeds by boiling the mixture of eqvimolar initial compounds in absolute ethanol environment for 7-8 hours, which gives final products **I-V** with high yields (75-90%).

The structure of obtained compounds has been established by the methods IR and NMR spectroscopy, which testify the presence of chain (hydrazone) **A** shape and the absence of ring (pyrazolidone) **B** shape.

It has been studied the possibility of ring-chain tautomerism in obtained systems. Carried out the mass-spectral investigations show that among the obtained compounds compound **V** in gas-phase exists on the whole by ring shape and partially by chain shape.

Thus, the presence of electronacceptor groups both in acyl and carbonyl parts of molecule or at least in one of them promotes the formation of ring (pyrazolidone) shape.

Compounds **I** and **IV** have biological activity. It has been studied their influence on the germination and the dynamics of the growth of "Ararat 7" oats' seeds. It has been shown that the solutions of both compounds by all indexes predominate the data of control experiment, however comparatively high indexes have been recieved by using the solutions of different (0,1%, 0,01%, 0,001%) concentrations of compound **IV**. The same can be said about the solution of 0,1% concentration of compound **IV**.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аветисян А.А., Каграманян А.А., Маркарян Ш.А., Меликян Г.С.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №6, с. 385.
- [2] *Овчаренко В.В., Терентьев П.Б., Аветисян А.А., Каграманян А.А.* // ХГС, 1995, №11, с. 1525.
- [3] *Аветисян А.А., Мангасарян И.А., Меликян Г.С., Дангян М.Т.* // ЖОрХ, 1971(7), с. 962.
- [4] *Органические реакции* // под ред. Кочешкова К. А., 1951, М., ИЛ, сб. 3, с. 366.
- [5] *Хейльброн И., Бенбери Г. М.* Словарь органических соединений, 1949, М., ИЛ, т. 1, с. 6, с. 372, т. 3, с. 517.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

Посвящается памяти М.Т.Дангыана

УДК 547.294.314.07

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ (R)-S-5-(3-ГИДРОКСИ-4-
ИЗОАМИЛОКСИ)БУТИЛ-4-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ-ЦИСТЕИНА И
(R)-S-5-(3-ГИДРОКСИ)ПРОПИЛ-4-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ-
ЦИСТЕИНА

А. С. САГИЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЫАН, Н. Р. МАРТИРОСЯН, С. А. ДАДАЯН,
В. И. ТАРАРОВ, Ю. Н. БЕЛОКОНЬ, Т. В. КОЧИКЯН,
В. С. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

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

Поступило 25 II 2002

Осуществлено асимметрическое присоединение по Михаэлю гетероциклических тиолов 3-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил- и 3-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазолов к активной С=С связи дегидроаланина в хиральном Ni(II) комплексе оснований Шиффа с (S)-2-N-(N'-бензилпропил)аминобензофеноном. Стереоселективность нуклеофильного присоединения превышает 94%. После кислотного разложения смеси диастереомерных комплексов (S,R)- и (S,S)-абсолютной конфигурации выделены оптически активные аминокислоты — (R)-s-5-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил- и (R)-s-5-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеины с высокой энантиомерной чистотой (э. ч. >98%).

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Оптически активные β-замещенные α-аминокислоты являются компонентами многих важных физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1, 2]. К числу таких соединений относятся также s-замещенные цистеины [3, 4]. Кроме этого, в последнее время s-замещенные цистеины успешно применяются для синтеза хиральных диаминовых лигандов, входящих в состав селеновых комплексов с ионами Ti(VI) и Cu(II) в качестве хиральных катализаторов в асимметрических реакциях триметилсилилцианирования альдегидов [5].

Ранее нами был разработан универсальный метод асимметрического синтеза ряда s-алкил- и s-арилзамещенных (R)-цистеинов присоединением соответствующих тиолов к хиральному комплексу [(S) – BPB – Δ – Ala]Ni(II), с последующим разложением полученных комплексов и выделением целевых s-замещенных (R)-цистеинов [6-8].

По аналогичной схеме недавно был осуществлен асимметрический синтез гетероциклически замещенных производных цистеина — (R)-s-5-(3-гидрокси)пропил- и (R)-s-5-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеинов [9].

В настоящей работе сообщается об асимметрическом присоединении гетероциклических тиолов 3-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил- и 3-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазолов (**2** и **3**) к активной электрофильной двойной C=C связи дегидроаланина в хиральном комплексе иона Ni(II) оснований Шиффа с (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном ((S)-BPB) (**8**) (**1**).

Хиральный плоско-квадратный комплекс Ni(II) оснований Шиффа дегидроаланина и (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона — [(S) – BPB – Δ – Ala]Ni(I I) (**1**) был синтезирован согласно ранее разработанному методу [10].

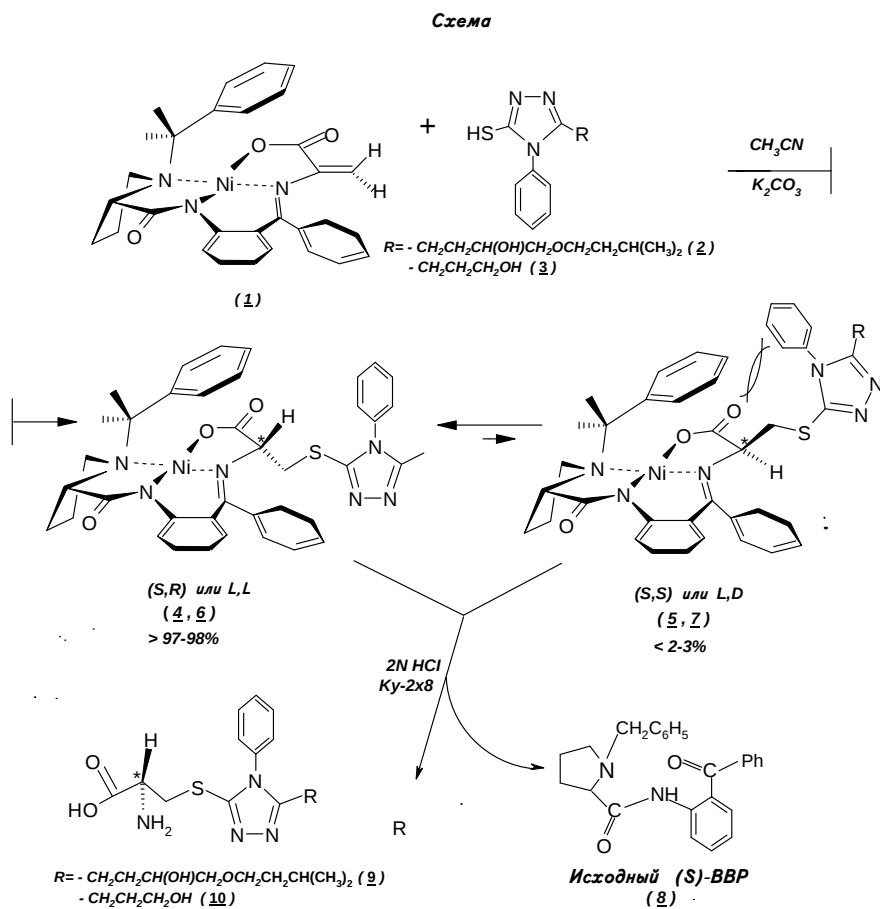
Гетероциклические тиолы 3-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил- и 3-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазолы (**2** и **3**) были синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ.

Асимметрическое нуклеофильное присоединение гетероциклических тиолов **2** и **3** к двойной C=C связи дегидроаминокислотного фрагмента комплекса **1** происходит в среде ацетонитрила в присутствии безводного поташа при 25°C (схема).

Присоединение гетероциклических тиолов происходит в условиях основного катализа. При этом в начале реакции (через 5-10 мин) избыток основного диастереомера (S,R)- или L,L-абсолютной конфигурацией (**4**, **6**) с меньшим значением R_f на SiO₂ составляет 87-90%, что является следствием кинетической стереоселективности. Затем постепенно устанавливается термодинамическое равновесие, при котором избыток этого диастереомера достигает 97-98%. За ходом реакции присоединения следили методом ТСХ на SiO₂ в системе растворителей CHCl₃-CH₃COCH₃ (2:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1** и установлению равновесия между диастереомерами **4**, **6** и **5**, **7**. Соотношение диастереомеров и химические выходы на стадии нуклеофильного присоединения представлены в таблице.

С целью установления абсолютной конфигурации диастереомеров небольшую часть реакционной смеси (~2 г), после установления кинетического равновесия, хроматографировали на колонке с SiO₂ (20x2 см) в системе растворителей CHCl₃-CH₃COCH₃ (2:1) и исследовали абсолютную конфигурацию спектрополяризметрическим методом (рис. 1). Сравнение кривых дисперсии оптического вращения (ДОВ) синтезированных диастереомеров с кривыми ДОВ ранее полученных аналогично построенных диастереомерных комплексов s-бензил-(R)- и s-бензил-(S)-цистеинов [8] показывает, что основные диастереомеры

с меньшим значением R_f на SiO_2 (**4**, **6**) имеют (S,R)- или L,L-абсолютную конфигурацию, а более подвижные диастереомеры (**5**, **7**) — (S,S)- или L,D-абсолютную конфигурацию.



После установления термодинамического равновесия реакционная смесь была разложена обработкой 2N HCl при 45-50°C. Оптически активные целевые аминокислоты были деминерализованы с помощью катионита Ку-2х8 в H^+ форме и перекристаллизованы из 70% этанола. Получены оптически активные s-гетероциклически замещенные производные цистеина — (R)-s-5-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил- и (R)-s-5-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеины (**9** и **10**). При этом исходный хиральный реагент (S)-BPB регенерируется с химическим выходом >96% и без потери исходной оптической чистоты.

Оптическая чистота синтезированных аминокислот **9** и **10**, по данным хирального жидкостного хроматографического анализа высокого разрешения, превышает 99,5 % (рис.2).

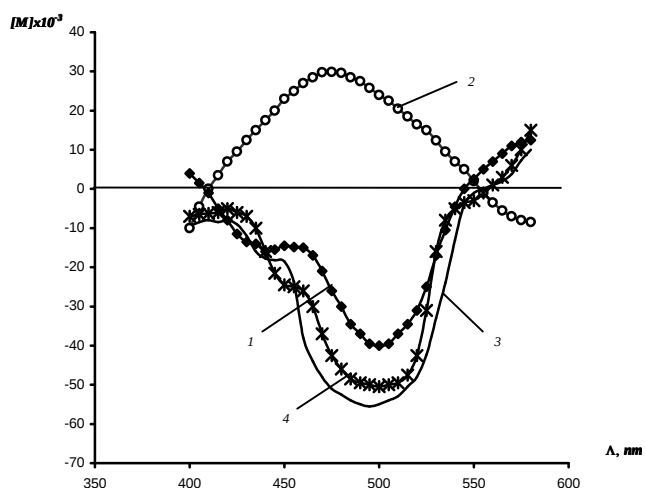


Рис.1 Кривые ДОВ комплексов в CH_3OH (25°C): 1) $[(S)\text{-BPB-s-Benzyl-(R)-Cys}]\text{Ni(II)}$ [6]; 2) $[(S)\text{-BPB-s-Benzyl-(S)-Cys}]\text{Ni(II)}$ [6]; 3) 4; 4) 6.

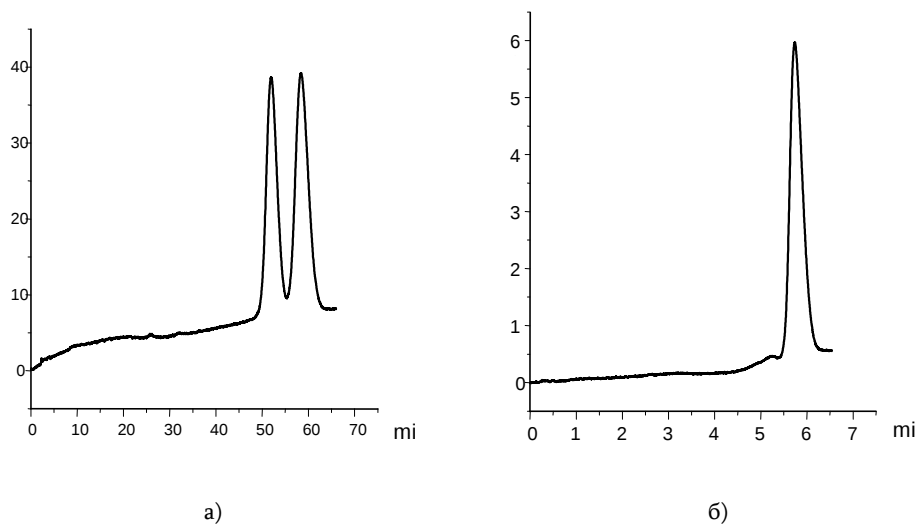


Рис.2 Хиральная жидкостная хроматограмма аминокислоты 10 (хиральная фаза – Crownpak CR (+), элюент – HClO_4 , скорость элюции – $0,4 \text{ мл/мин}$, $T=20^\circ\text{C}$): а) Рацемическая смесь; б) Синтезированный образец L-абсолютной конфигурации.

**Химический выход и соотношение полученных диастереомеров
на стадии нуклеофильного присоединения гетероциклических
тиолов **2** и **3** к комплексу **1****

№	Нуклеофил	Т, °C	Соотношение, %*				Время уста- новления термодина- мического равновесия, ч	Химиче- ский выход, %**
			кинетиче- ское (10 мин)		термодина- мическое			
			(S,R)	(S,S)	(S,R)	(S,S)		
1	3-(3-гидрокси-4- изоамило- кси)бутил-4- фенил-5- меркапто-1,2,4- триазол	25	88	12	98	2	5	≥96
3	3-(3-гидрокси) пропил-4- фенил-5-мер- капто-1,2,4- триазол	25	82	18	97	3	7	≥96

Примечания: * – соотношение диастереоизомеров определено спектрофотометрическим методом при $\lambda=360-400$ нм, после их разделения; ** – химический выход на стадии присоединения определен методом ТСХ.

Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота “Reanal” (Будапешт), силикагель L-40/100 μ “Chemapol Praha” (Прага), ионообменная смола Ку-2х8, K₂CO₃, CHCl₃, (CH₃CO)₂O, CH₃COOH, (CH₃)₂CO, C₂H₅OH, CH₃CN «Реахим». CH₃CN перед использованием очищали согласно [10]. Спектры ЯМР ¹H снимали на приборах “Mercury-300 Varian” (300 МГц), кривые ДОВ — на спектрополяриметре “Jasco ORD/UV-5”, оптическое вращение $[\alpha]_D^{25}$ измеряли на поляриметре “Perkin Elmer-341”, соотношение диастереомеров после их разделения на SiO₂ определяли на спектрофотометре “Specord M-40” при длине волны 360-400 нм. Исходный комплекс [(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) (**1**) был синтезирован согласно [6], а нуклеофильные реагенты **2** и **3** были синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ.

Оптическая чистота синтезированных аминокислот **9** и **10** была определена в Институте органического катализа при университете г.Ростока (Германия) методом хиральной жидкостной хроматографии высокого разрешения: хиральная фаза — Crownpak CR (+), элюент — HClO₄ (pH=2), скорость элюции — 0,4 мл/мин, T=5 °С.

Общая методика асимметрического синтеза **9 и **10**.** 5,1 г (10 ммоль) комплекса **1** растворяли в 20 мл CH₃CN, при перемешивании добавляли 2,5 г (18 ммоль)

K₂CO₃. Затем 5,025 г (15 ммоль) **2** или 3,525 г (15 ммоль) **3** растворяли в 10 мл CH₃CN и в токе аргона медленно добавляли к реакционной смеси. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение 2-3 ч. За ходом нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO₂ в системе растворителей CHCl₃-CH₃COCH₃ (2:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1**. После установления между диастереомерами термодинамического равновесия реакционную смесь фильтровали, осадок промывали CHCl₃, хлороформный раствор упаривали досуха под вакуумом. Небольшую часть смеси (~1 г) хроматографировали на колонке с SiO₂ (30х3см), используя в качестве элюента смесь CHCl₃-CH₃COCH₃ (2:1). Основную фракцию с меньшим значением R_f на SiO₂ упаривали досуха и исследовали структуру методом ЯМР ¹H. Соотношение (S,R)- и (S,S)-диастереомеров продуктов присоединения нуклеофилов определяли спектрофотометрическим методом после их разделения на SiO₂.

Химические выходы и соотношения (S,R)- и (S,S)-диастереомеров представлены в таблице. Для установления абсолютной конфигурации диастереомерных комплексов продуктов нуклеофильного присоединения снимали кривые ДОВ основных диастереомеров **4** и **6** и сравнивали с кривыми ДОВ ранее синтезированных аналогично построенных комплексов ((S)-BPB-s-Benzyl-(S)-Cys(Ni(II) и ((S)-BPB-s-Benzyl-(R)-Cys(Ni(II) (рис. 1).

Целевые аминокислоты **9** и **10** выделяли из реакционной смеси по следующей методике: сухой остаток смеси продуктов присоединения (6,8 г) растворяли в 40 мл CH₃OH и медленно добавляли к 40 мл нагретого до 50°C 2 N раствора HCl. После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный хиральный реагент (S)-BPB (**8**). Для полного отделения (S)-BPB водный фильтрат экстрагировали CHCl₃ (2(20 мл). Из водного слоя выделяли оптически активную аминокислоту с помощью катионита Ку-2(8 в H⁺ форме, используя в качестве элюента 5% водно-спиртовой раствор NH₄OH (вода-спирт, 5:1). Элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали из водно-спиртового раствора (1:4). Получены следующие оптически чистые целевые аминокислоты: 3,48 г (8,25 ммоль) (R)-s-5-(3-гидрокси-4-изоамил-окси)бутил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина (**9**) и 2,77 г (8,6 ммоль) (R)-s-5-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина (**10**).

Физико-химические константы и спектральные данные синтезированных комплексов (4, 6) и целевых аминокислот (9, 10):

((S)-BPB-(R)-s-5-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин(Ni (II) (4): Тпл. 69-71°C. Найдено, %: С 64,04; Н 5,98; N 9,62. C₄₅H₅₀N₆O₅SNi. Вычислено, %: С 63,93; Н 5,92; N 9,94. Спектр ЯМР ¹H в CDCl₃ достаточно сложный и трудно интерпретируемый (в нем присутствуют несколько АВХ и АВ систем). Однако набор необходимых сигналов и значение их интегралов подтверждают правильность ожидаемой структуры. [α]_D²⁵ = 1463,63° (с = 0,05; CHCl₃).

((S)-BPB-(R)-s-5-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин(Ni(II) (6): Т_{пл.} 138-140(С. Найдено, %: С 63,32; Н 4,72; N 8,68. С₃₉Н₃₈N₆O₄SNi. Вычислено, %: С 63,85; Н 4,92; N 7,98. Спектр ЯМР ¹H в CDCl₃ достаточно сложный и трудно интерпретируемый. Однако набор необходимых сигналов и значение их интегралов подтверждают правильность ожидаемой структуры. [α]_D²⁵ = 2108,33° (с = 0,05; CHCl₃).

(R)-s-5-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (9): Т_{пл.} 163-165(С. Найдено, %: С 57,01; Н 7,16; N 13,15. С₂₀Н₃₀N₄O₄S. Вычислено, %: С 56,87; Н 7,11; N 13,27. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, (, м.д.): 0,88 2д (6H, 2CH₃); 1,7 м (2H, -CH₂-C-O-); 1,55 м (1H, O-C-C-C-CH_A); 1,62 м (1H, (Me)₂-CH); 1,72 м (1H, O-C-C-CH_B); 2,53 м (2H, -CH₂-Het); 3,12 и 3,21 2м (2H, O-CH₂-); 3,35 т (2H, -CH₂-O); 3,55 м (1H, O-C- CH-); 4,2 м (1H, S-CH_A); 4,43 м (1H, α-CH); 4,68 м (1H, S-CH_B); 7,2-7,62 м (5H, C₆H₅). [α]_D²⁵ = -16,86° (с = 1 ;6N HCl).

(R)-s-5-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (10): Т_{пл.} 220-221(С. Найдено, %: С 49,34; Н 7,11; N 12,92. С₁₄H₁₈N₄O₃S. Вычислено, %: С 48,54; Н 7,19; N 12,25. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, (, м.д.): 1,85 м (2H, -C-CH₂-C-, J=6,5 и 7,5 Гц); 2,7 т (2H, C-CH₂-Het, J=7,5 Гц); 3,6 т (2H, CH₂-O, J=6,5 Гц); 4,78 д (1H, α-CH, J=4,5 и 6,3 Гц); 4,89 2д (1H, S-CH_A, J=6,3 и 15 Гц); 5,0 2д (1H, S-CH_B, J=4,5 и 15 Гц); 7,44-7,5 м (2H, PhH); 7,74 м (3H, PhH). [α]_D²⁵ = -22,31° (с = 1; 6N HCl).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (Грант ISTC № A-356).

(R)-S-5-(3-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-4-ԻԶՈԱՄԻԼՕՔՍԻ)ԲՈՒՖԵՆԻԼ-4-ՖԵՆԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-3-ԻԼ-ՑԻՍՏԵԻՆԻ ԵՎ (R)-S-5-(3-ՀԻԴՐՕՔՍԻ)ՊՐՈՊԻԼ-4-ՖԵՆԻԼ-1,2,4- ՏՐԻԱԶՈԼ-3-ԻԼ-ՑԻՍՏԵԻՆԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՄԱՂՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈԼՉԱՆՅԱՆ, Ն. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Ի. ՏԱՐԱՐՈՎ, ՅՈՒ. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված է (R)-s-5-(3-հիդրօքսի-4-իզոամիլօքսի)բուտիլ-4-ֆենիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիսթեինի և (R)-s-5-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ֆենիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիսթեինի ասիմետրիկ սինթեզի բարձր սելեկտիվ մեթոդ:

Մեթոդը հիմնված է Ni(II) հետ դեհիդրոալանինի և (S)-2N-(N`-բենզիլպրոլիլ) ամինոբենզոֆենոն քիրալային ռեագենտի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի դեհիդրոալանինի մնացորդի էլեկտրոֆիլ կրկնակի C=C կապին 3-(3-հիդրօքսի-4-իզոամիլօքսի)բուտիլ-4-ֆենիլ-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլ և 3-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ֆենիլ-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլ նուկլեոֆիլների ասիմետրիկ միացման ռեակցիաների վրա՝ առաջացած դիաստերիոիզոմեր կոմպլեքսների խառնուրդի հետագա աղաթթվային քայքայմամբ և նպատակային օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուների անջատմամբ: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիայի ստերեոսելեկտիվությունը կազմում է 97-98%, իսկ անջատված նպատակային ամինաթթուների՝ (R)-s-5-(3-հիդրօքսի-4-իզոամիլօքսի) բուտիլ-4-ֆենիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիսթեինի և (R)-s-5-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ֆենիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիսթեինի, օպտիկական մաքրությունը գերազանցում է 98%:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (R)-S-5-(3-HYDROXY-3-IZOAMILOXY)BUTYL-4-PHENYL-1,2,4-TRIAZOL-3-YL-CYSTEINE AND (R)-S-5-(3-HYDROXY)PROPYL-4-PHENYL-1,2,4-TRIAZOL-3-YL-CYSTEINE

**A. S. SAGHIYAN, A. V. GEOLCHANYAN, N. R. MARTIROSYAN, V. I. TARAROV,
Yu. N. BELOKON', T. V. KOCHIKYAN, V. S. HARUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN**

An efficient method for asymmetric synthesis of (R)-s-5-(3-hydroxy-4-izoamiloxy)butyl-4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine and (R)-s-5-(3-hydroxy)propyl-4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine via asymmetric Michael addition of heterocyclic thiol's to the electrophile C=C bond of dehydroalanine in Ni(II) complex of Schiff's bases by a chiral reagent (S)-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone with following decomposition of the reaction mixtures and isolation of the resulting amino acids has been developed. 3-(3-hydroxy-4-izoamiloxy)butyl-4-phenyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (**2**) and 3-(3-hydroxy)propyl-4-phenyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (**3**) were used as nucleophilic reagents. Addition results in high stereoselectivity (up to 97%) and good chemical yields. The obtained diastereoisomeric complexes with (S,R)- and (S,S)-absolute configuration were separated on SiO₂ and determined by the usual chemical and physical methods. After the mixture of diastereoisomeric complexes had been decomposed in 2 N HCl, optically active s-substituted of heterocyclic α-cysteine with (R)-absolute configuration and initial chiral reagent with initial optical purity were isolated.

Thus (R)-s-5-(3-hydroxy-4-izoamiloxy)butyl-4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine and (R)-s-5-(3-hydroxy)propyl-4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine with (R)-absolute configuration in high optical purity (>98%) were synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чипенс Г.И., Славинская В.А., Силе Д.Е., Крейле Д.П., Корчагова Э.Х., Страутиня А.К. // Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1985, с. 259.
- [2] Toshima T., Nomoto S., Wakamiya T., Shiba T. // J. Antibiot., 1976, v. 27, p. 1076.
- [3] Schmidt U., Oler E. // Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 1976, v. 15, №1, p. 42.
- [4] Bovarnik M.R. // J. Biol. Chem., 1943, v. 148, p. 151.
- [5] Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Дадаян С. А., Арутюнян С.Р., Оганесян А.Х., Оганесян А.М., Аветисян А.А., Тараров В.И., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н., Норт М. // Хим.ж.Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 73.
- [6] Белоконов Ю.Н., Джамгарян С.М., Сагиян А.С., Иванов А.С., Беликов В.М. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1988, №7, с. 1616.
- [7] Сагиян А.С., Геолчян А.В., Джамгарян С.М., Вардапетян С.М., Тараров В.И., Кузьмина А.Н., Иконников Н.С., Белоконов Ю.Н., Норт М. // Изв. РАН, сер. хим., 2000, №8, с. 1467.
- [8] Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M. // Tetrahedron., 1988, v. 44, №17, p. 5507.
- [9] Сагиян А.С., Геолчян А.В., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконов Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С. и Аветисян А.А. // Хим.ж.Армении, 2002, т. 55, №3, с. 114.
- [10] Walter M., Ramaley L. // Analyt.Chem., 1973, v. 45, p. 307.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.891.2

**ТАУТОМЕРИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ
3-ФЕНИЛИМИНОКАПРОЛАКТАМОВ**

А. П. ЕНГОЯН

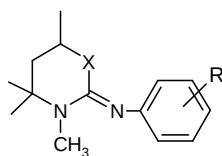
Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 13 IX 2002

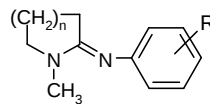
Изучены процессы имино-енаминной таутомерии и пространственной изомерии в молекулах 3-фенилиминокапролактамов методом ЯМР ^1H . На основании спектральных данных показано, что установление таутомерного равновесия зависит от времени и характера заместителя в бензольном кольце. В иминной форме проявляется син-анти-изомеризация при двойной связи $\text{C}=\text{N}$, а стабильность изомеров зависит от полярности растворителя. В енаминной форме скорость процесса син-анти-изомеризации выше и зависит от природы заместителя в фенильном кольце.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

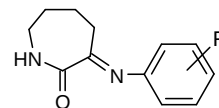
При исследовании спектров ЯМР ^1H 2-фениламинопроизводных 1,3-тиазина и 1,3-оксазина было показано [1,2], что в молекулах этих соединений имеет место поворотная изомерия относительно связи $\text{C}-\text{N}$, барьер вращения которой зависит от характера растворителя. Вместе с тем, в молекулах соответствующих иминомоделей I, согласно спектральным данным, такая изомерия не наблюдается, и эти вещества существуют исключительно в анти-форме (по отношению к циклическому атому азота), поскольку в син-форме имеет место сильное стерическое взаимодействие фенильного кольца с циклической N-метильной группой. При переходе к соответствующим производным пирролидина, пиперидина и гексагидроазепина [3], несмотря на некоторое выравнивание стерических взаимодействий в двух пространственных



I) $\text{X}=\text{O}; \text{S}$



II) $n=1$; III) $n=2$ IV) $n=3$

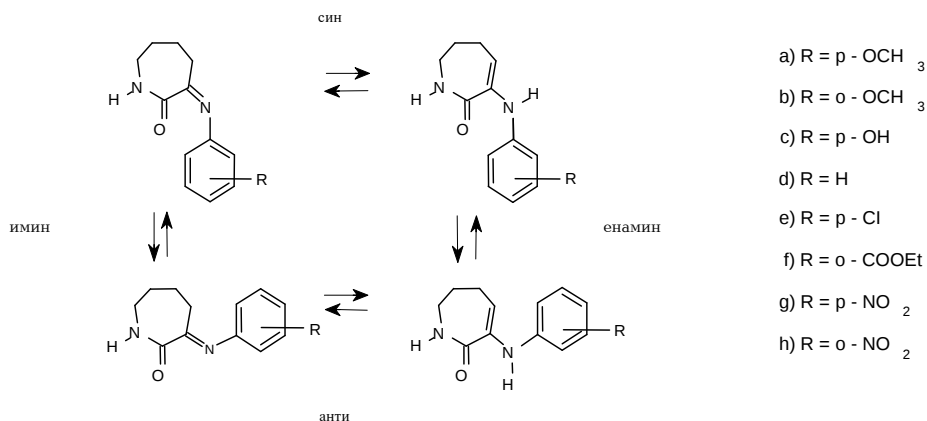


V

изомерах за счет замены атома кислорода или серы в I на метиленовую группу в II-IV, в спектрах ЯМР последних сигналы, соответствующие син-форме, не проявляются. В связи с этим нами изучены 3-фенилиминопроизводные капролактама(V), в молекулах которых NCH₃ группа заменена на менее объемную карбонильную группу.

В спектрах ЯМР ¹H соединений Va,c-e, снятых в дейтерохлороформе, наблюдаются два набора сигналов, соответствующих син- и анти-формам иминов с соотношением интенсивностей 70:30%. Отнесение сигналов соответствующих изомеров проводилось с учетом того, что фенильное кольцо находится в сопряжении как с р-электронами двойной связи C=N, так и свободной электронной парой атома азота, вследствие чего выворачивается из плоскости молекулы на 60-65° (с учетом стерических факторов)[3-5]. При таком расположении бензольного кольца протоны 4-метиленовой группы гетероцикла попадают в область его анизотропного экранирования, поэтому сильнополюсный сигнал 4-CH₂ группы приписан анти-форме.

В спектрах ЯМР ¹H соединений Vb,f,g,h отсутствуют резонансные поглощения, соответствующие 4-метиленовой группе. Вместе с тем, в спектрах этих производных наблюдаются триплетные сигналы в области поглощения олефиновых протонов (6,1-6,15 м.д.), которые, очевидно, обусловлены их енаминным строением в кристаллическом состоянии (сх.). Проявление в спектрах лишь одного такого сигнала в енаминной таутомерной форме возможно как при быстром (по ЯМР-временной шкале) вращении вокруг связи C-N, так и при наличии в растворе лишь одного изомера: син или анти-син- и анти-обозначения ротамеров условно сохранены для облегчения сравнения пространственных изомеров двух таутомерных форм). Последнее может иметь место лишь в том случае, когда один из вращательных изомеров стабилизируется за счет образования внутри- или межмолекулярных



водородных связей в растворах неполярных растворителей.

В спектрах ЯМР соединений Vb,f-h протон при экзоциклическом атоме азота проявляется при 9,4-9,5 м.д. в виде довольно острого синглета. При понижении температуры до -50° положение и характер этого сигнала

практически не изменяются. Такая картина свидетельствует о том, что уже при комнатной температуре имеет место образование прочных водородных связей, причем они могут возникать как внутри одной молекулы между экзоциклическим NH-протоном и атомом кислорода карбонильной группы, так и при образовании димеров[1,2,6,7]. В обоих случаях будет стабилизироваться анти-структура(сх.). При растворении соединений Vb,f-h в полярном растворителе – дейтероацетоне в спектрах ЯМР ^1H при понижении температуры до -70° наблюдается уширение и постепенное разделение сигналов орто-протонов бензольного кольца и протона 4-H. Однако вследствие низкого барьера вращения не удастся достичь полного разделения этих сигналов. Тем не менее, наблюдаемые спектральные изменения в зависимости от температуры характерны для обменного процесса и указывают на торможение вращательного перехода между син- и анти-формами.

Процесс прототропной имин-енаминной таутомерии между атомами азота и углерода, так же, как и кето-енольная таутомерия, обычно протекает медленно по ЯМР-временной шкале и четко регистрируется этим методом. Вместе с тем, необходимо учесть и то обстоятельство, что в кристаллическом состоянии вещество может находиться в виде какого-либо одного таутомера, а после растворения процесс установления таутомерного равновесия также может протекать довольно медленно. Приведенные выше спектральные данные были получены для свежеприготовленных растворов, которые выдерживались около 15 дней при 30°C (температура датчика ЯМР-спектрометра в рабочем состоянии); спектры снимались через определенные промежутки времени. Оказалось, что имино-енаминное таутомерное равновесие устанавливается лишь через 7-8 дней после растворения (табл.), причем константа равновесия сильно зависит от характера и положения заместителя в фенильном кольце. Так, в случае сильных электроноакцепторных заместителей (Vf,g,h) в растворе сохраняется лишь начальная енаминная форма. В то же время в отсутствие заместителя или в случае электронодонорных заместителей (Va,c,d) в спектрах ЯМР, наряду с сигналами иминной таутомерной формы, со временем появляются поглощения, относящиеся к енаминной форме (табл.). Причем в спектрах пара- и орто-ОСН₃-производных(Va,b) при низких температурах удастся определить также процентное содержание син- и анти-изомеров в таутомерах (табл.) (в других случаях определение содержания разных форм сильно затруднено вследствие наложения резонансных сигналов).

Содержание таутомеров и пространственных изомеров соединений Va-h (в %) в растворах CDCl₃

R	Начальное состояние			Через 200 ч			
	енамин	имин		енамин		имин	
		син	анти	син	анти	син	анти
$p-\text{OCH}_3$	0	100 70	30	40 50	50	60 70	30
$p-\text{OH}$	0	100 70	30	смесь		смесь	
H	0	100 60	40	50		50	
$p-\text{Cl}$	0	100 70	30	смесь		смесь	
$p-\text{NO}_2$	100	0		100		0	
$o-\text{OCH}_3$	100	0		60		40 45	55
$o-\text{COOEt}$	100	0		100		0	
$o-\text{NO}_2$	100	0		100		0	

Таким образом, изученные производные 3-фенилиминокапролактама являются потенциально таутомерными соединениями, а положение таутомерного равновесия зависит от природы заместителя в фенильном кольце. В молекулах обоих таутомеров протекает процесс син-анти-изомеризации, скорость которой определяется донорно-акцепторными свойствами заместителя бензольного кольца, а стабильность пространственных изомеров зависит от полярности растворителя.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались для образцов в дейтерохлороформе и дейтероацетоне на спектрометре “ЯМР XL-100” фирмы “Вариан” в интервале температур -70°-+30°C. В качестве стандарта применялся ТМС.

3-ՖԵՆԻԼԻՄԻՆՈԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՆ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԻԶՈՄԵՐԻԱՆ

Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են 3-ֆենիլիմինոկապրոլակտամի ածանցյալների մոլեկուլներում իմին-ենամինային տաուտոմերիայի և տարածական իզոմերիայի պրոցեսները ^1H ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայի օգնությամբ: Սպեկտրալ պարամետրերի հիման վրա ցույց է տրվել, որ տաուտոմերիայի հավասարակշռության հաստատունը կախված է ֆենիլային օղակի տեղակալիչի բնույթից: Իմինային ձևում դիտվում է սին-անտի-իզոմերիզացման երևույթը, իսկ իզոմերների կայունությունը կախված է լուծիչի բևեռայնությունից: Ենամինային տաուտոմերում իզոմերիզացման արագությունը սենյակային ջերմաստիճանում բարձր է:

THE TAUTOMERISM AND STRUCTURAL ISOMERISM OF SUBSTITUTED 3-PHENILIMINOCAPROLACTAMS

A. P. YENGOYAN

Imin-enamin tautomerism and structural isomerism of substituted 3-phenyliminocaprolactams have been investigated by proton NMR spectroscopy. The tautomerism equilibrium constant depends on the nature of phenyl substituent. In imin state at room temperature sin-anty isomerism around $\text{C}=\text{N}$ double bond and isomers stability dependence on solvent polarity was developed. In contradistinction to imin in enamin-form at room temperature the sin-anty-isomeric exchange is fast on the NMR time-scale. The proton signals become broader and coalescence at lower temperature, but even at $t = -70^\circ$ resonance absorptions of two different isomers cannot be observed for molecules with electronoacceptor substituents in phenyl ring. Two groups of proton signals observed in enamin spectra when the substituents have electronodonor properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Енгоян А.П., Шейнкер Ю.Н., Власова Т.Ф., Игнатова Л.А., Гехман А.Е. // ХГС, 1975, №7, с. 921.
- [2] Переслени Е.М., Енгоян А.П., Шейнкер Ю.Н., Зотова Т.Д., Игнатова Л.А., Унковский Б.В. // ХГС, 1977, №3, с. 346.
- [3] Граник В.Г., Жидкова А.М., Глушков Р.Г., Персианова И.В., Переслени Е.М., Енгоян А.П., Шейнкер Ю.Н. // ХГС, 1974, №9, с. 1220.
- [4] Smith W.P. // Tetrahedron, 1963, v. 19, p. 445.
- [5] Minkin V.I. // Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 3651.
- [6] Huck B.R., Fisk J.D., Gellman S.H. // Org. Letters, 2000, v. 2, №17, p. 2607.
- [7] Mokhir A.A., Tetzlaff Ch.N., Herzberg S.H., Mosbacher A., Richert C. // J. Combinatorial Chem., 2001, v. 3, №4, p. 374.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ 3-ОКСОТИАЗОЛИДИНО-
(3,2-а)ПИПЕРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. П. ЕНГОЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

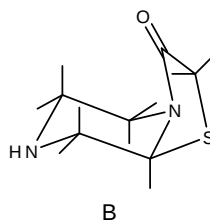
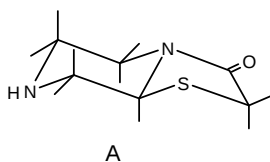
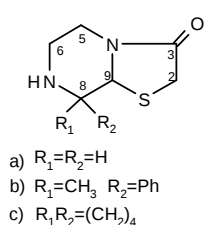
Поступило 13 IX 2002

Изучены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C биологически активных 3-оксотиазолидино-(3,2-а)пиперазина и его производных. На основании ЯМР спектральных данных определено пространственное строение молекул.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Пиперазиновое кольцо входит в состав многих физиологически активных соединений, действующих на центральную и периферическую нервные системы. В частности, в ряду N-ацилпроизводных синтезированы вещества, выступающие в качестве как агонистов, так и антагонистов α -, β - и κ -рецепторов [1-4]. Синтезированный ранее 8-метил-8-фенил-3-оксотиазолидино-(3,2-а)пиперазин (Ib), который проявил в эксперименте транквилизирующее действие, можно представить как циклический аналог ацилпиперазина, молекула которого обладает определенной конформационной жесткостью. В настоящей работе исследовано пространственное строение этого соединения и его производных (Ia-c) с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Отнесение сигналов проводилось с использованием методик АРТ (attached proton test), селективной и полной развязки от протонов и двойного резонанса.

В спектрах ЯМР ^{13}C всех изученных соединений наблюдаются по одному



набору сигналов от всех углеродных атомов. Такая картина возможна как в случае быстрой(при комнатной температуре) инверсии гетероциклов, при которой должны наблюдаться усредненные резонансные поглощения, так и в случае одной заторможенной жесткой конформации молекулы. В спектрах ЯМР ^1H наблюдаются по одному отдельному сигналу от всех протонов (табл.), что согласуется с жестким пространственным строением молекулы. Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) атома водорода положения 9 $J=10,4$ и $3,4$ Гц соответствуют аксиально-аксиальному и аксиально-экваториальному взаимодействиям с протонами 8-метиленовой группы и указывают на аксиальное расположение 9-Н. Из спектра ЯМР ^1H определяются также значения КССВ между протонами положений 5 и 6 (табл.). Величины указанных констант взаимодействий характерны для кресло-формы пиперидинового цикла. Следовательно, молекулы исследуемых соединений могут существовать в виде двух возможных изомеров (А и В), отличающихся различным пространственным сочленением насыщенных гетероциклов, причем в обоих изомерах связь С-С имеет экваториальную ориентацию.

Таблица

Данные спектров ЯМР ^1H соединения Ia*

Протон	5-а	5-е	6-а	6-е	8-а	8-е	9-а	2	2
Хим. сдвиг, м.д.	2,95	4,16	2,60	3,03	2,70	3,22	4,64	3,62	3,54
КССВ, Гц	$J_{5,5}=12,8$ $J_{5a6a}=11,8$ $J_{5a6e}=3,6$ $J_{5a,2}=1,1$ $J_{5a,2}=0,8$	$J_{5,5}=2,8$ $J_{5e6e}=1,2$ $J_{5e6a}=3,2$	$J_{6,6}=12,8$ $J_{6a5a}=11,8$ $J_{6a5e}=3,2$	$J_{6,6}=12,8$ $J_{6e5a}=3,6$ $J_{6e5e}=1,2$ $J_{6e8e}=1,1$	$J_{8,8}=12,2$ $J_{8a9a}=10,4$	$J_{8,8}=12,2$ $J_{8e9a}=3,4$ $J_{8e6e}=1,1$	$J_{9a8a}=10,4$ $J_{9a8e}=3,4$ $J_{9a,2}=1,8$ $J_{9a,2}=1,2$	$J_{2,2}=15,4$ $J_{2,9a}=1,8$ $J_{2,5a}=1,1$	$J_{2,2}=15,4$ $J_{2,9a}=1,2$ $J_{2,5a}=0,8$

*Величины КССВ других соединений практически совпадают с Ia

Помимо этого, из мультиплетных сигналов протонов 6-Н_e и 8-Н_e выделяются по одной КССВ $J=1,1$ Гц. Эта константа не обусловлена взаимодействием с соседним NH-протоном, поскольку сигнал последнего проявляется в виде узкого синглета при 1,9 м.д. Положение этого пика и его характер указывают на отсутствие каких-либо межмолекулярных водородных связей и быстрый обмен NH-протона, при котором NH-CH взаимодействие не наблюдается. При дейтерировании Ia это дополнительное расщепление не исчезает. Следовательно, имеет место дальнее диэкваториальное взаимодействие протонов 6-Н_e и 8-Н_e через атом азота.

Характер сочленения гетероциклов удастся определить на основании величин дальних КССВ, которые хорошо проявляются и стереоспецифичны в случае конформационно жестких молекул. Так, из мультиплетных поглощений

протонов положения 2, помимо геминальной КССВ $J=15,4$ Гц, удается выделить по два взаимодействия ($J=1,8$ и $0,8$ Гц) и ($J=1,2$ и $1,1$ Гц). Аналогичные КССВ проявляются и в мультиплетах протонов 5-Н_a и 9-Н_a. С помощью методики двойного резонанса проведено отнесение этих взаимодействий, на основании которого сделано заключение о величинах дальних КССВ (табл).

Указанные дальние взаимодействия проявляются только в том случае, когда осуществляются по W-образному пути [5]. Оказывается, что для положений 5 и 2, а также 9 и 2 такой путь одновременно реализуется только в изомере В. Действительно, хотя протоны положений 5 и 8 находятся на одинаковом расстоянии от положения 2 (пять связей), тем не менее в резонансных мультиплетах 8-Н_a и 8-Н_e дальнее взаимодействие не проявляется. Помимо этого, при введении двух заместителей в положение 8 (Ib и Ic) указанные КССВ не исчезают.

Таким образом, на основании данных ЯМР можно сделать заключение, что молекулы соединений Ia-с существуют в виде изомера В.

Из спектра ЯМР ^{13}C соединения Ib, снятого без развязки от протонов, можно определить стереоспецифичную дальнюю КССВ атома углерода 8-метильной группы с протоном 9-Н_a, равную $J^3=4,0$ Гц. Величина последней соответствует гош-расположению [6] метильной группы по отношению к 9-Н_a, следовательно, 8-CH₃ группа имеет экваториальную ориентацию.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты для растворов образцов в CDCl_3 на спектрометре “ЯМР XL-200” фирмы “Вариан”. Дейтерирование NH-протона проводилось дейтерометанолом.

3-ՕՔՍՈԹԻԱԶՈԼԻԴԻՆ-(3,2-ա)ՊԻՊԵՐԱԶԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են կենսաբանորեն ակտիվ 3-օքսոթիազոլիդին-(3,2-ա)-պիպերազինի և նրա ածանցյալների ^1H և ^{13}C ՄՄՌ սպեկտրները: Սպեկտրալ տվյալների հիման վրա որոշվել է մոլեկուլների տարածական կառուցվածքը:

THE STRUCTURE OF 3-OXOTHIAZOLIDIN-(3,2-A)PIPERAZIN AND IT'S DERIVATIVES

A. P. YENGOYAN

^1H and ^{13}C NMR spectra of biologically active conformationally restricted 3-oxothiazolidin-(3,2-a)piperazin and it's 8,8-disubstituted derivatives have been investigated. Only one group of resonance absorptions observed in NMR spectra at room temperature and above, which indicates that in these conditions the ring inversion is slow on the NMR time-scale and only one restricted conformation exists. On the base of geminal, vicinal and long-rang J_{HH} spin-spin coupling constant values the molecular structure of fused rings was determined. In 8-metyl-8-phenyl-derivative the 8- CH_3 substitute has equatorial orientation [$J^3(\text{C}-\text{H}_{\text{ax}}^9) = 4.0\text{Hz}$].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hieble J.P., Bondinell W.E., Ruffolo R.R.* // J.Med.Chem., 1995, v. 38, p. 3415.
- [2] *Naylor A., Judd D.B., Lloyd J.E., Scopes D.I.C.* // J.Med.Chem., 1993, v. 36, p. 2075.
- [3] *Kusiak J.W., Pitha J., Piascik M.T.* // J.Pharmacol.Exp.Ther., 1989, v. 249, p. 70.
- [4] *Yazawa H., Takanoshi T., Sudoh K., Inagaki O., Honda K.* // J.Pharmacol. Exp.Ther., 1992, v. 263, p. 201.
- [5] *Н.М.Сергеев.* Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков), М., Изд. МГУ, 1981, с. 90.
- [6] *Wehrli F.W., Wirthin T.* Interpretation of carbon-13 NMR spectra, Heyden & Son Ltd., 1976, p. 56.

**ГАЛОИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Т. А. СААКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 3 VII 2001

В обзоре обобщены литературные данные по галоидированию непредельных аминов и аммониевых соединений.

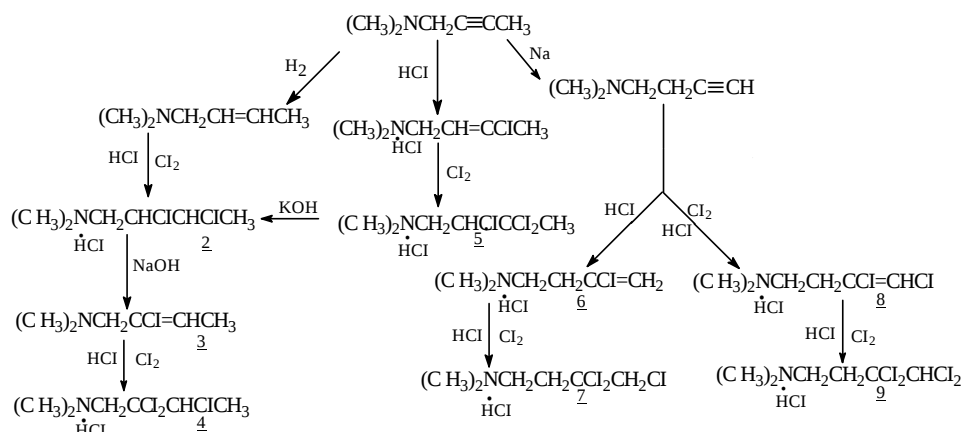
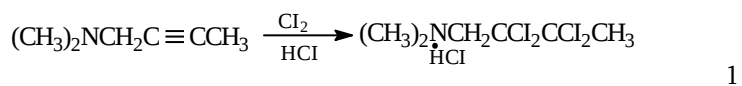
Библ. ссылок 50.

Функционально замещенные амины и аммониевые соединения широко используются как в органическом синтезе, так и в различных областях народного хозяйства в качестве физиологически активных соединений, ингибиторов коррозии металлов, ПАВ и т.д. Их превращения открывают широкие возможности для синтеза различных классов соединений, одновременно позволяя решать некоторые вопросы теоретической органической химии. В этом аспекте весьма актуальны задачи функционализации, в частности галоидирования указанных соединений. Отметим, что галоидирование свободных аминов, не содержащих непредельные группы, исследовано довольно глубоко. В обзорах [1,2] обобщены работы, посвященные синтезу N-галогенаминов и их применению в органическом синтезе. Широко известны также продукты галоидирования аммониевых солей, не содержащих непредельные группы. Комплексы типа “полигалогенидов аммония” [3] в настоящее время широко используются в качестве галогенирующих агентов [4,5].

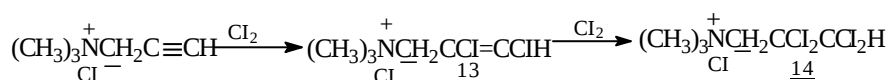
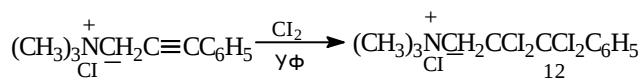
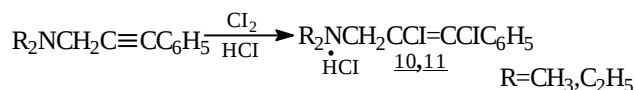
В литературе отсутствуют обобщающие работы по галоидированию аминов и аммониевых соединений, содержащих непредельные группы. Настоящий обзор ставит перед собой цель восполнить этот пробел.

Реакция хлорирования третичных и четвертичных аммониевых соединений, содержащих различные непредельные радикалы, изучена довольно глубоко и на многочисленных примерах.

Работы по хлорированию гидрохлоридов аминов, содержащих различные 2,3-непредельные группы, были начаты А.Т.Бабаян с сотр. в начале 50-ых годов. В 1956 г А.Т.Бабаян и А.А.Григорян [6-12] на основе диметил(2-бутинил)амин получили целый ряд хлорсодержащих аминов.

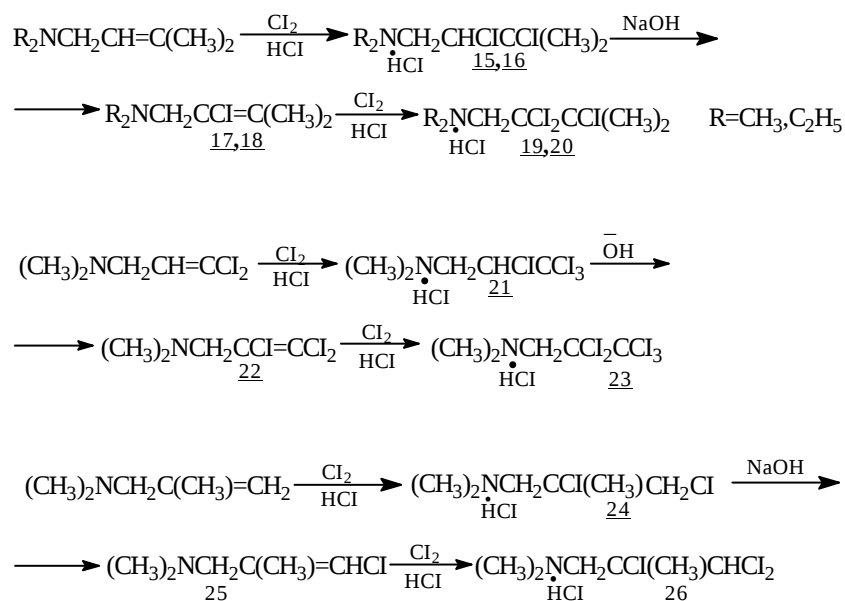


Были прохлорированы также амины и аммониевые соли, содержащие пропаргильную и (-фенилпропаргильную группы [13-15].

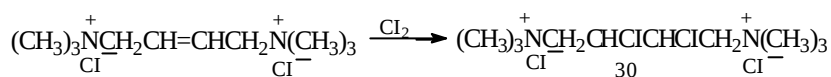
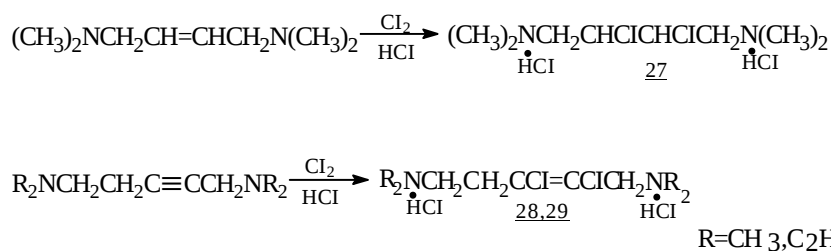


Нетрудно заметить, что хлорирование γ-фенилпропаргильной системы, по сравнению с пропаргильной, происходит труднее,требуя УФ облучения, либо приводит к продуктам неполного хлорирования, что, по-видимому, можно объяснить как электронными, так и стерическими факторами.

Было исследовано также хлорирование ряда аминов, содержащих замещенные аллильные группы [16-21],



1,4- и 1,5-бисаминов, содержащих 2,3-двойную или тройную связь [22,23], а также 1,4-бисаммониевых солей с 2,3-алкениленовой группой [24].



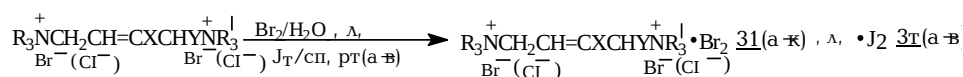
В отличие от хлорирования данные по бромированию и йодированию непредельных аминов и аммониевых соединений в литературе довольно скудны и часто противоречивы.

Одной из первых работ по бромированию непредельных аммониевых солей является [25], где описан синтез N-(2,3-дибромпропил)триметиламмонийбромида бромированием аллилтриметиламмонийбромида. В 1937 г. Робертсон с сотр.[26] сочли эти данные недостоверными, посчитав аллиламмониевую систему нереакционноспособной по отношению к бром. Однако уже в 1947 г. Хоутон развеял эти сомнения, пробромировав не только

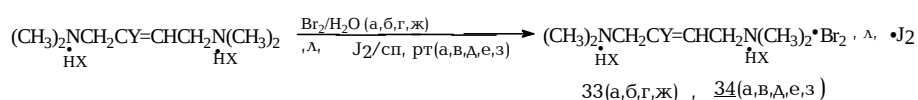
аллил-, но и циклогексенилтриметиламмонийбромид [27]. Отметим, что, согласно [28], N-(2,3-дибромпропил)триметиламмонийбромид обладает биологической активностью и может применяться в сельском хозяйстве. Хоутон с сотр. [29] из сложной смеси продуктов бромирования аммониевых солей, содержащих циклобутенильную группу, сумели выделить продукт аддитивного бромирования аллиламмониевой системы. Необходимо отметить также работу румынских авторов по бромированию аллилпиридиния [30].

Более скудны данные по бромированию солей с ацетиленовой связью. При бромировании триметилэтиниламмонийхлорида Боде неожиданным образом получил 1,1,2,2-тетрабромэтилтриметиламмонийбромид [31], хотя ионообмен в этом случае маловероятен. Согласно [32], продукт бромирования пропаргилпиридинийбромида-N-(2,3-дибром-2-пропенил)пиридинийбромид применяется для придания зеркального блеска никелевым покрытиям. Это же соединение, а также его триметильный аналог были получены взаимодействием 1,2,3-трибром-2-пропена с пиридином или триметиламином [33].

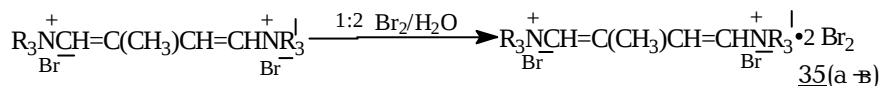
В начале 80-ых годов было установлено, что 1,4-бисчетвертичные и бистретичные соли, содержащие 2,3-алкениленовую общую группу, 1,4-бисчетвертичные соли с 1,3-алкадиениленовой общей группой и моноаммониевые соли с 4-бром- и 1,4-дибром-2-алкенильной группой при взаимодействии с бромом или со спиртовым раствором йода продуктов аддитивного присоединения не образуют [24,34-37]. При этом образуются комплексные соединения в случае солей с 1,3-диеновой группировкой состава соль:галоген –1:2, а в остальных случаях – 1:1. Физико-химическими методами (ИК, УФ, КР спектроскопия) доказано, что образовавшийся анион Hlg_3^- дополнительно координирован с не вошедшей в реакцию кратной связью, что и обуславливает устойчивость комплексов.



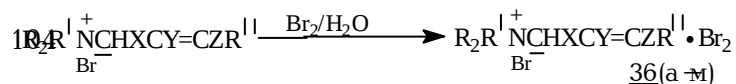
Y=H (а,в,е-к), CH₃ (б,г), Cl (д); X=H (а-д,и,к), CH₃ (е-з); R=CH₃ (а,г,д,з,и(Cl⁻)), C₂H₅ (б,е,ж,к, Cl⁻), R[|]=CH₃ (а,г,д,е,з,и), C₂H₅ (б,к); R₃N=R₃N=C₅H₅N (в); R₃N=C₅H₅N(ж).



Y=H (а,б), CH₃ (г,д), Cl (е,з); X= Cl (а,е), Br(б,г,ж); I (в,д,з).



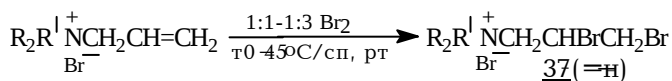
R=CH₃ (а,в), C₂H₅ (б); R[|]=CH₂C₆H₅ (б,в), CH₂COC₆H₅ (а).



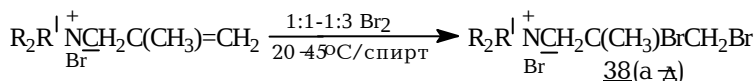
X=H(а-ж); Br (з-м): Y=H(а-з,м), CH₃ (и-л); Z= H(а,б,ж-м); CH₃ (в,д); Cl (е); R= CH₃ (а,в,е,з-к,м), C₂H₅ (б,г,л); R₂R^l N =(CH₃)₂N(CH₂)₄O(д); R^l =CH₃ (а,в,е,з,и), C₂H₅ (б,г,л), CH₂C₆H₅ (ж,м), CH₂COC₆H₅ (к); R^{ll} =CH₂Br (а-е,з-м), CH(CH₃)Br (ж).

Комплексы (31 а,б) были предложены в качестве удобных и устойчивых мягких бромлирующих агентов для непредельных и ароматических соединений, а также элемент-Н кислот [38].

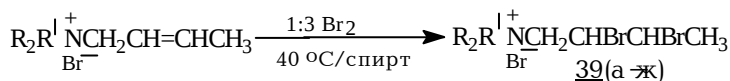
В отличие от вышеописанных соединений аммониевые соли, содержащие 2-пропенильную, 2-метил-2-пропенильную, 2-бутенильную, 2-фенил-2-пропенильную, 3-хлор-2-бутенильную и 1,3-алкадиенильную группы, с бромом образуют продукты присоединения. В отличие от этого йод продуктов присоединения не образует [39-47].



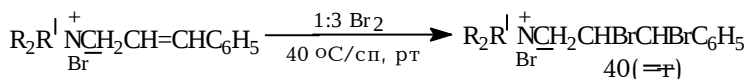
R=CH₃ (а-г,и), C₂H₅ (д,е), C₃H₇ (ж,з,м); R₂=(CH₂)₅ (и,к), R₂R^l N=C₅H₅N(л); R^l=H(а), CH₃ (б,е,з,и), C₂H₅ (д,к,м), C₃H₇ (ж), C₆H₅ (и), CH₂C₆H₅ (в), CH₂COC₆H₅ (г).



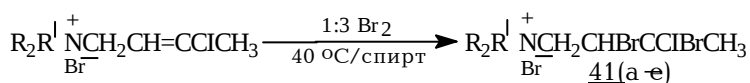
R=CH₃ (а-г), C₂H₅ (д); R^l= CH₃ (а-д), C₂H₅ (б), C₃H₇ (в), CH₂COC₆H₅ (г).



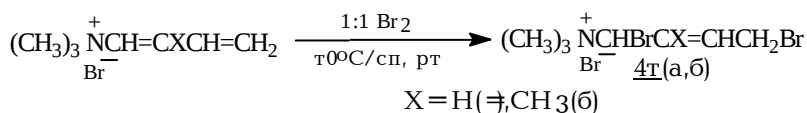
R=CH₃ (а,б), C₂H₅ (в,г), C₃H₇ (ж); R₂=(CH₂)₅ (д,е); R^l= CH₃ (а,в,д,ж), C₂H₅ (б,г,е).



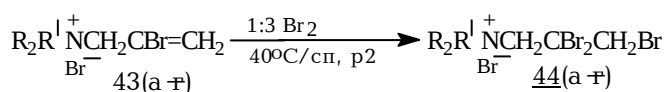
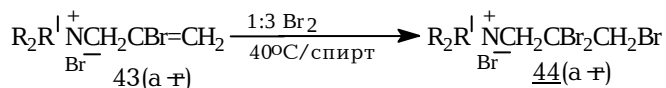
R=CH₃ (а,б), C₂H₅ (в,г); R^l= CH₃ (а,в), C₂H₅ (б,г)



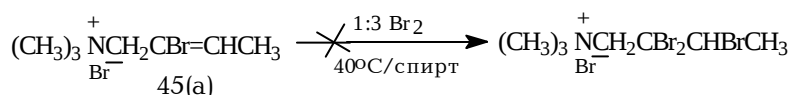
R=CH₃ (а-г), C₂H₅ (д,е); R^l= CH₃ (а,д), C₂H₅ (б,е), C₃H₇ (в), C₄H₉(г).



Показано, что при галогенировании непредельных аммониевых солей, кроме электронных, важную роль играют стерические факторы. Если бром гладко присоединяется к продуктам дегидробромирования солей с 2,3-дибромпропильной группой – солям, содержащим 2-бром-2-пропенильную группу (43 а-г), то в случае триметил(2-бром-2-бутенил)аммонийбромида (45а), полученного из (39 а), присоединения брома к кратной связи не происходит[42]. Хотя двойная связь в данном случае более электрофильна, наличие метильной группы в положении 4, по всей вероятности, стерически препятствует присоединению, что подтверждается при рассмотрении молекулярных моделей.

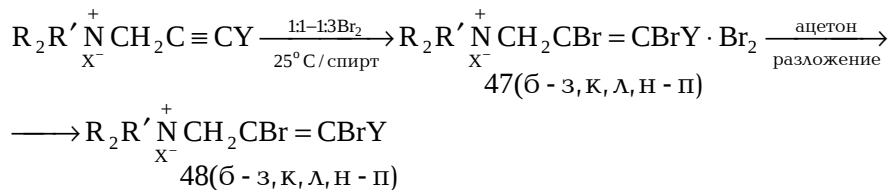
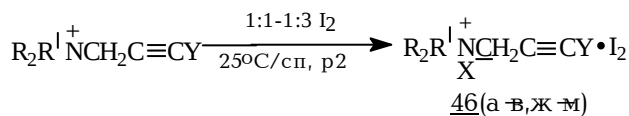


R=CH₃ (а,в), C₂H₅ (в); R₂=(CH₂)₅ (г); R^I= CH₃ (а,б,г), CH₂C₆H₅ (в).



Аналогично наличие у аммонийного азота хотя бы одной пропильной группы в случае солей с 3-фенил-2-пропенильной группой делает невозможным присоединение брома к кратной связи.

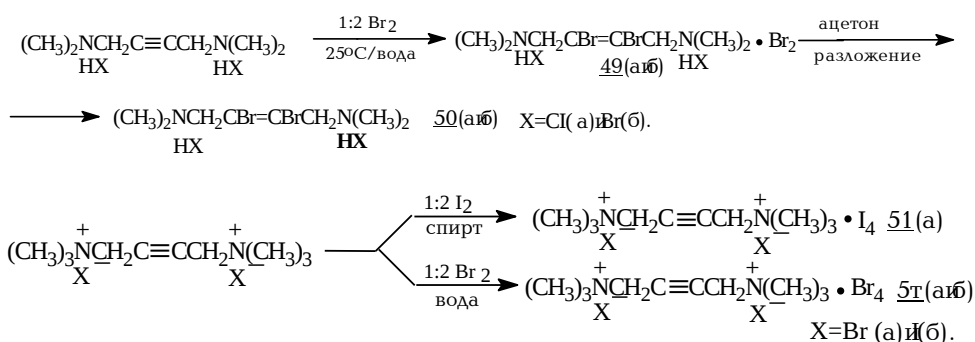
Было изучено также галогенирование моно-, 1,4- и 1,5-бисаммониевых солей, содержащих 2-алкинильную группу [46]. При взаимодействии указанных солей со спиртовым раствором йода были получены соответствующие молекулярные комплексы (46 а-в,ж-м). При взаимодействии же с двукратным мольным количеством брома были получены комплексы брома (47 б-з,к,л,н-п) с продуктами присоединения одной молекулы брома к исходным аммониевым солям (48 б-з,к,л,н-п).



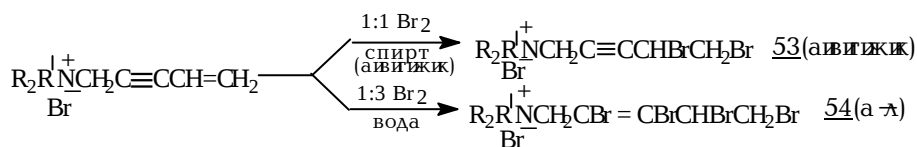
Ха I(абиим)иBr(в-з,к,л,н-п); Y=H(д,е); CH₃(а,б); C₆H₅(в,г); CH₂CH₂N(CH₃)₂(HBr(ж,п)

CH₂CH₂ N⁺(CH₃)₃ Br⁻ (з), CH₂CH₂ N⁺(CH₃)₃ I⁻ (и), CH₂CH₂ N⁺(C₂H₅)₃ Br⁻ (к),
CH₂CH₂ N⁺CH₃(C₂H₅)₂ Br⁻ (л), CH₂CH₂ N⁺CH₃(C₂H₅)₂ : I⁻ (м), CH₂CH₂ N(C₂H₅)₂ HBr(н),
CH₂CH₂ N⁺(CH₃)₂ C₂H₅ Br⁻ (о), R=CH₃ (а-в), д-и), C₂H₅ (г,к-п), R¹=H(е,ж,и,п),
CH₃(а-в,д,з,и,л,ш), C₂H₅ (г,к,о).

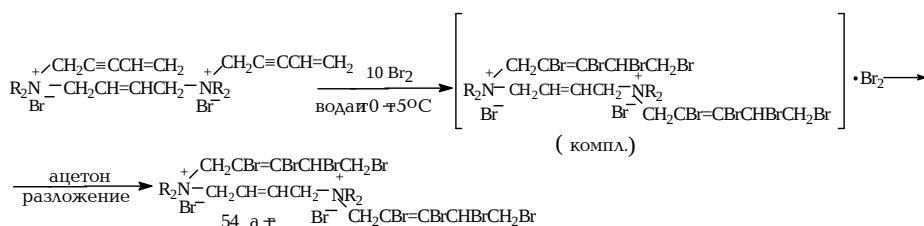
В случае 1,4-бистретичных и бисчетвертичных солей с 2-алкинильной группой продукты присоединения брома были получены лишь в случае бистретичных солей, при переходе к бисчетвертичным аналогам имело место образование комплекса с бромом и йодом состава соль-галоген – 1:2.



При бромировании моно- и 1,4-бисаммониевых солей, содержащих наряду с 2,3-непредельной общей группой 4-пентен-2-инильную группу, в первом случае в зависимости от соотношения реагентов и природы растворителя были получены ди- и тетрабромиды, во втором – соли, содержащие 8 атомов ковалентно связанного брома [47,48].



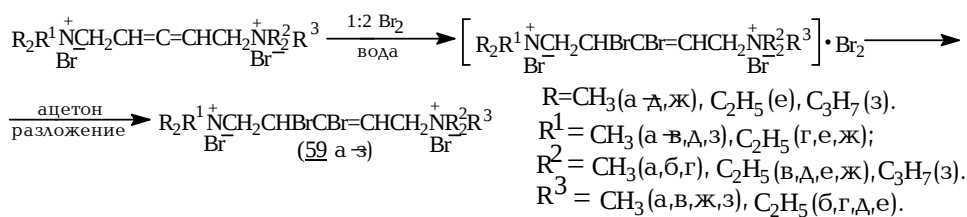
R=CH₃ (а-в) и C₂H₅ (г-е), C₃H₇ (ж-и) и C₄H₉ (к,л); R¹=CH₃ (а,г,ж,к),
C₂H₅ (б,д,з,и), C₃H₇ (в,е,и).



R=CH₃ (а); C₂H₅ (б); C₃H₇ (в); C₄H₉ (г).

[illegible]

Бромирование же 1,5-бисаммониевых солей, содержащих 2,3-пентаденильную группу, привело к солям с 2,3-дибром-3-пентенильной группой (59 а-з) [50].



108

ՀԱՄԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՆՈՔԵՆԱՅՈՒՄԸ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ֆունկցիոնալ տեղակալված ամինները եւ ամոնիումային միացությունները լայնորեն կիրառվում են ինչպես օրգանական սինթեզում, այնպես էլ ժողովրդական տնտեսության տարբեր ճյուղերում, որպես կենսաբանորեն ակտիվ միացություններ, մետաղների կորոզիայի ինհիբիտորներ, ՄԱՆ-եր եւ այլն: Նրանց փոխարկումների ուսումնասիրությունը հնարավորություն է ստեղծում սինթեզել միացությունների տարբեր դասեր, միաժամանակ լուծելով դասական օրգանական քիմիայի որոշ հարցեր: Այդ տեսանկյունից միանգամայն արդիական են նշված միացությունների ֆունկցիոնալիզացման, մասնավորապես հալոգենացման խնդիրները: Նշենք, որ չհազեցած խմբեր չպարունակող ազատ ամինների հալոգենացումը ուսումնասիրված է բավականին խորը, եւ եղած ակնարկային հոդվածները վերաբերում են N -հալոգենամինների սինթեզին եւ կիրառմանը: Ինչպես հազեցած, այնպես էլ չհազեցած ամոնիումային աղերի հալոգենային կոմպլեքսները լայնորեն կիրառվում են օրգանական սինթեզում որպես մեղմ հալոգենացնող ագենտներ: Գրականության մեջ բացակայում են ակնարկային աշխատանքներ, որոնք վերաբերեին չհազեցած ամինների եւ ամոնիումային միացությունների հալոգենացմանը: Սույն ակնարկը նպատակ ունի լրացնելու այդ բացը:

HALOGENATION OF UNSATURATED AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

A. Kh. GYULNAZARYAN and T. A. SAHAKYAN

Functionally substituted amines and ammonium compounds are widely used both in organic synthesis and in various fields of national economy as physio-biologically active substances, inhibitors of metal corrosion (anticorrosion cans), surface active substances etc. Their transformations open possibility for synthesis of different classes of organic compounds as well as allow to solve some tasks of of theoretical organic chemistry. So the fuctionalization problems in particular halogenation of the above mentioned compounds are of great interest.

It is known that halogenation of amines not containing unsaturated groups is thoroughly investigated. The halogenation products of saturated ammonium compounds are also widely known. Complexes of “ammonium polyhalides” tipe are now widely used as halogenating agents.

In the present review we tried to summarize the results on halogenation of unsaturated amines and ammonium compounds, that has not done before.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kovacic P., Lowery M.K., Field K.W. // Chem.Rew., 1970, v. 70, №6, p. 639.
- [2] Коваль И.В. // ЖОрХ, 1998. т. 34, вып. 6, с. 807; Коваль И.В. // Усп. химии, 1990, т. 59, вып. 9, с. 1409; Коваль И.В. // Усп. химии, 1993, т. 62, вып. 4, с. 813; Там же, 1994,

- т. 63, вып. 2, с. 154; вып. 4, с. 338; вып. 9, с. 776; Там же, 1995, т. 64, вып. 2, с. 150; вып. 9, с. 929.
- [3] Краткая химическая энциклопедия, М., СЭ, 1963, т. 2, с. 657.
 - [4] *Kajigaeshi Sh., Kakinami K., Mariwaki M., Fujisaki Sh., Toshiro M.* // Rept. Adv. Mat. Study Kyuchu Univ. 1988, v. 2, №1, p. 87. РЖХ 1989, 15Ж93; Chem. Express, 1988, v. 9, №6, p. 347. РЖХ 1989, 12Ж145; *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull. Chem. Soc. Jap., 1985, v. 58, 112, p. 3655. РЖХ 1986, 16Ж63; Ibid, 1984, v. 57, №8, p. 2111. РЖХ 1985, 9Ж23; Ibid, p. 2116. РЖХ 1985, 4Ж112; Ibid, 1986, v. 59, №11, p. 3519. РЖХ 1987, 16Ж37; Ibid, №9, p. 2547. РЖХ 1987, 5Ж50; Ibid, №11, p. 3511. РЖХ 1987, 12Ж126.
 - [5] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с.49.
 - [6] *Бабаян А.Т., Григорян А.А.* // ЖОХ, 1956, т. 26, вып. 7, с. 1945.
 - [7] *Бабаян А.Т., Мозгов И.Е., Григорян А.А., Кашкин М.Г.* // ДАН Арм.ССР, 1958, т. 26, №2, с. 81.
 - [8] *Бабаян А.Т., Григорян А.А., Григорян А.Н.* // ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 7, с. 1827.
 - [9] *Бабаян А.Т., Григорян А.А., Мартиросян Г.Т.* // ДАН Арм.ССР, 1958, т. 26, №3, с. 153.
 - [10] *Бабаян А.Т., Мкрян Г.М., Григорян А.А.* // Мат. научн. конф. Инст. химии Аз., Арм., и Гр. ССР, 1959, т. 17, с. 131.
 - [11] *Бабаян А.Т., Григорян А.А., Мартиросян Г.Т.* // ЖОХ, 1959, т. 29, вып. 2, с. 386.
 - [12] *Бабаян А.Т.* // Изв. ВУЗ-ов мин. Высш. обр. СССР, химия и хим. техн., 1959, № 4, с.594.
 - [13] *Бабаян А.Т., Мартиросян Г.Т., Давтян Н.М.* // Арм.хим.ж., 1970, т. 23, №3, с. 292.
 - [14] *Давтян Н.М., Мартиросян Г.Т., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1970, т. 23, №1, с. 38.
 - [15] *Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Чухадджян Эл.О.* // ЖОрХ, 1971, т. 7, вып. 3, с. 470.
 - [16] *Бабаян А.Т., Мартиросян Г.Т., Григорян А.А., Гамбуриян Л.Х.* // ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 12, с. 2122.
 - [17] *Бабаян А.Т., Мартиросян Г.Т., Вартамян Н.Г., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1960, т. 30, вып. 7, с. 263.
 - [18] *Бабаян А.Т., Мартиросян Г.Т.* // ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 3, с. 825.
 - [19] *Давтян Н.М., Мартиросян Г.Т., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1967, т. 3, вып. 3, с. 556.
 - [20] *Бабаян А.Т., Мартиросян Г.Т., Давтян Н.М.* // ЖОрХ, 1969, т. 5, вып. 5, с. 867.
 - [21] *Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Рашмаджян К.А.* // ЖОрХ, 1967, т. 3, вып. 3, с. 432.
 - [22] *Инджикян М.Г., Григорян А.А., Овакимян М.Ж., Бабаян А.Т.* // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 718, №5, с. 493.
 - [23] *Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Рашмаджян К.А.* // ЖОрХ, 1968, т.4, вып. 3, с.252.
 - [24] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Хачатрян Н.Г., Киноян Ф.С., Гарбузова И.А., Алексанян В.Т., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1984, т. 37, № 5, с. 297.
 - [25] *Partheil A.* // Ann., 1892, Bd. 268, S. 152.
 - [26] *Robertson P. V., Clara M. T., McNeught K. J., Paul G. W.* // Chem.Soc., 1973, № 2, p. 335.
 - [27] *Howton D. R.* // J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 10, p. 2555.
 - [28] *Tolbert N. E.* // J. Biol. Chem., 1960, v. 235, p. 475; C. A. 1960, v. 54, p. 14102.
 - [29] *Buchman E. R., Howton D. R.* // J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 7, p. 2517.
 - [30] *Maikovsky E., Ramantianu E.* // Bull. Soc. Stinte Gluj., 1935, v. 8, p. 272-278; C. A. 1936, v. 30, p. 3432.
 - [31] *Bode J.* // Ann., 1892, B. 267, S. 268.
 - [32] Pat. USA 3678055, Passel F., Tomson A. J. // РЖХ 1973, 10Н 177П.
 - [33] *Brown J. V., Kuhn M.* // Ber., 1925, B. 58B, S. 2168; C. A. 1926, v. 20, p. 899.
 - [34] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1981, т. 34, №1, с. 76.
 - [35] *Гюльназарян А.Х., Киноян Ф.С., Саакян Т.А., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1982, т. 35, №2, с. 117.

- [36] *Хачатрян Н.Г., Гюльназарян А.Х., Киноян Ф.С., Саакян Т.А., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 38, №1, с. 53.
- [37] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Киноян Ф.С., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1988, т. 41, №7, с. 403.
- [38] *Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Нелюбин Б.В., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1984, т. 37, №2, с. 126; *Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Саакян Т.А., Чуркина Н.П., Бабалян А.Т.* // Арм. хим.ж., 1984, т. 37, № 1, с. 29; *Хачатрян Н.Г., Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Чуркина Н.П., Мартиросян Н.Р., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, №5, с. 290; *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Хачатрян Н.Г., Бабалян А.Т.* // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Химия неопределенных соединений", посв. памяти А.Т.Бутлерова, Казань, 1986, т. 2, с. 84; Арм.хим.ж., 1991, т. 44, №4 и №7, Рекламное объявление.
- [39] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1990, т. 43, №2, с. 129.
- [40] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О., Бабалян А.Т.* // ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
- [41] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1991, т. 44, № 4, с. 219.
- [42] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О., Паносян Г.А., Евстропов А.Н., Грищенко А.Н., Шалаурова О.В., Яворовская В.Е., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1991, т. 44, №4, с. 223.
- [43] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1994, т. 47, №1-2, 20.
- [44] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Кочарян С.Т., Бабалян А.Т.* // ЖОХ, 1995, т. 65, вып. 3, с. 525.
- [45] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабалян А.Т.* // Арм.хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 519.
- [46] *Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Саакян Т.А., Киноян Ф.С., Паносян Г.А., Бабалян А.Т.* // ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 3, с. 504.
- [47] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О., Бабалян А.Т., Евстропов А.Н., Яворовская В.Е.* // Арм.хим.ж., 1991, т. 44, №2, с. 84.
- [48] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Паносян Г.А., Кочарян С.Т.* // ЖОХ, 1999, т. 69, вып. 12, с. 2030.
- [49] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Киноян Ф.С., Паносян Г.А., Бабалян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1993, т. 46, №34, с. 179.
- [50] *Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т.* // ЖОХ, 1996, т. 66, вып. 9, с. 1519.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.046.3+538.945

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ

С. П. ДАВТЯН, А. О. ТОНОЯН и С. М. АЙРАПЕТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступила 15 IV 2000

Исследованы динамические механические свойства (тангенс угла механических потерь, динамический модуль упругости) для сверхпроводящей полимер-керамической композиции на основе оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Анализ полученных данных показал достаточно сильное взаимодействие полимерного связующего с поверхностью зерен керамики. Сделан вывод об изменении упаковки и структуры макромолекул связующего вблизи границы раздела фаз, что подтверждено прямыми измерениями энтальпии плавления СП полимер-керамических композиций при варьировании содержаний наполнителя.

Изучено также влияние гранулометрического состава и степени наполнения керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ на предел прочности, модуль упругости, удлинение и на критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние для композиции со связующим из дивинильного каучука. Обнаружено, что независимо от размера зерен керамики увеличение ее количества приводит к росту прочности на разрыв модуля упругости и уменьшению предельной деформации, тогда как увеличение средних размеров зерен керамики ухудшает прочностные, но улучшает СП свойства композиции. Эти данные подтверждаются результатами динамических механических исследований, свидетельствующих о наличии сильного взаимодействия между связующим и частичками $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ керамики.

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 18.

Известно [1], что наполнение полимеров жесткими дисперсными частицами, как правило, приводит к улучшению ряда эксплуатационных свойств композиций (жесткость, работа разрушения, ударная прочность, теплостойкость и др.), что в

основном связывается с формированием между наполнителем и полимерным связующим особого межфазного слоя.

Наличие у перовскитных высокотемпературных сверхпроводящих (СП) керамик ряда специфичных свойств (слоистая структура, развитая поверхность зерен керамики, каталитические свойства, свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен керамики и т.д.), по сравнению с обычными дисперсными наполнителями, должно своеобразно действовать не только на формирование поверхности раздела фаз и, следовательно, на физико-механические свойства, но и на СП свойства полимер-керамических композиций.

В наших предыдущих работах [2-5] на примере СП полимер-керамических композиций на основе оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ с различными полимерными связующими было показано увеличение на 2-3(критической температуры СП перехода, что связывалось со специфичным взаимодействием отдельных элементов макроцепей связующего с поверхностью зерен керамики. Можно ожидать, что подобное взаимодействие должно привести к некоторым изменениям упаковки и строения полимерных цепей, их конформации на границе раздела фаз керамика-полимер. Поэтому в данной работе на примере композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и сшитого дивинильного каучука с керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ исследованы межфазные явления в полимер-керамических композициях.

Экспериментальная часть

В качестве наполнителя использовали оксидную керамику состава $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ (123), имеющую критическую температуру перехода в СП состояние 93К и ширину 6°и синтезированную по методу СВСи а в качестве связующего—явер. высокомолекулярныйятоли. тилеия(СВПЭ).я

Исследуемыеобразцыполучалия[6]явявидеяпластиняразмерамияух1х0и1я смяиз ме. анически. смесей СВПЭ с (123) в широком ин2ервале сос2авов (табл.1).я Релаксационныея свойства (тангеся углая ме. анически. я потерия динамическийя модуль)я композициянаяосновеяСВПЭяся(12у)яизмерялияная прибореяфирмыя"DuPontяInstruments"яприяямпли2уда. яколебанияя0и10;я0и20я мм.я Калориме2рическиея измерения про"одилия ная дифференциальноя сканирующемеякалориме2рея"ДСМ—уА".яФизико—ме. аническиес"ойс2"ая исследо"алиянаяСо я композиция. ия полученны. янаяосно"еяди"инильногоя каучука(ДК).яИс. одныйяДКяимеяясреднемассо"уюямолекулярнуюямассуя 10^6 и полидисперсность 2,5.

Для получения сшитых образцов композиций ДК к нему добавляли хиноловый эфир (1% от массы ДК), далее тщательно перемешивали с керамикой и полученную смесь отверждали при температуре 200(С под удельным давлением 100 МПа в течение 30 мин. Из полученных пластинок (толщина 1,5 мм) специальным ножом изготовлялись лопаточки [3], которые испытывались на разрывной машине "Инстрон". Для каждого состава образцов проводились по пять

измерений, по результатам которых усреднялись физико-механические характеристики.

В другой серии опытов с целью исследования влияния гранулометрического состава керамики (123) на физико-механические характеристики композиции на основе (123) с ДК проводили фракционирование порошка СП керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ на диффузорно-конфузорных ситах разработки ИПХФ РАН. Плотность разных фракций порошков керамики определяли гидростатическим взвешиванием, а удельную поверхность ($S_{уд.}$) – методом БЭТ.

В работе использовали фракции с средним размером частичек от 5 до 30 микрометров.

Необходимо отметить, что в образцах СП полимер-керамических композиций на основе ДК, полученных при температуре 200°C в течение 30 мин, непосредственно после стадии прессования эффект Мейснера отсутствует. Восстановление СП свойств композиции проводили по методу, описанному в работе [2].

Обсуждение результатов

Динамические механические свойства

Анализ данных по зависимостям динамического модуля упругости (E') и тангенса угла механических потерь ($\tan\delta$) от температуры показывает, что увеличение количества керамики (123) приводит к повышению динамического модуля и уменьшению их градиента.

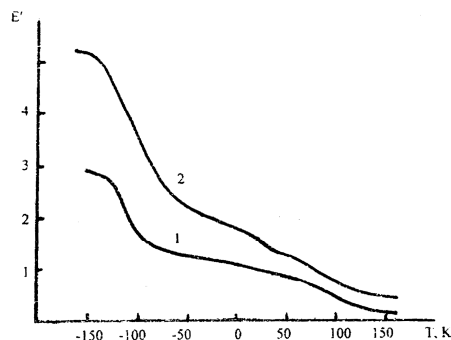


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля упругости для СВПЭ (кр. 1) и композиции СВПЭ с (123) (кр. 2). Содержание керамики (масс.%): 0(1); 15(2).

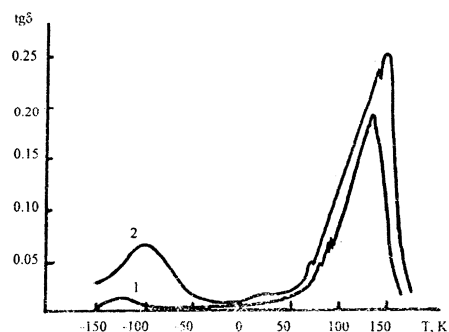


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для СВПЭ (кр. 1) и композиции СВПЭ с (123) (кр. 2). Содержание керамики (масс.%): 0(1); 15(2).

Для примера на рис. 1 приведено изменение динамического модуля от температуры для чистого СВПЭ и наполненного (15 масс.%) керамикой (123). Описанная картина характерна для любых жестких дисперсных наполнителей [7].

Иная картина в поведении тангенса угла механических потерь от температуры. Из данных рис. 2 и табл. 2 видны два интервала температур основных механических потерь и незначительный вторичный переход в интервале температур 25-30°C. Низкотемпературные переходы связаны с температурами стеклования, а высокотемпературные – с плавлением связующего композиции.

Таблица 1

**Динамические механические характеристики
композиции (123) с СВПЭ**

Массовое соотношение СВПЭ% 123	E', T= -150°C	E', T'- 100°C	E', T' 25°C	T _{ст} °C	tgδ (ст)	T °C	tgδ втор. пер.	Tα °C	tgδ (α)
100 : 0	3,0	1,5	1,1	— 120	0,01	—	—	144	0,2
85 : 15	5,1	3,4	1,6	—99	0,06	30	0,015	151	0,25
50 : 50	10,1	6,5	3,1	—94	0,065	30	0,025	155	—
15 : 85	—	—	4,5	—	—	—	—	157	0,24

Анализ данных рис. 1,2 и табл. 1 показывает, что увеличение количества керамики в композициях приводит к расширению пиков механических потерь, их смещению в область высоких температур и увеличению максимальных значений.

Необходимо отметить, что подобное одновременное изменение указанных характеристик механических потерь достаточно редкое явление для обычно используемых на практике жестких дисперсных наполнителей [8, 9].

Расширение пиков механических потерь в литературе обычно связывается [10] с чешуйчатой структурой наполнителя. В данном случае, скорее всего, имеет место обратное явление – отдельные элементы макромолекул связующего входят (интерколяция) в слоистую структуру наполнителя, схватываются, создавая тем самым эффекты аналогичные чешуйчатым структурам.

Повышение показателей механических потерь не может быть объяснено агломерацией частичек наполнителя, поскольку образование подобных агрегатов происходит при высоких степенях наполнения [11]. Наблюдаемое повышение механических потерь, скорее всего, является результатом адсорбции связующего на поверхности наполнителя и интерколяции фрагментов макромолекул связующего в межслоистое пространство зерен керамики (123). Подобное взаимодействие может привести к изменению структуры полимерной матрицы вблизи границы раздела фаз и, как следствие, повышению механических потерь.

Известно [9, 12], что в ряде случаев наполнитель смещает максимумы механических потерь и температуры стеклования (T_{ст}) в сторону более высоких температур. При этом считается, что величина смещения должна быть

пропорциональна площади поверхности наполнителя, что объясняется адсорбционным взаимодействием полимер-наполнитель.

Неаддитивный вклад количества добавленной керамики (123) в величину смещения $T_{ст}$ (табл. 1) в нашем случае указывает не только на адсорбционное взаимодействие, но и как уже указывалось выше, интерколирование отдельных фрагментов макромолекул СВПЭ в межслоевое пространство зерен наполнителя. Указанные взаимодействия могут ограничивать подвижность макромолекул, приводя к изменению плотности упаковки полимерных цепей, их конформации и, в конечном счете, морфологии вблизи поверхности раздела фаз.

С целью прямого подтверждения этих вопросов методом дифференциальной сканирующей калориметрии прямыми измерениями определяли температуры ($T_{пл}$) и энтальпии ($\Delta H_{пл}$) плавления для композиции СВПЭ с оксидной керамикой (123) при широком варьировании состава композиции. Полученные данные приведены в табл. 2. Видно, что с увеличением степени наполнения энтальпия плавления возрастает.

Таблица 2

**Влияние степени наполнения на энтальпию
плавления связующего в композиции СВПЭ+123**

Массовое соотношение СВПЭ:123	$T_{пл}$ начало	$\Delta H_{пл}$ СВПЭ, Дж/г	Степень кр, с2алл, чн%с2, , %
100 : 0	140	115,0	39,1
85 : 15	149	116,5	39,7
50 : 50	137	122,5	41,7
15 : 85	136	123,5	42

Наблюдаемое увеличение значений энтальпии связано либо со степенью кристаллизации (таблица2), либо с изменением морфологии самого связующего в приповерхностных слоях раздела фаз. Однако на основании полученных результатов невозможно однозначно установить определяющую роль какого-либо из указанных факторов. Для этого необходимо провести прецизионные электронно-микроскопические исследования образцов композиции.

Влияние гранулометрического состава и степени наполнения СП-керамики на физико-механические и СП свойства полимер-керамических композиций

Для понимания процесса формирования свойств наполненных полимерных материалов важно исследование их прочностных характеристик в зависимости от среднего размера частиц, природы наполнителя и связующего. Необходимо отметить, что вопрос о неизменности свойств полимерного связующего является спорным, если оно имеет трехмерную сетчатую структуру. Тем не менее в работах [14-16] качественно показано влияние размера частичек наполнителя, а также природы связующего на формирование физико-механических свойств получаемой композиции.

В табл. 3 представлено влияние размера частиц и степени наполнения на предельную прочность при разрыве (σ), модуль упругости (E) и удлинение (ϵ) указанных композиций.

Таблица 3

Влияние фракционного состава и степени наполнения на σ , E , ϵ , T_n , T_k

Средний размер частичек, МКМ	Удельная поверхность, $см^2/г$	Степень наполнения, масс. %	σ , МПа	E , МПа	ϵ , %	T_n , К	T_k , К
5	1132	10	1,85	65	280		
		20	2,60	85	260		
		30	5,50	115	210		
		40	10,00	151	160		
		50	17,50	190	100	87	73
15	755	10	1,10	55	277		
		20	2,00	74	263		
		30	4,50	100	230		
		40	9,00	132	183		
		50	17,00	165	130	91	83
25	453	10	0,80	50	275		
		20	1,80	68	264		
		30	4,00	90	225		
		40	7,20	120	200		
		50	15,50	150	157	95	88
35	323	10	0,80	48	272		
		20	1,60	60	270		
		30	3,50	80	252		
		40	6,20	100	120		
		50	15,50	130	180	95	89

Из данных табл. 3 видно, что независимо от размера зерен керамики (123) увеличение ее количества приводит к росту разрывной прочности, модуля упругости и снижению предельной деформации. Достаточно заметное возрастание σ и E от степени наполнения свидетельствует о наличии полного контакта на границе раздела фаз полимер-наполнитель и об отсутствии отслаивания

связующего от наполнителя в процессе деформирования испытываемых образцов. На отсутствие отслаивания указывают и кривые напряжение-деформация, где предел текучести не наблюдается. Указанные факты подтверждают ранее сделанный вывод о существовании достаточно сильного взаимодействия связующего с поверхностью зерен керамики (123). Сказанное подтверждается также данными по влиянию размера зерен керамики на σ и E при одинаковых степенях наполнения. Действительно, как видно из данных табл. 3, с увеличением средних размеров наполнителя наблюдается снижение значений величин σ и E . Этот факт может быть объяснен уменьшением общей площади контакта связующего с наполнителем, приводящим к снижению общей энергии их взаимодействия, следовательно, к уменьшению предельной прочности и модуля упругости.

Интересно, что с увеличением средних размеров зерен керамики наблюдается определенная тенденция повышения деформируемости композиции.

Здесь, по всей вероятности, увеличение размера частиц положительно действует на эффективность торможения процесса распространения трещин при высоких степенях деформирования. В литературе известны [17] случаи, когда частицы жесткого наполнителя, по аналогии с рассмотренным механизмом, приводят даже к увеличению относительного удлинения по сравнению с ненаполненным полимером.

В табл. 3 представлены также данные по влиянию средних размеров зерен керамики на критическую температуру начала СП перехода (T_n) и его конец (T_k).

Исходная нефракционированная керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ имеет следующие СП характеристики: $T_n=93K$, $T_k=87K$. Как видно, по сравнению с исходной керамикой композиции на основе ДК и разных фракций зерен керамики проявляют не одинаковые СП характеристики. Величина T_n для композиции на основе керамики со средними размерами частиц 5 и 10 μm соответственно на 5-10° меньше, чем для исходной керамики. При этом наблюдается также уширение интервала температур перехода (T_n-T_k). Лишь начиная с гранулометрического состава со средними размерами частичек 20-25 μm и выше в композициях обеспечиваются и даже превышаются критические параметры СП перехода, по сравнению с исходной керамикой.

Снижение критической температуры и расширение перехода для композиции, полученной на основе фракции со средними размерами частичек 5-15 μm , по всей вероятности, связано с двумя факторами: меньшим содержанием метастабильной орторомбической фазы в исходных мелкодисперсных фракциях керамики; более интенсивным употреблением кислорода в реакциях термоокислительной деструкции связующего по сравнению с крупнодисперсными фракциями.

Повышение критической температуры перехода в СП состояние для композиций, полученных на основе керамики со средними размерами частичек 20-25 μm и выше, может быть объяснено [18] интерколированием элементов макромолекул связующего в слоистую структуру зерен керамики.

Таким образом, на основе полученных в данной работе данных по динамическим механическим свойствам композиции СП керамики с СВПЭ связующим, полученным в широком температурном интервале, характеру изменения физико-механических свойств СП композиций на основе ДК с оксидной керамикой в зависимости от гранулометрического состава и степени наполнения можно заключить, что особенности формирования границы раздела фаз оксидная СП керамика-связующее, его строение и адгезия связующего с поверхностью керамики играют важную роль в СП и физико-механических свойствах получаемых композиций.

ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՑԹՆԵՐ ԲԱՐՁՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐ-ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

$Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ օքսիդային կերամիկական հիմքով և գերբարձրմոլեկուլային պոլիէթիլենային գերհաղորդիչ տոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաների համար ուսումնասիրվել են դինամիկական մեխանիկական հատկությունները (մեխանիկական կորուստների անկյան տանգենսը, առաձգականության դինամիկական մոդուլը): Ստացված տվյալների վերլուծությունը վկայում է, որ պոլիմերային կապակցողի և կերամիկայի հատիկների միջև գոյություն ունի բավականին ուժեղ փոխազդեցություն: Եզրակացություն է արվել, որ ֆազերի բաժանման սահմանում տեղի ունի կապակցողի մակրոմոլեկուլների կառուցվածքային փոփոխություն, որը ուղղակիորեն հաստատվում է գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաների մեջ լցոնների քանակության փոփոխությունից հալման էնթալպիայի փոփոխությամբ: Կարված կամակցողով դիվինիլային ռետինային կոմպոզիցիաների համար ուսումնասիրված է նաև ամրության սահմանի, մոդուլի, ընդաձգման և գերհաղորդիչ վիճակի անցման կրիտիկական ջերմաստիճանի վրա $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -ի գրանուլոմետրիկ բաղադրության և լցոնման աստիճանների ազդեցությունները: Պարզվել է, որ անկախ կերամիկայի մասնիկների չափերից, նրա քանակի ավելացումը բերում է խզման ամրության, մոդուլի մեծացմանը և սահմանային դեֆորմացիայի նվազմանը, այն դեպքում, երբ կերամիկայի հատիկների միջին չափսերի մեծացումը վատացնում է կոմպոզիցիայի ամրությունը, սակայն բարելավում գերհաղորդիչ հատկությունները: Այս տվյալները հաստատվում են դինամիկական մեխանիկական ուսումնասիրություններով, որոնք վկայում են, որ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ կերամիկայի և կապակցողի միջև գոյություն ունի ուժեղ փոխազդեցություն:

INTERFACE PHENOMENA IN HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING POLYMER-CERAMIC COMPOSITIONS

S. P. DAVTYAN, A. O. TONoyAN and S. M. HAYRAPETYAN

The dynamic mechanical properties (tangent of the angle of the mechanical losses, dynamic module of elasticity) of the polymer-ceramic compositions based on $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ oxide ceramic and super-high-molecular polyethylene were investigated. There is a strong interaction as between the polymeric binder and the surface of the ceramic's grain as the analysis of the obtained data show. It was concluded that this was conditioned by the change of close packing and of the structure of the macromolecules of the binder in the nearby regions of phase boundary, which was further conformed by the direct measurements of the enthalpy of melting of superconducting polymer-ceramic compositions while varying the binder content.

For the compositions with the divinyl resin stitched binder, the influence of particle size distribution and the filling rate of $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ ceramic on the strength, module of an elasticity, elongation, as well as on the critical temperature of transition into the superconducting state was investigated as well. It was revealed that independent of the particle size of the ceramic, increase of its quantity brings to the enhancement of rupturing module of strength and decreasing of the limiting deformation, whereas increase of the mean size of grains adversely affects on the strength properties, but favors the superconducting properties of the compositions. These data are supported by the dynamic mechanical investigations, which show a strong interaction between the binder and the particles of $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ ceramic.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Farris R.J.* // J. Appl. Polymer Sci, 1964, v. 8, p. 25.
- [2] *Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Айрапетян С.М., Мамалис А.Г., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1, 2, с. 65.
- [3] *Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Martirosyan S.A., Mamalis A.G.* // J. of Materials Processing Technology, 2001, v. 108, p. 201.
- [4] *Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Давтян С.П.* // Высокомолек. соед., 2001, А43, №10, с. 1814.
- [5] *Давтян С.П., Айрапетян С.М., Тоноян А.О.* Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ. Ереван, 2000, с. 253.
- [6] Государственный стандарт СССР, Пластмассы, метод испытания на растяжение. Гост 11262-80, М., Изд. стандартов 1986.
- [7] *Schwarzl F.R., Bree H.W., Nederveen C.J., Schwippert G.A., Stuijk C.E., Van der Wal C.W.* // Acta, 1966, v. 5, p. 270.
- [8] *Yim A., Pierre E.St.* // J. Polymer Sci, 1969, v. B7, p. 237.
- [9] *Braus G., Gruver J.T.* // J. Polymer Sci, 1970, v. A2, №8, p. 571.
- [10] *Ball G.L., Salyer I.O.* // J. Acoust. Soc. Amer., 1966, v. 39, p. 663.
- [11] *Boehme R.D.* // J. Appl. Polymer Sci, 1968, v. 12, p. 1097.
- [12] *Oberst H., Bohn L., Linhardt F.* // Kunststoffe, 1961, v. 51, p. 495.
- [13] *Thurn H.* // Kunststoffe, 1960, v. 50, p. 606.
- [14] *Тополкараев В.А., Товмасын Ю.М., Дубникова И.Л.* // ДАН СССР, 1986, т. 290, №6, с. 1418.
- [15] *Баргенов Г.М., Зуев Ю.С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М.-Л., 1964, с. 195.
- [16] *Эйрих Ф. Р., Сит Т.Л.* Разрушение, М., 1976, т. 7, ч. 2, с. 220.
- [17] *Nicolais L., Narkis M.* // Polymer Eng. Sci., 1971, v. 11, p. 194.
- [18] *Clarke R., Uher C.* // Adv. Phys., 1984, v. 33, p. 469.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.466.25:532.78

ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ВАЛИНА ИЗ КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

А. Е. АГАДЖАНЫН, Г. Ж. ОГАНЕСЯН и Е. А. АГАДЖАНЫН

Научно-исследовательский институт “Биотехнология”, Ереван

Поступило 6 IX 2000

Для очистки валина от сопутствующих аминокислот изучена его растворимость в соляной кислоте в зависимости от ее концентрации и температуры раствора и получены кривые растворимости.

Исследованы процессы кристаллизации технических кристаллов валина из раствора соляной кислоты в зависимости от концентрации кислоты, соотношения твердой и жидкой фаз (т:ж) и количества используемого хлорида натрия. Изучено влияние температуры раствора на процесс изогидрической кристаллизации валина из солянокислого раствора и определены оптимальные параметры процесса. На основании полученных данных разработана технология выделения и очистки валина из культуральной жидкости микробного синтеза.

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

Валин находит широкое применение в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т. д. [1]

В промышленности L-валин в основном получают микробиологическим способом. Культуральная жидкость (КЖ) валина, получаемая путем выращивания продуцента в питательной среде, содержащей источники углерода, азота, а также минеральные и органические добавки, помимо целевого продукта, содержит также сопутствующие аминокислоты. Если очистка валина от некоторых из них (аланин, лизин, глутаминовая кислота, пролин) не вызывает сложности, то очистка от лейцина, который по физико-химическим показателям схож с валином, создает большие

трудности. Ввиду того, что формы кристаллов валина и лейцина пластинчатые и такие кристаллы обладают большой поверхностной активностью, то прямой кристаллизацией трудно осуществлять их разделение [2,3].

Технологические показатели по выделению и очистке валина из КЖ, а также его отделению от сопутствующих нейтральных аминокислот в основном в неполном объеме приводятся в патентной литературе.

Известен способ разделения валина от лейцина или изолейцина центрифугированием раствора смеси валина и указанных аминокислот в системе вода-спирт(C₈-C₄). В результате этого происходит экстракция валина водой с последующим отделением органического слоя и выделением валина [4].

Запатентован способ получения кристаллического валина [5], основанный на взаимодействии валиносодержащего водного раствора с *n*-изопропилбензолсульфоновой кислотой или ее солями в водной среде с последующим отделением образующихся кристаллов и выделением валина.

Изучена экстракция валина из солевых водных растворов жидким сульфокатионитом – раствором динонилнафталинсульфокислоты в гептане. Рассчитано количество экстрагированного валина и определены условия его оптимальной экстракции и реэкстракции [6].

В работах [4, 6] отделение валина осуществляется в системе вода–органический растворитель, что создает дополнительные трудности, связанные с регенерацией органических растворителей; а в работах [5,6] выделение валина проводят из индивидуально чистого раствора.

Предложен способ выделения и очистки валина из водного раствора, содержащего, кроме валина, кислые аминокислоты, сульфаты, хлориды и краситель. Способ заключается в предварительной обработке ферментационного раствора кислотой или щелочью до pH 5,9 и последующей хроматографией на колонке с катионообменной смолой. Указанным способом невозможно очистить валин от лейцина [7].

Кристаллизация из раствора соляной кислоты позволяет отделять валин от лейцина [8], а также изолейцин от лейцина, треонина, аргинина, валина, лизина и глутаминовой кислоты [9].

Изучены условия разделения гидрохлорида D,L-валина на оптические антиподы [10].

Из вышеуказанных литературных данных следует, что с технологической точки зрения предпочтительно очистку валина от сопутствующих аминокислот осуществлять кристаллизацией технических кристаллов из раствора соляной кислоты с отделением гидрохлорида валина.

В вышеприведенных работах недостаточно отражены технологические параметры процесса кристаллизации (температура, соотно-

шение твердой фазы к жидкой, концентрация соляной кислоты и т. д.). Кроме того, отсутствуют данные о растворимости L-валина в растворе соляной кислоты в зависимости от концентрации кислоты и температуры раствора.

Данные о растворимости лейцина и изолейцина в соляной кислоте в зависимости от концентрации кислоты приведены в работе [11].

Целью настоящего исследования является определение указанных технологических показателей процесса выделения и очистки, что позволит значительно уменьшить количество используемых химикатов и повысить выход L-валина.

В работе [8] кристаллизацию технических кристаллов валина проводят в среде концентрированной соляной кислоты, при этом выход L-валина на стадии выделения и очистки из КЖ составляет 37%.

Экспериментальная часть

Растворимость L-валина в растворе соляной кислоты изучалась выдерживанием в термостате с периодическим отбором жидкой фазы для анализа на содержание валина. Опыты проводились в стеклянном кристаллизаторе емкостью 0,5 л, снабженном рубашкой, обратным холодильником и мешалкой. К 200 мл раствора соляной кислоты соответствующей концентрации добавлялось такое количество кристаллов валина, чтобы после установления равновесия оставались нерастворенные кристаллы ($\geq 0,5$ л), которые от раствора отделяли фильтрацией. При фильтрации во избежание кристаллообразования воронку и приемник термостатировали. Осадок отжимали, высушивали и взвешивали.

Содержание валина и сопутствующих аминокислот в растворе определяли с помощью аминокислотного анализатора “ААА-881” (ЧССР) [12] и спектрофотометрически [13].

Исследование влияния температуры на процесс изогидрической кристаллизации валина из солянокислого раствора технических кристаллов проводили путем отбора проб жидкой фазы раствора с интервалом температуры в 5°C. Перед отбором проб перемешивание раствора прекращалось на 2 мин. За это время верхняя часть объема раствора очищалась от кристаллов, что давало возможность отобрать пипеткой жидкую фазу. В случае плохого расслоения массы использовали пипетки, снабженные фильтром для отделения твердых частиц.

Приведенные на кривых и в таблице экспериментальные данные являются средними по трем опытам.

В работе использовались аминокислоты фирмы “Reanal” (Будапешт) и производства НИИ “Биотехнология” (РА); ионообменные смолы КУ-2-8,

ЭДЭ-10П, “Реахим” (СССР), NH_4OH , NaOH , HCl , NaCl , активированный осветляющий уголь марки ОУ-А “Реахим” (СССР).

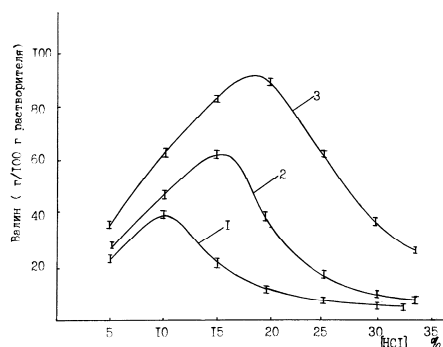


Рис. 1 Кривые растворимости валина в растворе соляной кислоты в зависимости от температуры раствора и концентрации кислоты, °C: 1 – 20; 2 – 50; 3 – 80.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты по растворимости валина в соляной кислоте в зависимости от концентрации кислоты и температуры раствора приведены на рис. 1.

Как видно из полученных кривых, с повышением температуры раствора в интервале от 20 до 80°C растворимость валина с ростом концентрации кислоты увеличивается до определенного предела, после чего уменьшается. Уменьшение растворимости валина с повышением концентрации кислоты, по-видимому, обусловлено солевым эффектом. Максимальная растворимость валина при 80°C происходит при концентрации кислоты, равной 17-20, при 50°C – 15-17, а при 20°C – 8,5-12%.

Из полученных кривых и из кривых растворимости лейцина [11] следует, что кристаллизацию технических кристаллов валина из раствора соляной кислоты нужно осуществлять методом изогидрической кристаллизации. Причем при кристаллизации технических кристаллов оптимальная концентрация кислоты, необходимая для отделения валина от лейцина, находится в интервале 14-19%.

Для исследования процесса кристаллизации из КЖ технические кристаллы валина выделяли путем отделения биомассы и примесей высокомолекулярных частиц микрофльтрацией с последующим вакуум-выпариванием образовавшегося пермеата до содержания сухих веществ (СВ) 40-43% и водной кристаллизацией.

Содержание валина в полученных технических кристаллах составляло от 50 до 55, лейцина – от 2,0 до 2,6, сумма других сопутствующих аминокислот – до 20%, а остальное – балластные вещества органического характера и минеральные соли.

Очистку валина от сопутствующих аминокислот и примесей неаминокислотного характера проводили кристаллизацией из соляной кислоты при различных соотношениях твердой фазы к жидкой и валина к хлор-иону. В качестве источника иона хлора использовали растворы соляной кислоты и кристаллы хлорида натрия.

Кристаллизацию из раствора соляной кислоты осуществляли растворением технических кристаллов валина и хлорида натрия в растворе соляной кислоты соответствующей концентрации при температуре 70-75°C. После растворения температуру массы снижали до 55-60°C и для освобождения от нерастворенных балластных веществ массу подвергали фильтрации. Фильтрат переносили в кристаллизатор и температуру снижали со скоростью 0,4°C/мин до 5°C, суспензию при этой температуре перемешивали 1,0-1,5 ч. Перемешивание раствора, помимо того, что способствовало образованию зародышей кристаллов, помогало раствору быстрее достигать изотермического состояния по всему объему, что создавало условия равномерного формирования и роста кристаллов гидрохлорида валина в кристаллизаторе [14]. Выпавшие кристаллы от раствора отделяли фильтрацией и промывкой охлажденным до 10°C 20% раствором соляной кислоты. Экспериментальные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, при кристаллизации технических кристаллов валина в 17 % растворе соляной кислоты лучшие результаты можно получить при соотношении твердой фазы к жидкой от 1,21 до 1,36. При этом одному молю валина соответствует от 2,0 до 2,2 г-ионов хлора (опыты 2,3,5). Оптимальное количество хлорида натрия, необходимое для смешивания с техническим кристаллом, при кристаллизации составляет 10%. Такое количество соли, с одной стороны, обеспечивает поддержание оптимальной концентрации ионов хлора в растворе и, с другой стороны, за счет солевого эффекта в маточном растворе уменьшается содержание валина. Так, например, в отличие от 3 опыт 4 проводили без использования хлорида натрия, что привело к увеличению концентрации валина в маточном растворе примерно в 2 раза. За счет этого выход валина в опыте 3 получился больше. Аналогичные закономерности наблюдались также в опытах 9 и 10, а также 11 и 12. Более наглядно это видно в опытах 4 и 5, т. к. при этом исходные навески кристаллов были взяты в большом количестве и механические потери мало влияли на результаты экспериментов.

Таблица

**Результаты кристаллизации технических кристаллов валина
из раствора соляной кислоты**

Опы- ты	Навеска тех- ниче- ских крис- таллов, г	Расход HCl, мл	Кон- цент- рация HCl, %	Расход NaCl от массы исход- ных кри- стал- лов, %	Соот- ноше- ние т:ж	Соот- ноше- ние валин/ хлор, моль/ г-ион	Вес гидро- хло- рида- валина, г	Содер- жание валина в ма- точ- нике, г/л	Выход валина, %
1	30	54	17	10	1:1,63	1:2,5	12,6	85,0	64,0
2	30	45	17	10	1:1,36	1:2,22	13,5	66,5	68,6
3	30	40	17	10	1:1,21	1:1,96	13,65	64,3	68,9
4	300	400	17	0	1:1,33	1:1,56	118,8	110,0	60,3
5	250	333,5	17	10	1:1,21	1:1,96	116,7	62,5	71,2
6	30	105	20	0	1:3,5	1:4	13,08	58,0	66,5
7	30	105	10,5	0	1:3,5	1:1,95	—	130,0	—
8	30	54	10,5	12	1:1,6	1:1,38	12,15	75,0	61,7
9	30	60	14	15	1:1,74	1:2	12,8	64,5	65,0
10	30	54	14	10	1:1,63	1:1,95	12,6	62,0	64,0
11	30	54	14	6,3	1:1,69	1:1,5	12,35	64,0	62,7
12	30	54	14	0	1:1,8	1:1,33	11,4	75,0	57,9
13	30	90	26	0	1:3	1:5,62	13,2	56,0	67,1

Исследования кристаллизации технических кристаллов валина в зависимости от концентрации кислоты с использованием хлорида натрия показали, что сравнительно высокие результаты можно получить в случае проведения процесса в 17% кислоте. Как видно из таблицы, увеличение концентрации кислоты выше 17% не приводит к существенному эффекту, а ниже этого получают пониженные результаты.

Для понимания механизма кристаллизации важно выяснить степень воздействия температуры на концентрацию гидрохлорида валина в ходе изогидрической кристаллизации. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2.

На кривой наблюдается ярко выраженный участок, соответствующий индукционному периоду кристаллизации. Из формы кривой видно, что окончание индукционного периода, характеризующегося постоянством концентрации гидрохлорида валина в растворе, совпадает с началом массовой кристаллизации, начинающейся при температуре раствора 46-49°C. Характерный изгиб на кривой до 15-10°C соответствует процессу формирования кристаллов. Последний участок кривой характеризуется

состоянием раствора, близким к состоянию минимального пересыщения, когда наступает динамическое равновесие между твердой и жидкой фазами. Дальнейшее снижение температуры раствора не оказывает существенного влияния на процесс кристаллизации. Приведенное исследование кинетики кристаллизации гидрохлорида валина показывает, что формирование и рост кристаллов целесообразно осуществлять при температуре массовой кристаллизации с выдерживанием раствора в изотермических условиях в течение периода кристаллообразования. Для сокращения продолжительности кристаллизации необходимо быстрее охладить раствор до состояния пересыщения, при котором наступает массовая кристаллизация, а равномерное перемешивание и изотермические условия благоприятны для формирования и роста кристаллов.

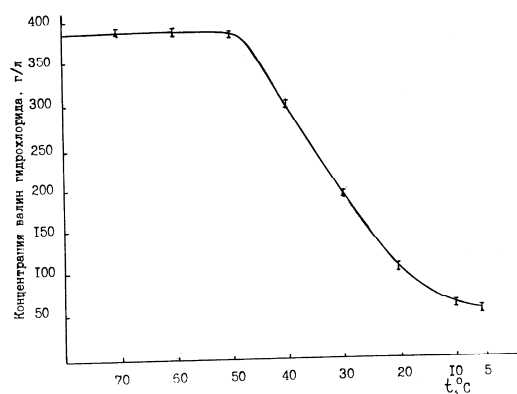


Рис. 2 Изменение концентрации гидрохлорида валина в растворе в зависимости от температуры охлаждения.

Получение валина из отфильтрованных чистых кристаллов гидрохлорида осуществляли обесцвечиванием водного раствора гидрохлорида осветляющим активным углем марки “ОУ-А” и нейтрализацией обесцвеченного фильтрата до рН 6,0. Исследования показали, что для легкого отмывания образовавшейся неорганической соли от выпавших кристаллов валина нейтрализацию раствора гидрохлорида валина нужно осуществлять концентрированным раствором аммиачной воды. Выпавшие кристаллы валина отделяли от маточного раствора фильтрацией и водной промывкой до отсутствия иона хлора в фильтрате. В конце кристаллы промывали этиловым спиртом и подвергали вакуум-сушке. Для извлечения остаточного валина из маточного раствора нейтрализации раствор обессоливали пропусканием через сильноокислый катионит КУ-2-8 в H^+ -форме и среднеосновной анионит ЭДЭ-10П в OH^- -форме. Далее обессоленный раствор упаривали до содержания СВ 48-50% и водной кристаллизацией выделяли кристаллы L-валина. Высушенные кристаллы объединяли с остальным продуктом.

Выход L-валина из КЖ составляет 51,4 %, содержание валина в полученном продукте – 99,6%, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +27,8^\circ (c=8, 6\text{н HCl})$ [15].

**ԿՈՒԼՏՈՒՐԱԼ ՀԵՂՈՒԿԻՑ ՎԱԼԻՆԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ԵՎ ՄԱՔՐՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Գ. Ժ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ե. Ա. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է L-վալինի լուծելիությունը աղաթթվում կախված թթվի կոնցենտրացիայից ու ջերմաստիճանից և ստացվել լուծելիության կորերը:

Հետազոտվել է աղաթթվում վալինի տեխնիկական բյուրեղների բյուրեղացումը կախված թթվի կոնցենտրացիայից, պինդ և հեղուկ ֆազերի հարաբերությունից (պ:h) ու օգտագործվող նատրիումի քլորիդի քանակից:

Հետազոտվել է աղաթթվից վալինի իզոհիդրիկ բյուրեղացման պրոցեսի կախվածությունը ջերմաստիճանից ու որոշվել օպտիմալ ցուցանիշները:

Ստացված տվյալների հիման վրա մշակվել է կուլտուրալ հեղուկից վալինի անջատման և մաքրման տեխնոլոգիա:

**INVESTIGATION ON THE ISOLATION AND PURIFICATION
OF VALINE FROM CULTURAL LICUID**

A. Y. AGHAJANYAN, G. I. OGHANISYAN and Y. A. AGHAJANYAN

The solubility of valine in a solution of hydrochloric acid in dependence of the acid concentration and the solution temperature and a solubility curve obtained. From the results obtained it has been shown that the increase of the solution temperature from 20 to 80 caused the increase of valine solubility up to certain limit, after which it is decreasing. Maximum of valine solubility at 80 is observed at the concentration of acid equal to 17-20%, at the 50- by the 15-17% and at 20- by the 8.5-12%. It has been shown that the optimal concentration of acid, which is necessary from the isolation of valine from leucine from the technical crystals is in the interval of 14-19%. Processes of crystallisation of the technical – grade valine crystals have been studied from hydrochloric acid solution in dependence of the acid concentration, solid/liquid phase ratio and the amount of sodium chloride used. During the process of crystallization of valine technical crystals 17% solution of hydrochloric acid the better results has been achieved by the using the correlation between solid phase and liquid in the interval from 1.21 to 1.36. In these conditions 1 mol of valine is corresponded to 2.0-2.2 g-ion of chlor. The optimal concentration of sodium chloride which is necessary from the mixing with the technical crystals is 10%. Effect of solution temperature on the process of isohydric crystallization of valine from hydrochloric acid solution have been studied and optimal parameters of the process were obtained. Technology of isolation and purification of valine from cultural liquid of microbiological synthesis is developed based on the obtained results.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Садовникова М.С., Беликов В. М.* // Успехи химии, 1978, т. 47, №2, с. 357.
- [2] *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., Химия, 1968, с. 304.
- [3] *Цудому Мацуиси.* Пат. №62-6702 (1987) Япония. // РЖХ, 1988, 60130П
- [4] *Отани Масару, Кодзима Масами, Китахара Тосно.* Пат. №63-203652 (1987) Япония. //РЖХ 1989, 24 О 251 П

- [5] *Йосегава Казуизо, Канеко Тетсуна, Такаиши Норико*. Пат. 15689001 (1997) США // РЖХ 1999, 17 О 157 П.
- [6] *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А.* // Ж. прикладной химии, 1999, т.72, №6, с.935.
- [7] *Ниси Акио, Ито Дзюнъе, Нарисе Масаеси*. Пат. №62-255453 (1987) Япония //РЖХ 1988, 24 О 207 П.
- [8] *Мурадян А.Г., Карабеков Б.П., Агаджанян А.Е.* А.с. №1426041 (1985) (ДСП).
- [9] *Калнинь И.К., Андабурская М.Б., Мукане Э.Е.* А.с. №715572 (1980) //Б.И.1980, №6, с. 138
- [10] *Фелднер В.А., Пейча Дз. А., Вискна А.Э.* // Изв. АН Латв. ССР, 1988, №2, с.216.
- [11] *Сазэки Массару, Саката Йосики.* // *Ferm. and Ind.*, 1982, 40, №10, с.906.
- [12] *Остерман Л.А.* Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., Наука, 1985, с. 457.
- [13] *Reeve W., Adams R.* // *Anal. Chem.*, 1950, v. 22, p. 755.
- [14] *Хамский Е.В.* Кристаллизация из растворов. Л., Наука, 1967, с.458.
- [15] *Агаджанян А.Е., Зурабян А.С., Агаджанян Е.А.* Пат. Республики Армения №674 (1998). // Официальный патентный бюллетень "Армпатента". 1999, №4, с.16.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124.7:518.5

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК СЕРНИСТОГО ГАЗА

Проблема утилизации сернистого газа, содержащегося в отходящих газах тепловых электростанций, химических и металлургических производств, остается актуальной и имеет важное экологическое и промышленное значение. Одним из путей решения этой задачи может стать разработка новых эффективных способов окисления его в легкоулавливаемый серный ангидрид – SO_3 . Существующие в настоящее время способы являются сугубо каталитическими, с использованием дорогостоящих катализаторов, требующих периодической регенерации и замены их, поэтому поиски альтернативных путей окисления SO_2 в SO_3 весьма актуальны. Окисление пероксидными радикалами RO_2 и HO_2 может стать эффективным путем превращения SO_2 в SO_3 . Эти радикалы содержат свободную валентность на кислороде, и поэтому реакция передачи кислорода молекуле SO_2 должна протекать с малой энергией активации. Источниками таких радикалов могут служить цепные реакции окисления и медленного горения углеводородов, включая режимы холодно-пламенного окисления. Действительно, концентрации перекисных радикалов в этих процессах достигают значений 10^{13} – 10^{14} см^{-3} [1,2]. Предварительные данные [3] показывают справедливость рассматриваемых здесь представлений об окислении SO_2 пероксидными радикалами. Исходя из этого возникла задача изучения влияния добавок SO_2 на кинетику и механизм окисления метана, простейшего и наиболее доступного природного углеводородного газа. Эти исследования могут выйти за рамки первоначально поставленной нами задачи и иметь более общее значение для понимания механизма процессов горения природного углеводородного сырья с серусодержащими соединениями. Следует отметить, что вопрос превращений SO_2 в различных условиях является предметом исследований также различных авторов [4-6].

Наши опыты проводились в статическом реакторе на стандартной вакуумной установке со смесью метан-кислород в соотношении 1:2, при $T=455$ и

513°C, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$. Для анализов использовались хроматографические и фотоколориметрические методы.

Как показывают полученные экспериментальные данные при температурах 513 и 455°C, добавки SO_2 ускоряют процесс окисления метана (рис.1 и 2). На рис.1 представлены кинетические кривые расхода метана с различными добавками SO_2 при $T=513^\circ\text{C}$, а на рис. 2 – рассчитанные по экспериментальным данным изменения скорости процесса по расходу метана при $T=455^\circ\text{C}$.

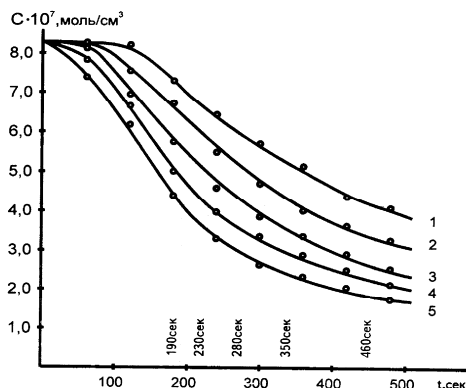


Рис. 1 Кинетические кривые расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:\text{т}$, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $T=513^\circ\text{C}$, без добавки SO_2 (1), с добавкой SO_2 (2) – 10%, (3) – 20%, (4) – 26,8%, (5) – 33%.

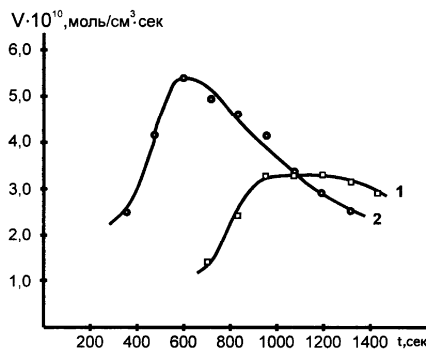


Рис. 2 Изменение скорости расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:\text{т}$, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $T=455^\circ\text{C}$, без добавки SO_2 (1), с добавкой SO_2 (2) – 10%.

Таким образом, добавки SO_2 сокращают период индукции и ускоряют дальнейшее окисление метана по ходу его превращения, очевидно, принимая активное участие в этом сложном цепном химическом процессе. Изучение более подробной кинетики и механизма наблюдаемого явления будет предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при содействии гранта NFSAT #EC 035-01, SRDF #BGP7418.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԸ ԾՄՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Է. ԷԼՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթանի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի առանձնահատկությունները ծծմբային գազի՝ SO_2 , առկայությամբ: Հաստատված է SO_2 -ի արագացնող ազդեցությունը շղթայական պրոցեսի զարգացման վրա: Բացահայտված է ածխաջրածնային գազերի այրման քիմիզմի լիակատար բացահայտման և գործնականում դրանց դեկավարման համար մանրակրկիտ կինետիկական հետազոտությունների անհրաժեշտությունը:

OXIDATION OF METHANE AT THE PRESENCE OF THE ADDITIONS OF SULFUROUS GAS

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN, A. M. AVETISYAN and A. E. ELOYAN

The kinetic features of a methane oxidation chain reaction are studied at the presence of the additions of sulfurous gas SO₂. The accelerating effect of SO₂ additions on development of the chain process is observed. The necessity of detailed kinetic studies for complete comprehension of chemical mechanism of processes of hydrocarbon gases combustion and control to them in practice is found out.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А. А.* // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [2] *Mantashyan A. A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v. 5, №4, p. 545.
- [3] *Манташян А. А., Демирчян Р. А., Вардересян Г. Ц., Сиракян М. А., Гюльзаян А. А.*, А.с. 1281510 (1986).
- [4] *Никиша Л. В.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, №5-6, с. 1010.
- [5] *Bayless D., Jewmaidang J., Tanneer S., Birru R.* // Proceedings of the Combustion Institute, 2000, v. 28, p. 2499.
- [6] *Viggiano A. A., Arnold S. T., Williams S., Miller T. M.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, v. 22, №2, p. 285.

Институт химической физики
им. А. Б. Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван

**А. А. МАНТАШЯН
Э. М. МАКАРЯН
А. М. АВЕТИСЯН
А. Э. ЭЛОЯН**

Поступило 6 IX 2002

ФЕМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОЛЕЙ ПРОСТЫХ
ГИДРОМОЛИБДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $Nd_2(MoO_4)_3$ И
 $Pr_2(MoO_4)_3$

Широкое применение в современной технике молибдатов редкоземельных элементов (РЗЭ) привело к необходимости изучения их свойств. Процессы переноса энергии в твердых телах, обуславливающие их макроскопические (электрофизические и др.) свойства, можно описать, рассматривая локализованные возбуждения. Для оксидов празеодима и неодима, а также для MoO_3 известно большое число фаз переменного “нестехиометрического” состава типа $Mo_{18}O_{52}$, $Mo_{25}O_{72}$ и др. [1]. Возможно, явление “нестехиометрии” будет наблюдаться и в синтезированных нами соединениях $Nd_2(MoO_4)_3$ и $Pr_2(MoO_4)_3$. В связи с этим нами было проведено феменологическое исследование термолюминесцентных свойств этих соединений, которые можно формально рассматривать как соединения типа $Ln_2O_3(3MoO_3)$. Собственные и, возможно, примесные дефекты могут служить центрами захвата делокализованных ионизирующим излучением носителей заряда и проявиться затем в их спектрах – кривых термовысвечивания (КТВ) [2,3].

РРадиолюминесцентное исследование проведено в Лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды МГУ

.Облучение исследуемых объектов проводилось на установке V-400 с энергией гамма квантов $E=661$ кэВ и мощностью дозы $3,5$ Рад/с. Поглощенная доза варьировалась от 287 кРад до $4,97$ Мрад

.Измерение КТВ проводилось с использованием термолюминесцентного анализатора фирмы “Harshaw” “TLD SYSTEM 4000” с выводом данных на персональный компьютер (рис. 1 и 2). На основании полученных откликов (светосумм) радиотермолюминесценции (РТЛ) для гидромолибдатов Nd и Pr на облучение в известных дозах и эталонного образца сравнения (LiF(Mg,Ti)) получены следующие оценочные значения (таблица).

Таблица

Относительный и абсолютный выходы РТ

Соединение	Относительный выход, $\eta_{\text{отн.}}$	Абсолютный энергетический
		выход, $\eta_{\text{е}}$
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	1×10^{-9}	$0,3 \times 10^{-12}$
$\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$	1×10^{-10}	$0,3 \times 10^{-13}$
$\text{LiF}(\text{Mg}, \text{Ti})$	1	$0,27 \times 10^{-3}$

Интенсивность термо-
люминесценции отн. ед.

Интенсивность термоф-
люминесценции отн. ед.

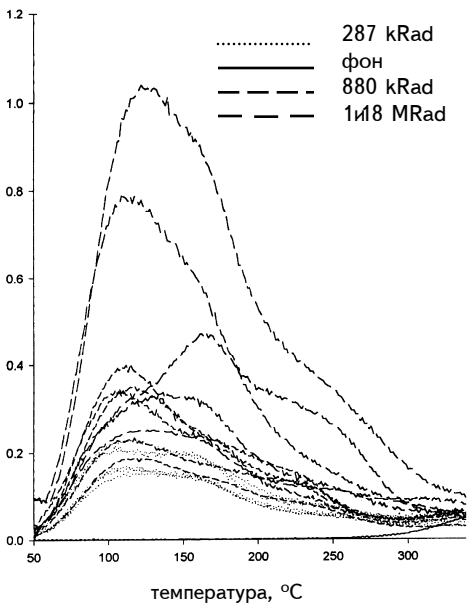


Рис. 1. Кривые термовысвечивания объекта "Nd" как функция поглощенной дозы.

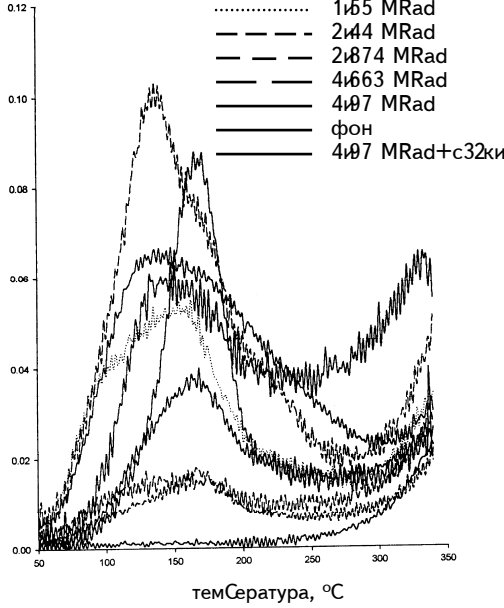


Рис. 2. Кривые термовысвечивания объекта "Pr" как функция поглощенной дозы.

При сравнении полученных откликов РТЛ на облучение синтезированных нами соединений $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ и эталонного образца сравнения ($\text{LiF}(\text{Mg}, \text{Ti})$) приходим к выводу, что при таких абсолютных энергетических выходах, вероятно, их можно применять в радиобиологии. Продолжаются более глубокие исследования их РТЛ свойств на предмет использования молибдатов РЗЭ в лазерной технике.

**ՀԱԶՎԱՀՈՂԱՅԻՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ԵՎ $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ ՊԱՐԶ
ՀԻՐՈՍՈԼԻԲՐԱՏՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՌԱԴԻՈԹԵՐՄՈԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՅԻ
ՖԵՄԵՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ**

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ և Վ. Կ. ՎԼԱՍՈՎ

Պրազեոդիմի և նեոդիմի օքսիդների, ինչպես նաև MoO_3 -ի համար հայտնի է փոփոխական նեստեխիոմետրիկ բաղադրության ֆազաների մեծ քանակ: Հնարավոր է, նեստեխիոմետրիան կոփտարկվի նաև մեր կողմից սինթեզված $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ և $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ միացություններում: Ռադիոթերմոլյումինեսցենտային հետազոտությունը շարունակվում է:

**FEMENOLOGICAL RESEARCH OF RADIOTHERMOLUMINESCENCE
SALTS IN SIMPLE HYDROMOLIBDATES OF RARE EARTH ELEMENTS
 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ AND $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$**

L. G. NERSISYAN and V. K. VLASOV

For the oxides of prozeodim and neodim as well as for MoO_3 a great number of phases of variable nestechaeometric composition of the type $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ and $\text{Mo}_{25}\text{O}_{72}$ are known. It is possible, that nestechaeometria may be observed in the compounds $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ synthesized by us. In respect to this we have carried out their phemenological research. On the basis of the received responses of radio thermoluminescence (RTL) for the salts Nd and Pr to the radiation in certain dozes and standard pattern of comparison ($\text{LnF}(\text{Mg}, \text{Ti})$) we have received 3-4 times less figures of relative and absolute exites. The research of their RTL properties is continuing.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коллонг Р. Нестехиометрия. М., Мир, 1974, с. 155.
- [2] Захис Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига, Зинакте, 1991, с. 51.
- [3] Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа, 1982, с. 93.

Երևանский государственный университет
Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова, кафедра радиохимии

**Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ
Վ. Կ. ՎԼԱՍՈՎ**

Поступило 13 IX 2002

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”.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հոբելյաններ

Շալիկո Հովհակիմի Բաղանյան	3
Մարգիս Համբարձումի Վարդանյան.....	5
Մամիկոն Տիգրանի Դանդյան.....	7

Ֆիզիկական քիմիա

Ղարիբյան Թ.Ա., Մինասյան Վ.Թ., Գրիգորյան Ռ.Ռ., Մուրադյան Ա.Ա. Մեթանի, էթանի և էթիլենի օքսիդային փոխակերպման պրոցեսներում ռադիկալների առաջացումը ուլտրաձայնային ազդեցության ենթարկված $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ և $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$	8
Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. Քլորօքսիրանների ռեակցիոնունակության վրա տեղակալիչների ազդեցության քվանտաքիմիական հետազոտությունը	18
Առուստամյան Ա.Ս. Մակերեսի մշակման բնույթի և նրա գերքացախաթթվով հագեցվածության աստիճանի ազդեցությունը ացետալդեհիդ-թթվածին խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային բոցավառման վրա.....	25

Անօրգանական քիմիա

Զուլումյան Ն.Հ., Հովհաննիսյան Զ.Հ., Կարախանյան Ս.Ս., Հովսեփյան Թ.Հ., Ղազանջյան Ա.Ս., Աբովյան Ս.Բ. Սեվանա լճի հյուսիս- արևելյան ափի որոշ ուլտրահիմնային ապարների ֆիզիկաքիմիական բնութագիրը.....	33
Խաչատրյան Լ.Ա. Ֆտորչորսսիլիցիումիական փայլարներ սինթետիկ սիլիկատային հումքից	42

Օրգանական քիմիա

Վարդանյան Ռ.Ս., Գյուլբուդադյան Ա.Լ., Շեյրանյան Մ.Ա., Մամբրեյան Շ.Պ., Մկրտումյան Է.Ն. 4-Ամինո-5- հիդրօքսիհեքսահիդրոպիրիդազինների սինթեզը Էպոքսիհեքսահիդրոպիրիդազինների հիման վրա.....	51
Գյուլբուդադյան Ա.Լ., Հակոբյան Մ.Ե., Վարդանյան Ռ.Ս., Շեյրանյան Մ.Ա. 1-Տեղակալված-5-ամինա-3-հիդրօքսիպիրազոլների ստացման նոր մեթոդ	58
Հովհաննիսյան Ա.Շ., Նորավյան Ա.Ս. 2- Հիդրազինոպիրանո(թիոպիրանո) [4',3':4,5]թիենո[2,3- d]պիրիդինների նոր ածանցյալների սինթեզը և նրանց քիմիական փոխարկումները.....	63
Պարոնիկյան Ե.Գ., Նորավյան Ա.Ս. 2-Ալկօքսիկարբոնիլ- պիրանո(թիոպիրանո) [4,3-d]թիենո[2,3-b]պիրիդինների, -թիենո[2,3-c]-2,7-նաֆթիրիդինների և -թիենո[2,3- b]իզոխինոլինների ածանցյալների սինթեզը	67
Հարությունյան Վ.Ս., Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Է.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. 4-Տեղակալված-2-(2-մեթիլ-2-կարբօքսի)էթիլ-4- պենտանոլիդների սինթեզը և որոշ փոխարկումները.....	72
Ավետիսյան Ա.Ա., Թոքմաջյան Գ.Գ., Կարապետյան Լ.Վ., Սողոմոնյան Ս.Ա. 2-Ացետիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի փոխազդեցությունը կարբոնաթթուների հիդրազիդների հետ և օդակա-շղթայական տաուտոմերիայի հնարավորության ուսումնասիրությունը սինթեզված համակարգերում	78
Սադյան Ա.Ս., Գեոլյանյան Ա.Վ., Մարտիրոսյան Ն.Ռ., Տարարով Վ.Ի., Բելոկոն Յու.Ն., Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիս-	

յան Ա.Ա. (R)-s-5-(3-հիդրօքսի-4-իզոամփոփոքի)բուտիլ-4-ֆենիլ-1,2,4-տրիագոլ-3-իլ-ցիսթեինի և (R)-s-5-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ֆենիլ-1,2,4-տրիագոլ-3-իլ-ցիսթեինի ասիմետրիկ սինթեզը.....	84
Ենգոյան Ա.Փ. 3-Ֆենիլիմինոկապրոլակտամի ածանցյալների տաուտոմերիան և տարածական իզոմերիան.....	92
Ենգոյան Ա.Փ. 3-Օքսոթիագոլիդին-(3,2-α)պիպերազինի և նրա ածանցյալների տարածական կառուցվածքը.....	97
Գյուլնազարյան Ա.Խ., Սահակյան Տ.Ա. Չհագեցած ամինների և ամոնիումային միացությունների հալոգենացումը	101
Պոլիմերների քիմիա	
Դավթյան Ս.Պ., Տոնոյան Ա.Օ., Հայրապետյան Ս.Մ. Միջֆազային երևույթներ բարձրջերմաստիճանային գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաներում.....	112
Քիմիական տեխնոլոգիա	
Աղաջանյան Ա.Ե., Հովհաննիսյան Գ.Ժ., Աղաջանյան Ե.Ա. Կուլտուրալ հեղուկից վալինի անջատման և մաքրման պրոցեսի հետազոտությունը	121
Նամակներ խմբագրությանը	
Մանթաշյան Ա.Հ., Մակարյան Է.Ս., Ավետիսյան Ա.Մ., Էլոյան Ա.Է. Մեթանի օքսիդացումը ծծմբային գազի առկայությամբ.....	130
Ներսիսյան Լ.Գ., Վլասով Վ.Կ. Հազվահողային էլեմենտների Nd ₂ (MoO ₄) ₃ և Pr ₂ (MoO ₄) ₃ պարզ հիդրոմոլիբդատների աղերի ռադիոթերմոլյումինեսցենցիայի ֆեմտոլոգիական հետազոտություն	133
Կանոններ հեղինակների համար	136

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

<i>Шалико Овакимович Баданян</i>	3
<i>Саркис Амбарцумович Вартанян</i>	5
<i>Мамикон Тигранович Дангян</i>	7

Физическая химия

<i>Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Григорян Р.Р., Мурадян А.А.</i> Образование радикалов в процессе окислительного превращения метана, этана и этилена на катализаторах $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$, подвергнутых ультразвуковому воздействию.....	8
<i>Мхитарян А.В., Аветисян А.А.</i> Квантово-химическое исследование влияния заместителей на реакционную способность хлорок-сиранов.....	18
<i>Арустамян А.М.</i> Влияние природы обработки поверхности и величины ее заселенности пероксиуксусной кислотой на низкотемпературное воспламенение смесей ацетальдегида с кислородом.....	25

Неорганическая химия

<i>Зулумян Н.О., Оганесян З.Г., Караханян С.С., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Абовян С.Б.</i> Физико-химическая характеристика некоторых ультраосновных пород северо-восточного побережья озера Севан.....	33
<i>Хачатрян Л.А.</i> Четырехкремнифтористые слюды из синтетического силикатного сырья.....	42

Органическая химия

<i>Вартанян Р.С., Гюльбудагян А.Л., Шейранян М.А., Мамбреян Ш.П., Мкртумян Э.Н.</i> Синтез 4-амино-5-гидроксигексагидропиридазинов на основе эпоксигексагидропиридазинов.....	51
<i>Гюльбудагян А.Л., Акопян М.Е., Вартанян Р.С., Шейранян М.А.</i> Новый способ получения 1-замещенных 5-амино-3-гидроксипиразолов.....	58
<i>Оганисян А.Ш., Нораян А.С.</i> Синтез новых производных 2-гидразинопирано(тиопирано) [4',3':4,5]тиено-[2,3-d]пиримидинов и их химические превращения.....	63
<i>Пароникян Е.Г., Нораян А.С.</i> Синтез производных 2-алкоксикарбонилпирано(тиопирано)[4,3-d]тиено[2,3-b]пиридинов, -тиено[2,3-c]-2,7-нафтиридинов и -тиено[2,3-b]изохинолинов.....	67
<i>Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Аветисян А.А.</i> Синтез и некоторые превращения 4-замещенные-2-(2'-метил-2'-карбоксии)этил-4-пентанолидов.....	72
<i>Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В., Согомонян С.А.</i> Взаимодействие 2-ацетил-3,4,4-триметил-3-бутен-4-олида с гидразидами карбоновых кислот и изучение возможности кольчатоцепной таутомерии в синтезированных системах.....	78
<i>Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i> Асимметрический синтез (R)-s-5-(3-гидрокси-4-изоамилокси)бутил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина и (R)-s-5-(3-гидрокси)пропил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина.....	84
<i>Енгоян А.П.</i> Таутомерия и пространственная излмерия 3-фенилиминокапролактамов.....	92

<i>Енгоян А.П.</i> Пространственное строение 3-оксотиазолидино-(3,2-а)пиперазина и его производных.....	97
<i>Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А.</i> Галоидирование непредельных аминов и аммониевых соединений.....	101
Химия полимеров	
<i>Давтян С.П., Тоноян А.О., Айрапетян С.М.</i> Межфазные явления в высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических композициях.....	112
Химическая технология	
<i>Агаджанян А.Е., Оганесян Г.Ж., Агаджанян Е.А.</i> Выделение и очистка валина из культуральной жидкости.....	121
Письма в редакцию	
<i>Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э.</i> Окисление метана в присутствии добавок сернистого газа	130
<i>Нерсисян Л.Г., Власов В.К.</i> Феноменологическое исследование радиотермолюминесценции солей простых гидромолибдатов редкоземельных элементов $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$	133
Правила для авторов	136

CONTENTS

Anniversaries

<i>Shaliko H. Badanyan</i>	3
<i>Sarkis H. Vardanyan</i>	5
<i>Mamikon T. Dangyan</i>	7

Physical Chemistry

<i>Gharibyan T.A., Minasyan V.T., Grigoryan R.R., Muradyan A.A.</i> Formation of radicals in the process oxidative conversion of methane, ethane and ethylene over $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ and $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ catalysts subjected to ultrasonic treatment.....	8
<i>Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A.</i> Quantum chemical investigation of substituents influence on the reactivity of chlorooxiranes	18
<i>Arustamyan A.M.</i> The influence of surface treatment character and its population extent by peracetic acid on a low-temperature ignition for acetaldehyde-oxygen mixtures	25

Inorganic Chemistry

<i>Zulumyan N.H., Hovhannisyan Z.H., Karakhanyan S.S., Hovsephyan T.H., Kazanchyan A.M., Abovyan S.B.</i> Physical-chemical description of some ultrabasic ores of north-east border of Sevan lake	33
<i>Khachatryan L.A.</i> The tetrasilicic fluoromicas from synthetic silicate raw material	42

Organic Chemistry

<i>Vartanyan R.S., Gyulbudaghyan A.L., Sheyranyan M.A., Mambreyan Sh.P., Mkrtumyan E.N.</i> The synthesis 4-amino-5-hydroxy- hexahydropyridazines on the base epoxyhexahydropyridazines	51
<i>Gyulbudaghyan A.L., Hakopyan M.E., Vartanyan R.S., Sheyranyan M.A.</i> A new method for the synthesis of 1-substituted 5-amino-3- hydroxypyrazoles	58
<i>Ogannesyanyan A.Sh., Noravyan A.S.</i> Synthesis and chemical transformation of new derivatives of hydrazinopyrano(thiopyrano)[4',3':4,5]thie- nopyrimidines	63
<i>Paronikyan E.G., Noravyan A.S.</i> Synthesis of derivatives of 2- alcoyloxycarbonyl – pyrano (thiopyrano)[4,3-d]thieno[2,3-b] pyri- dines, thieno[2,3-c]-2,7-naphthyridines and thieno[2,3-b]isokhy- nolines	67
<i>Harutyunyan V.S., Kochikyan T.V., Harutyunyan E.V., Avetissyan A.A.</i> Synthesis and some transformations of 4-substituted-2-methyl-2- (2'-methyl-2'-carboxy)ethyl-4-pentanolids	72
<i>Avetissyan A.A., Tokmajyan G.G., Karapetyan L.V., Soghomonyan S.A.</i> The interaction of 2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide with carbonic acids hydrazides and the study of possibility of ring-chain tautomerism in synthesized systems	78
<i>Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Martirosyan N.R., Tararov V.I., Belokon' Yu.N., Kochikyan T.V., Harutyunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> Asymmetric synthesis of (r)-s-5-(3-hydroxy-3-isoamiloxy)butyl-4-	

phenyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine and (r)-s-5-(3-hydroxy)propyl-4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine	84
<i>Yengoyan A.P.</i> The tautomerism and structural isomerism of substituted 3-pheniliminocaprolactams	92
<i>Yengoyan A.P.</i> The structure of 3-oxothiazolidin-(3,2-a)piperazin and it's derivatives	97
<i>Gyulnazaryan A.Kh., Sahakyan T.A.</i> Halogenation of unsaturated amines and ammonium compounds.....	101
Polymeric Chemistry	
<i>Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S.M.</i> Interface phenomena in high-temperature superconducting polymer-ceramic compositions .	112
Chemical Technology	
<i>Aghajanyan A.Y., Oghanisyan G.I., Aghajanyan Y.A.</i> Investication on the isolation and purification of valine from cultural licuid.....	121
Letters to the Editor	
<i>Mantashyan A.A., Makaryan E.M., Avetisyan A.M., Eloyan A.E.</i> Oxidation of methane at the presence of the additions of sulfurous gas.....	130
<i>Nersisyan L.G., Vlasov V.K.</i> Femenological research of radiothermoluminescence salts in simple hydromolibdates of rare earth elements $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$	133
Rules for Authors	136