Издается с 1947 г.

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

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՐՈՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ 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., КОСТАНЯН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНЯН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

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, 2003

ЮБИЛЕИ

АКАДЕМИКУ НАН РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ С. Г. МАЦОЯНУ – 80 ЛЕТ

Степан Григорьевич Мацоян является одним из наиболее ярких представителей химической науки в Армении, внесших неоценимый вклад в ее становление и развитие. Он считается одним из основоположников циклополимеризации. Общеизвестны его работы в области превращений ацетиленовых соединений, химии азолов, производных этиленимина, синтеза и полимеризации функционально замещенных стиролов, олигомеров винилацетата и его производных. В течение многих лет С.Г.Мацоян являлся директором Института органической химии НАН РА. Именно в эти годы исследования института получили широкое признание как в бывшем СССР, так и за рубежом. Неоценим вклад С.Г.Мацояна в дело подготовки высококвалифицированных научных кадров.

Президиум, Отделение естественных наук НАН Республики Армения, редакция "Химического журнала Армении", вся химическая общественность поздравляют Степана Григорьевича Мацояна с 80-летием со дня рождения, желают долгих лет жизни и новых творческих успехов.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.27+547.314.31

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 4-ПЕНТЕН-4-ОЛИДОВ В 3- И 2-ПЕНТЕНОЛИДЫ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

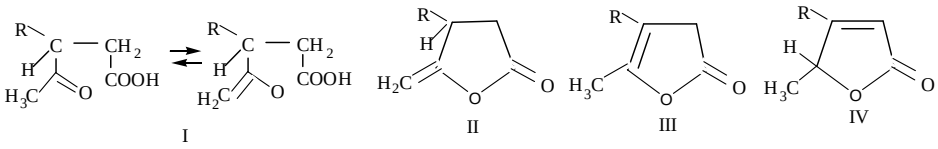
Поступило 10 IX 2001

Методом MNDO проведены расчеты ряда 3-замещенных изомеров 2-, 3- и 4-пентен-4-олидов. Показано, что возможность изомеризации 4-пентен-4-олидов в 3- и 2-пентен-4-олиды зависит от природы заместителя и определяется легкостью образования карбанионов 4-пентен-4-олидов. Определен состав смеси изомеров, которые могут образоваться при термодинамическом контроле реакции. Относительное содержание каждого из изомеров в смеси может регулироваться выбором заместителя, а также условиями реакции изомеризации.

Табл. 3, библ. ссылок 4.

Катализируемая кислотами циклизация 3-замещенных-4-оксопентановых кислот I приводит к образованию соответствующих 4-пентен-4-олидов II [1,2]. Некаталитическая циклизация 3-арил-4-пентен-4-олидов Iв-д приводит к смеси изомеров 2-, 3- и 4-пентен-4-олидов IIв-д-IVв-д [2], в которой преобладают изомеры с экзометиленовой группировкой II в-д. При дальнейшем температурном воздействии состав этой смеси изменяется с увеличением доли $\Delta^{\beta,\gamma}$- и $\Delta^{\alpha,\beta}$ -изомеров. С другой стороны, полученные при каталитической циклизации кислот Iв-д единственные продукты IIв-д подвергаются термоизомеризации смещением экзоциклической двойной связи в эндо-положения лактонного кольца. Структуры II-IV в принципе могли бы получаться из соответствующих изомеров кислот I путем перемещения двойной связи. Однако образование единственного продукта II при каталитической циклизации кислот Iа-д, миграция двойной связи в эндо-положения лактонного

кольца показывают, что изомеры IIа-д являются кинетическими продуктами циклизации. Этот же вывод подтверждает факт существования кислот I в



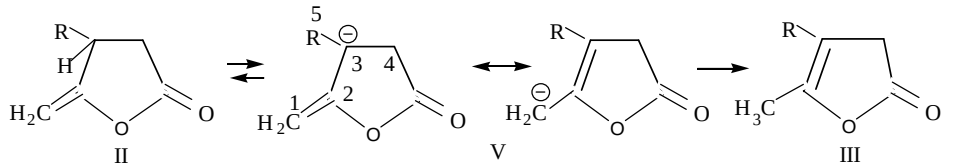
I II III IV

енольной форме с концевой метиленовой группировкой [2], что предполагает образование изомеров II.

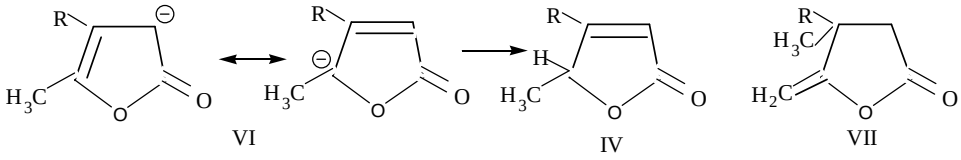
R=H(а), CH_3 (б), C_6H_5 (в), n-$CH_3C_6H_4$ (г), n-ClC_6H_4 (д)

Следовательно, структуры III и IV могут получаться лишь путем последовательной миграции двойной связи в $\Delta^{\beta,\gamma}$ - и затем в $\Delta^{\alpha,\beta}$ -положения лактонного кольца. Результат этой циркулярной перегруппировки зависит от скоростей вышеуказанных изомеризаций и в конечном итоге должен быть обусловлен термодинамической устойчивостью изомеров II-IV.

Поскольку изомеры III могут быть получены только из структур II, то механизм этой изомеризации должен включать стадию отщепления протона с образованием карбанионов V. Эти карбанионы будут обратимо переходить в структуры II или в мезомерных формах присоединять этот протон по другому отрицательному центру C(1). В последнем случае должны образоваться новые продукты III, изомерные исходным.



II V III



VI IV VII

Аналогично изомеры IV могут быть получены из структур III путем генерирования карбанионов VI. При этом, если для образования V щелочность стекла может оказаться достаточной, то для генерирования VI из изомеров III в качестве основания может служить карбанион V. Такое предположение основано на том, что отрыв протона от незамещенного атома углерода должен быть сильно затруднен.

С целью выявления относительной легкости миграции двойной связи в эндо-положение кольца и определения состава смеси изомеров при термодинамическом контроле реакции методом MNDO [3] проведены расчеты структур IIа-д-Vа-д.

Если концентрация карбанионов V будет слишком мала или барьер, разделяющий изомеры III и IV, окажется достаточно большим, то образование структур IV станет невозможным. Следовательно, ход изомеризации зависит, в первую очередь, от положения динамического равновесия между структурами II и V. Поскольку при изомеризации II в III наряду с V образуется протон, то для этой стадии невозможно определить константу равновесия. Для того, чтобы выявить легкость образования карбанионов V , проведены также расчеты структур VIIа-д.

Возможность образования изомеров IIIа-д зависит от концентрации соответствующих карбанионов V. Эти концентрации определяются равновесием $VII \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} V$ и равны [VII]=K[V][CH_3^+], где константа равновесия (К) представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций. Задача расчета абсолютных констант практически недоступна. Однако вычисление относительных констант равновесия K_n/K_1 в заданном ряду соединений сходного строения может установить характер изменения величин K_n в зависимости от природы заместителей. Отношение K_n/K_1 в предположении, что изменения энтропийных членов компенсируются соответствующими изменениями энтальпий процессов, можно представить в следующем виде [4]:

$$-RT\ln K_n/K_1 = \Delta G_n - \Delta G_1 = \Delta H_n - \Delta H_1;\ K_n/K_1 = e^{(\Delta H1 - \Delta Hn)/RT},$$

где ΔG и ΔH – изменения свободных энергий и энтальпий равновесия, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Это отношение к одному из членов внутри данной реакционной серии указывает на степень превращения структур VII в соответствующие интермедиаты V – чем больше величина K_n/K_1, тем больше концентрация карбанионов V и, следовательно, скорость прямой реакции по сравнению с обратной. Тогда легкость образования V относительно Vб может быть предсказана на основе величин K_n/K_1. Относительные константы равновесия вместе с теплотами образования структур II – V и VII представлены в табл. 1.

Таблица 1

Теплоты образования (*кДж/моль*) структур II-IV, VII, теплоты реакций (H_n) и константы равновесия K_n/K_1 для стадии образования карбанионов V а-д

R	n	II	III	IV	VII	H_n	K_n/K_1
H	2	−334,4	−304,6	−270,6	−316,2	1009,9	$7{,}4 \times 10^{-13}$
CH_3	1	−316,4	−345,4	−310,8	−309,5	941,0	1
C_6H_5	3	−171,0	−176,8	−173,0	−143,5	879,1	$1{,}7 \times 10^{10}$
n−$CH_3C_6H_4$	4	−203,8	−215,5	−202,4	−176,6	872,6	$1{,}1 \times 10^{12}$
n−ClC_6H_4	5	−201,2	−210,2	−205,6	−174,1	848,9	$1{,}6 \times 10^{16}$

Из данных таблицы следует, что возможность образования арилзамещенных карбанионов Vв-д на 10-16 порядков больше, чем Vб, тогда как легкость образования незамещенного карбаниона Va в 10^{13} раз меньше.

Относительная легкость образования карбанионов Vв-д способствует изомеризации структур IIв-д в IIIв-д, а дальнейшее превращение последних в изомеры IVв-д в основном определяется скоростями образования интермедиатов VIв-д.

Карбанионы Va-д могут значительно различаться по устойчивости в зависимости от способности заместителей делокализовать отрицательный заряд. Эта способность проявляется как в значениях длин связей, так и в перераспределении электронной плотности на атомах указанных интермедиатов (табл. 2).

Таблица 2

Длины связей (*нм*) и заряды на атомах (q_i) в карбанионах V а-д

V	1—2	2—3	3—4	3—5	q (1)	q (2)	q (3)	q (4)
а	0,1371	0,1416	0,1479	0,1074	— 0,388	0,220	— 0,608	0,124
б	0,1369	0,1430	0,1491	0,1465	— 0,356	0,234	— 0,640	0,130
в	0,1361	0,1461	0,1509	0,1418	— 0,247	0,191	— 0,467	0,093
г	0,1361	0,1463	0,1510	0,1415	— 0,268	0,187	— 0,457	0,090
д	0,1360	0,1465	0,1511	0,1400	— 0,226	0,181	— 0,443	0,086

Длины связей в соединениях Va-д заметно различаются от соответствующих длин связей в IIа-д, например, C(1)-C(2)=0,1336-0,1348 *нм*. Однако длины связей C(3)-C(5) (0,1519-0,1529 *нм*) в изомерах IIв-д резко понижаются в случае арилзамещенных карбанионов Vв-д (табл. 2). Это понижение обусловлено способностью арильных групп к делокализации отрицательного заряда на атоме C(3) и указывает на относительную стабильность карбанионов Vв-д. Последнее подтверждается также величинами их относительных констант равновесия (табл. 1) для стадии образования интермедиатов Va-д. С другой стороны, если в Va,б отрицательный заряд в основном сосредоточен на атоме C(3), то в Vв-д этот заряд в значительной степени делокализован (табл. 2). Поэтому в первых двух случаях отщепившийся протон должен присоединяться преимущественно по атому C(3) с возвратом к исходным соединениям IIа,б, а в случае Vв-д этот протон может атаковать также другой относительно отрицательный центр C(1). Результаты расчетов находятся в хорошем соответствии с данными эксперимента [1,2], согласно которым, изомеры IIа,б являются единственными продуктами циклизации кислот Iа, б, а изомеры IIв-д могут переходить в соответствующие структуры IIIв-д. Конечный результат изомеризации кинетического продукта II в структуры III и IV обусловлен скоростями изомеризации и относительной стабильностью всех трех изомеров.

При кинетическом контроле реакции количество продуктов определяется скоростями, с которыми они образуются. Если же реакция подвержена термодинамическому контролю, то количества продуктов будут определяться

их относительной устойчивостью. Для химической практики представляет интерес выяснить относительное содержание каждого из изомеров II-IV, которые могли бы получаться при термодинамическом контроле реакций I а-д. Соотношение изомеров II-IV может быть найдено из мольных долей (N_i) этих изомеров на основе их теплот образования ((H_i):

$$N_i = \frac{e^{-\Delta H_1 / RT}}{\sum_j e^{-\Delta H_j / RT}}$$

Таблица 3

Мольные доли изомеров II-IV

R	II	III	IV
H	1	0	0
CH_3	0	1	0
C_6H_5	0,0735	0,7625	0,1639
$n-CH_3C_6H_4$	0,0613	0,8148	0,1240
$n-ClC_6H_4$	0,0030	0,9919	0,0051

Из табл. 3 следует, что полученный при циклизации Iа изомер IIа является также термодинамическим продуктом реакции. Несмотря на то, что в случае Iб получен лишь один изомер IIб [1], при термодинамическом контроле этой реакции кинетический продукт IIб может полностью изомеризоваться в IIIб. Причина того, что в мягких условиях реакции Iб не обнаруживается изомер IIIб, очевидно, заключается в малой скорости изомеризации кинетического продукта IIб. Поскольку атом водорода в IIб менее кислый по сравнению с этим же атомом в IIв-д, то щелочность стекла является недостаточной для образования карбаниона Vб. Так как легкости образования карбанионов Vб и Vв-д различаются более чем на десять порядков (табл. 1), то концентрация Vб и, следовательно, скорость образования изомера IIIб будут значительно ниже соответствующих характеристик для Vв-д и IIIв-д. В более жестких условиях реакции Iб , по-видимому, изомеризация IIб в IIIб станет возможной.

При пиролизе кислот Iв-д полученное соотношение изомеров II-IV соответственно равно 56, 35 и 9 % [2]. Однако это соотношение при термодинамическом контроле реакций Iв-д должно изменяться с существенным увеличением доли изомеров IIIв-д (табл. 3). При этом природа арильного заместителя оказывает влияние на состав смеси изомеров. Если суммарные доли изомеров II и IV в случае фенильного и п-метилфенильного заместителей соответственно равны 23,7 и 18,5%, то содержание в смеси изомеров IIд и IVд составляет менее одного процента (табл. 3).

Результаты расчетов показывают, что возможность изомеризации 4-пентен-4-олидов в 3- и 2-пентен-4-олиды зависит от природы заместителя и определяется в основном легкостью образования карбанионов V. Относительное

содержание изомеров II-IV может регулироваться выбором заместителя и условиями изомеризации.

4-ՊԵՆՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 2- ԵՎ 3-ՊԵՆՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 3-տեղակալված 4-պենտեն-4-օլիդների իզոմերման հնարավորությունը 2- և 3-պենտեն-4-օլիդների: Ցույց է տրված, որ այդ հնարավորությունը կախված է տեղակալիչի բնույթից և որոշվում է 4-պենտեն-4-օլիդների կարբանիոնների առաջացման հեշտությամբ: Ռեակցիայի թերմոդինամիկ վերահսկողության ժամանակ որոշված է խառնուրդում իզոմերների բաղադրությունը: Իզոմերների պարունակությունը խառնուրդում կարող է կարգավորվել տեղակալիչի ընտրությամբ և իզոմերման ռեակցիայի պայմաններով:

ABOUT THE POSSIBILITY OF ISOMERIZATION OF 4-PENTENE-4-OLIDES TO THE 3- AND 2-PENTENE-4-OLIDES

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

Calculations of series of 3-substituted isomers of 2-, 3- and 4-pentene-4-olides have been carried out by MNDO method. It has been shown that the possibility of isomerization of 4-pentene-4olides to the 3- and 2-pentene-4-olides depends on the nature of substituents and is determined by the easiness of 4-pentene-4olides carbanions formation. The composition of isomers mixture has been determined during the thermodynamic control of the reaction. Relative content of each of these isomers in the mixture could be regulated by choosing of substituent and also by the conditions of isomerization reaction.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Jager V., Gunther H.J.* // Tetrahedron Lett., 1977, ¹29, p. 2543.
[2] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Гючов М.Г., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 1989, т. 25, вып. 8, с. 1716.
[3] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, ¹15, p. 4899, HyperChem, 1995.
[4] *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., Мир 1977, с. 172.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 541.27 + 547.711

КВАНТОВОХОМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ТРИХЛОРМЕТИЛКАРБИНОЛОВ С АМИНАМИ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

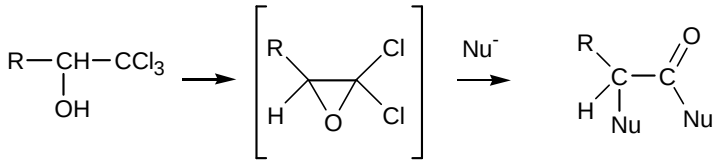
Ереванский государственный университет

Поступило 10 IX 2001

Методом MNDO изучен механизм реакции трихлорметилкарбинолов с аминами. Конечный продукт реакции – амид α-аминокарбоновой кислоты, в принципе мог бы получаться двумя альтернативными путями, связанными с образованием различных промежуточных соединений. Показано, что на первой стадии взаимодействия трихлорметилкарбинолов с аминами образуются α-хлораминооксираны, а не изомерные хлорангидриды α-аминокарбоновой кислоты, как это ранее предполагалось. Механизм реакции включает генерирование дихлороксиранов, которые вначале образуют вышеуказанные интермедиаты, предопределяя дальнейший путь реакции.

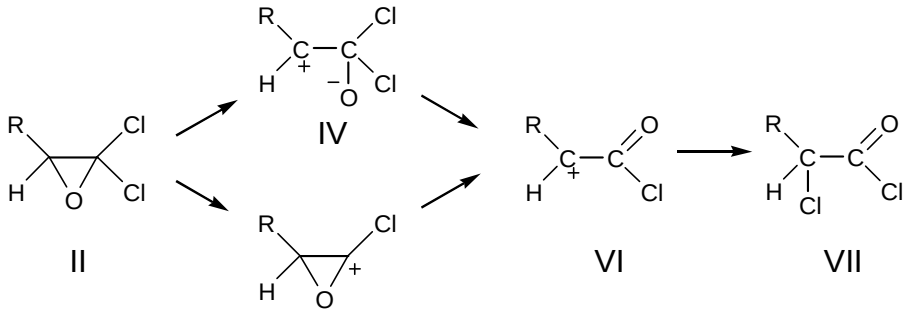
Табл. 2, библ. ссылок 7.

Арил(алкил)трихлорметилкарбинолы I в основной среде вступают в реакции нуклеофильного замещения, приводящие к образованию дизамещенних продуктов III. Предполагалось, что в ходе этих реакций генерированный из I неустойчивый гем-дихлороксиран II подвергается нуклеофильной атаке по α-углеродному атому кольца [1-3]. Однако анализ электронной структуры II показывает, что они не могут являться интермедиатами, на которые непосредственно идет нуклеофильная атака [4]. Этот вывод основан на факте региоселективного замещения карбинолов I бинуклеофилами [5]. Если бы нуклеофильная атака шла непосредственно на оксирановое кольцо II, то продукт замещения I бинуклеофилами должен был бы иметь изомерное строение [4].



I II III

При исследовании механизма перегруппировки I было показано [6], что в ходе этой реакции действительно образуются оксираны II. Однако лишь последующая их трансформация в карбениевые ионы VI приводит к образованию конечных продуктов перегруппировки VII. Ключевые карбокатионы VI в принципе могут быть получены из цвиттер-ионов IV или циклических карбокатионов V, образующихся из оксиранов II путем раскрытия кольца или разрыва связи C-Cl. Оба интермедиата проявляют тенденцию перехода в карбокатион VI [6].

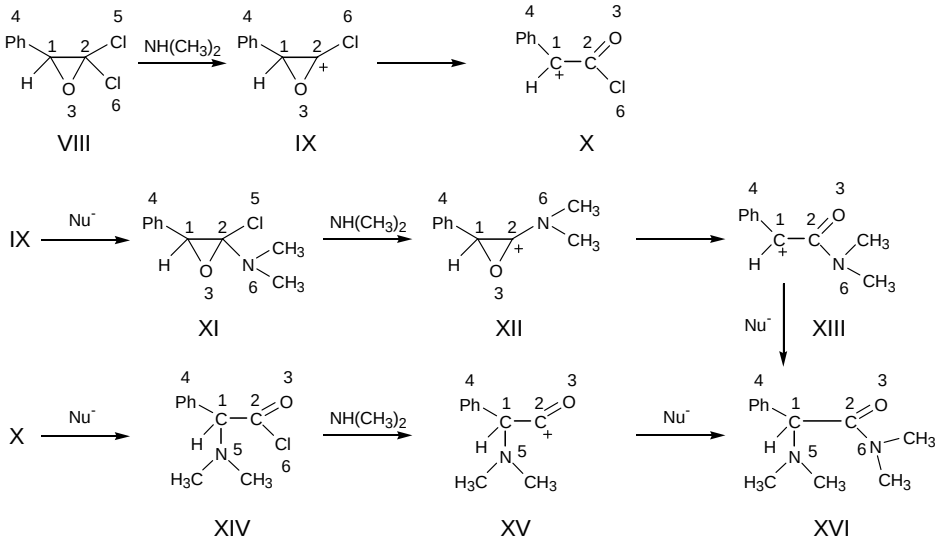


II IV V VI VII

В отличие от перегруппировки трихлорметилкарбинолов I в их реакциях нуклеофильного замещения могут принимать участие циклические карбокатионы V, но лишь в том случае, если скорость взаимодействия с нуклеофилом будет больше скорости изомеризации в VI.

В данной работе предпринята попытка установления механизма реакции трихлорметилкарбинолов I с аминами на примере взаимодействия фенилтрихлорметилкарбинола с диметиламином. При интерпретации механизма реакции следует прежде всего выявить индивидуальные стадии реакции на молекулярном уровне и затем определить путь, по которому следует каждое из отдельных превращений. Генерированный из I, R=Ph дихлороксиран VIII, реагируя с диметиламином, на первой стадии образует карбокатион IX, который может либо присоединять нуклеофил с образованием промежуточного продукта XI, либо переходить в изомерную форму X. Направление реакции I с аминами зависит от предпочтительности взаимодействия нуклеофилов с

изомерными карбокатионами IX и X. Конечный продукт реакции XVI может получаться двумя различными путями, представленными на схеме:



С целью изучения механизма реакции I с аминами методом MNDO [7] проведены расчеты структур VIII-XVI.

Расчет карбокатиона IX показывает сильное укорочение длин связей по сравнению с соответствующими длинами связей в оксиране VIII. Исключение составляет лишь связь C(1)-O(3), которая значительно удлинена (табл. 1). Одновременно с укорочением длины связи C(2)-Cl(6) на атоме хлора появляется положительный заряд (табл. 2). Из этого следует, что неподеленная пара хлора взаимодействует с вакантной орбиталью атома C(2), тем самым стабилизируя карбокатион IX. Несмотря на это имеется возможность его изомеризации в более устойчивую форму X (табл. 1). Однако эта изомеризация может быть реализована лишь в том случае, если ее скорость будет превышать скорость взаимодействия карбокатиона IX с нуклеофилом. Если реакция будет идти с участием IX, то на ее пути должен образоваться промежуточный продукт XI, а в случае изомеризации IX в карбокатион X – соединение XIV.

Реакционная способность карбокатионов IX и X определяется в основном константами равновесия для стадии образования промежуточных продуктов XI и XIV. В каждом случае процесс включает присоединение нуклеофила к карбокатионному центру. Концентрации образующихся продуктов определяются равновесием K_1[IX][Nu] и K_2[X][Nu], где соответствующая константа представляет собой отношение скоростей прямой и обратной реакции. Отношение констант равновесия K_1/K_2 для двух сходных процессов показывает,что процесс образования промежуточного продукта XI идет в 5,1(10^{20} раз легче, чем процесс образования соединения XIV. Относительная легкость образования XI не приводит к более устойчивому продукту, наоборот, соединение XIV более стабильно (табл. 1).

В зависимости от направления реакции образующиеся соединения XI и XIV могут на стадии вторичной атаки амина давать новые карбокатионы XII и XV, соответственно. Из двух этих возможных интермедиатов карбокатион XV оказался устойчивее (табл. 1). Относительная стабильность XV обусловлена его геометрическим строением и электронной структурой. Сильное укорочение связи C(2)-O(3) (0,1147 нм), а также появление положительного заряда на атоме кислорода (табл. 2) показывает, что его неподеленная пара взаимодействует с вакантной орбиталью атома C(2) и эта связь приобретает характер тройной связи. Несмотря на большую устойчивость карбокатиона XV процесс ионизации соединения XI должен протекать легче, т.к. относительные константы равновесия для этой стадии (K_1/K_2=8,5(10^7) указывают на выгодность образования карбокатиона XII.

Таблица 1

Длины связей (*нм*) в структурах VIII-XVI и их теплоты образования (*кДж/моль*)

N	1 – 2	1 – 3	1 – 4	1 – 5	2 – 3	2 – 5	2 – 6	ΔH
VIII	0,1532	0,1429	0,1497	–	0,1393	0,1773	0,1768	1,61
IX	0,1518	0,1501	0,1478	–	0,1296	–	0,1665	976,35
X	0,1502	–	0,1381	–	0,1206	–	0,1767	781,55
XI	0,1539	0,1425	0,1498	–	0,1402	0,1806	0,1428	39,01
XII	0,1511	0,1463	0,1487	–	0,1338	–	0,1309	541,97
XIII	0,1516	–	0,1389	–	0,1229	–	0,1397	799,72
XIV	0,1548	–	0,1529	0,1468	0,1204	–	0,1809	-38,07
XV	0,1547	–	0,1519	0,1440	0,1147	–	–	809,98
XVI	0,1560	–	0,1535	0,1471	0,1227	–	0,1438	45,98

Таблица 2

Заряды на атомах в структурах VIII-XVI

N	1	2	3	4	5	6
VIII	0,129	0,172	-0,223	-0,114	-0,084	-0,096
IX	0,256	0,274	-0,062	-0,232	–	0,241
X	0,266	0,135	-0,135	-0,172	–	-0,089
XI	0,125	0,245	-0,241	-0,100	-0,189	-0,405
XII	0,212	0,277	-0,157	-0,204	–	-0,208
XIII	0,327	0,240	-0,294	-0,190	–	-0,437
XIV	0,206	0,319	-0,206	-0,123	-0,459	-0,243
XV	0,316	0,427	0,085	-0,212	-0,470	–
XVI	0,202	0,346	-0,324	-0,115	-0,441	-0,458

Поскольку процессы образования и ионизации соединения XI предпочтительнее соответствующих процессов для соединения XIV, то направление реакции I с аминами определяется стадией образования промежуточного продукта XI. Различие между реакциями перегруппировки и нуклеофильного замещения карбинолов I состоит в том, что в присутствии нуклеофила карбокатион IX не успевает изомеризоваться в структуру X.

Образующийся на стадии вторичной атаки амина интермедиат XII не может давать конечный продукт реакции XVI и, очевидно, должен переходить в изомерную форму XIII. Действительно, сильно укороченная, почти двойная связь C(2)-N(6) должна создавать напряжение в трехчленном кольце и по этой причине происходит его раскрытие с образованием более устойчивого карбокатиона XIII (табл. 1). Последний уже на 10,26 *кДж/моль* стабильнее интермедиата XV, который мог бы получаться при другом направлении реакции (табл. 1). Следовательно, из двух альтернативных возможностей протекания реакции реализуется возможность взаимодействия карбокатиона IX с нуклеофилом, а не его изомеризация в карбокатион X. С этим и связан дальнейший ход реакции. На пути реакции следует ожидать образование циклического продукта XI, а не его изомера – хлорангидрида α-аминокарбоновой кислоты XIV, как это ранее предполагалось [2,3].

Таким образом, механизм реакции трихлорметилкарбинолов I с аминами включает в себя генерирование дихлороксиранов II, которые на первой стадии взаимодействия с аминами образуют циклические карбокатионы V. Последние, минуя изомеризацию в карбокатионы VI, взаимодействуют с нуклеофилом, предопределяя дальнейший ход реакции.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՏՐԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

MNDO մեթոդով ուսումնասիրվել է ամինների հետ տրիքլորմեթիլկարբինոլների ռեակցիայի մեխանիզմը: Ռեակցիայի վերջնական արգասիքը՝ α-ամինակարբոնաթթվի ամիդը, սկզբունքորեն կարող էր ստացվել երկու երկընտրանքային ճանապարհներով, որոնք կապված են տարբեր միջանկյալ միացությունների գոյացմամբ: Ցույց է տրվել, որ տրիքլորմեթիլկարբինոլների և ամինների փոխազդեցության առաջին փուլում ստացվում են ոչ թե նախկինում ենթադրվող α-ամինակարբոնաթթվի քլորանհիդրիդներ, այլ α-քլորամինոքսիրաններ: Ռեակցիայի մեխանիզմը ներգրավում է քլորոքսիրանների գոյացումը, որոնք սկզբից առաջացնում են վերը նշված ինտերմեդիատները, կանխորոշելով ռեակցիայի հետագա ճանապարհը:

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF MECHANISM OF THE REACTION OF TRICHLOROMETHYLCARBINOL WITH AMINES

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

A mechanism of the reaction of trichloromethylcarbinol with amines has been studied using MNDO method. The final product of the reaction - α-aminocarboxylic acid amide – could be formed in principle by two alternative ways, connected with formation of different intermediate products. It has been shown that at the first stage of interaction of trichloromethylcarbnol with amines α-chloroaminooxiranes had formed, but not isomeric chloroanhydrides of α-aminocarboxylic acids, as it was supposed earlier. The mechanism of the reaction includes generation of dichlorooxiranes, which form at the beginning above-indicated intermediates, predetermining further way of the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Weizman G., Shulzbacher M., Bergman E.* // J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, №3, p. 1153.
[2] *Reeve W., Fine L.W.* // J.Org.Chem., 1964, v.29, №12, p.1148.
[3] *Галстян Л.Х., Гукасян Н.Т., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1994, т. 47, №1-3, с.146.
[4] *Мхитрян А.В., Аветисян А.А..* // Хим. ж. Армении., 2001, т. 54, №1-2, с. 56.
[5] *Reeve W., Barron E.R.* // J.Org.Chem., 1975, v. 40, №13, p.1917.
[6] *Мхитрян А.В., Аветисян А.А..* // Хим. ж. Армении., 2002, т. 55, №1-2, с. 36.
[7] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J.Am.Chem.Soc., 1977, v. 99, №15, p. 4899.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 534.44

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ПРИ СВ-СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ TiN/Si_3N_4

Г. А. НЕРСИСЯН, Х. В. МАНУКЯН и С. Л. ХАРАТЯН

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

Поступило 29 XI 2001

В работе исследованы закономерности СВ-синтеза композиционных порошков TiN/Si_3N_4 различного состава с использованием в качестве исходного сырья силицидов титана. Основные исследования проведены с силицидом Ti_5Si_3, который из-за более высокой температуры плавления и меньшего содержания легкоплавкого кремния (по отношению к другим силицидам – $TiSi_2$ и TiSi) в условиях фильтрационного горения азотируется значительно лучше. Исследования были проведены как в условиях химической активации, так и без нее. Получены основные закономерности горения и механизм формирования конечных продуктов. Показано, что при горении Ti_5Si_3 в азоте двухфазные продукты TiN/Si_3N_4 получаются лишь при 50-60 масс. % содержании нитрида титана или кремния в исходной шихте и давлении азота P_{N_2}=3-5 *МПа*. Определены оптимальные условия синтеза керамических порошков состава TiN/Si_3N_4 при соотношении фаз от 10/90 до 90/10 масс. %. По данным микроструктурного анализа, средний размер частиц порошка составляет не более 5 *мкм*. При активации процесса горения Ti_5Si_3 фторопластом в продуктах горения обнаруживается также значительное количество нитевидных кристаллов α-Si_3N_4.

Рис. 9, табл. 2, библ. ссылок 15.

Композиционные керамические порошки на основе нитрида кремния (Si_3N_4/TiN, Si_3N_4/SiC, $Si_3N_4/MoSi_2$ и др.) имеют большое практическое значение для современной керамической техники. В последние годы проводятся интенсивные исследования как в области синтеза этих порошков, так и изучения физико-механических характеристик компактных образцов на их основе [1-4]. В настоящее время одним из наиболее современных и прогрессивных методов синтеза керамических порошков является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), с помощью

которого уже синтезировано большое число композиционных керамических порошков, в том числе и на основе нитрида кремния [5-10]. СВ-синтез композиционной нитридной керамики, как правило, осуществляется путем сжигания исходной смеси, состоящей из двух и более элементов (кремния и титана, кремния и углерода, кремния и молибдена и т. д.) в атмосфере азота при давлениях 2-10 *МПа* [6]. Высокая экзотермичность процессов азотирования простых элементов часто сопровождается плавлением компонентов исходной шихты и продуктов реакции, что затрудняет фильтрационный подвод азота из внешней среды к фронту горения и приводит к неполноте реагирования. Для предотвращения этих нежелательных явлений обычно в исходную шихту дополнительно вводится инертный разбавитель (в основном нитриды азотируемых элементов). Согласно проведенным исследованиям, количество используемого разбавителя в среднем составляет 50-60 масс.%, что существенно снижает выход целевого продукта.

Для устранения этих недостатков исследователи часто прибегают к исходным составам, содержащим вместо индивидуальных элементов их соединения. Среди них особый интерес представляют силициды титана. В частности, в работе [11] сообщается о синтезе композита Si_3N_4/TiN из дисилицида титана ($TiSi_2$) при давлениях азота до 300 *МПа*. Показано, что образование нитридов происходит стадийно: сначала из расплава $TiSi_2$-N_2 азотируется титан, а затем только кремний. Однако из-за плавления азотирование $TiSi_2$ протекает не до конца и в конечных продуктах, кроме TiN и Si_3N_4, в значительных количествах остаются $TiSi_2$ и Si. Аналогичные результаты были получены также авторами работы [12] при изучении горения $TiSi_2$ и смеси $TiSi_2$/SiC в азоте при давлениях 10-130 *МПа*. Однако эти исследования направлены на решение конкретных частных задач, и из наиболее известных силицидов титана (Ti_5Si_3, TiSi, $TiSi_2$) в качестве объекта исследования выбран только $TiSi_2$,, целесообразность применения которого не обоснована

.Настоящая работа посвящена макрокинетическим закономерностям СВ-синтеза композиционных порошков Si_3N_4/TiN различного состава при использовании в качестве исходного сырья порошков силицидов титана различного состава.

Методика эксперимент

аЭксперименты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях 0,1-5 *МП*а, на цилиндрических образцах диаметром 40 *м*м и высотой 35-50 *м*м. Исходная смесь утрамбовывалась в металлическую сетку цилиндрической формы. Экспериментальная плотность смесей составила 1,6-1,7 г/*с*м3. Использовались следующие порошки: кремний марки КР-1, измельченный до фракций 1-5 *мк*м, титан марки ПТМ с размерами частиц менее 50 *мк*м, синтезированные нами СВС порошки силицидов титана (Ti_5Si_3, TiSi, $TiSi_2$) с размерами частиц менее 50 *мк*м, порошкообразный фторопласт

марки FT-4 с размерами частиц менее 10 *мк*м. Максимальные температуры горения (тг) измерялись вольфрам-рениевыми термопарами диаметром 100 *мк*м. Средние значения скоростей горения (uг) определялись по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Управление экспериментом, запись сигналов термопар и их дальнейшая обработка осуществлялись с помощью подключенного к установке компьютера. Сгоревшие образцы подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре “ДРОН-3.0”. Исследование микроструктуры изломов образцов проводилось на растровом электронном микроскопе “BS-300”. Проводился также химический анализ – были определены содержания азота, железа и свободного кремния в конечных продуктах

.Экспериментальные результаты и их обсуждени

еГорение силицидов титана в азоте. Для выявления возможности СВ-синтеза композиционных керамических порошков TiN/Si3N4 различного состава и определения оптимальных условий их синтеза нами проводился предварительный термодинамический расчет адиабатических температур горения и равновесных составов продуктов сгорания. Расчет проводился для вышеуказанных трех силицидов по программе THERMO, разработанной в ИСМАН РФ.

Результаты термодинамических расчетов приведены в табл. 1.

Таблица

1 Значения $\Delta H_{обр.}$, $T_{пл.}$, $T_{ад.}$ и равновесного состава продуктов при горении силицидов титана в азот

Силициды титана	$\Delta H_{обр.}$, *ккал/моль*	$T_{пл.}$, К	P_{N2}, МПа	$T_{ад.}$, К	Равновесный состав продуктов
Ti_5Si_3	142	2400	5,0	2510	5TiN, 3Si
TiSi	40	1840	5,0	2360	TiN; 0,8Si; 0,067Si_3N_4
$TiSi_2$	33	1770	5,0	2360	TiN; 1,3Si; 0,23Si_3N_4

Высокие расчетные температуры горения во всех случаях не способствуют азотированию кремния из-за относительно низкой температуры диссоциации Si_3N_4 (2170 К), в то время как титан азотируется полностью. Исходя из результатов сравнения можно сказать, что при одинаковых условиях $TiSi_2$ азотируется лучше остальных силицидов. Возможно, это и являлось основным аргументом его использования в ранних исследованиях.

Однако, кроме термодинамического расчета, для фильтрационных процессов очень важны два фактора: значение температуры плавления выбранного вещества и количество легкоплавкого компонента в нем. В частности, чем выше $T_{пл.}$ выбранного соединения и меньше количество легкоплавкого компонента в нем, тем лучше оно должно азотироваться. Исходя

из вышесказанного наиболее предпочтительным является силицид титана Ti_5Si_3. Для проверки этого предположения нами были проведены эксперименты по азотированию этих силицидов в режиме горения. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что при давлении азота 0,5 *МПа* только Ti_5Si_3 проявляет способность к горению. Остальные силициды горят при более высоких давлениях (P_{N_2} (2 *МПа*). При этом, как показали результаты рентгенофазового анализа, Ti_5Si_3, имея более высокую температуру плавления, чем TiSi и $TiSi_2$, азотируется значительно лучше, что подтверждается интенсивностью пиков кремния на рентгеновских дифрактограммах. Исходя из этого дальнейшие исследования нами были проведены на Ti_5Si_3.

Таблица 2

Значения параметров при горении силицидов титана в азоте

Силициды титана	P_{N_2}, *МПа*	$U_г$, *см/с*	$T_г$, К	Фазовый состав продуктов
Ti_5Si_3	0,5	0,03	1870	TiN, Ti_5Si_3 ,Si_3N_4, Si
TiSi	0,5	–	–	Не горит
$TiSi_2$	0,5	–	–	Не горит
Ti_5Si_3	2	0,12	2270	TiN, Ti_5Si_3, Si_3N_4, Si
TiSi	2	0,03	2020	TiN, Si, Si_3N_4, TiSi
$TiSi_2$	2	0,02	1970	TiN, Si, Si_3N_4, $TiSi_2$,

Влияние разбавления на закономерности горения Ti_5Si_3 в азоте. Проведенные исследования показали, что взаимодействие Ti_5Si_3 с газообразным азотом протекает с выделением большого количества тепла и приводит к плавлению Ti_5Si_3, а также диссоциации продуктов реакции, в частности, нитрида кремния, и тем самым ухудшает характеристики получаемых композитов. Для понижения температуры горения осуществляется тепловое разбавление, т. е. к исходному порошку Ti_5Si_3 добавляется один из продуктов реакции.

Разбавление нитридом титана. Термодинамический расчет, проведенный для состава Ti_5Si_3 + nTiN (n – число молей TiN), показал, что при введении TiN в исходную шихту $T_{ад}$ сначала снижается до температуры плавления Ti_5Si_3 и остается неизменной в интервале $0,5 \leq n \leq 7,5$ (рис. 1а). Затем при $n > 7,5$ продолжается дальнейшее падение $T_{ад}$. Соответственно возрастает концентрация Si_3N_4иа количество свободного кремния уменьшается. При $n \geq 9$ в продуктах свободный кремний вовсе отсутствует. Результаты термодинамического анализа свидетельствуют о том, что для синтеза двухфазных продуктов, не содержащих свободный кремний, количество TiN в исходной шихте должно быть (при давлении азота 5 *МПа*) не менее 9 *молей* (или 63 масс.%).

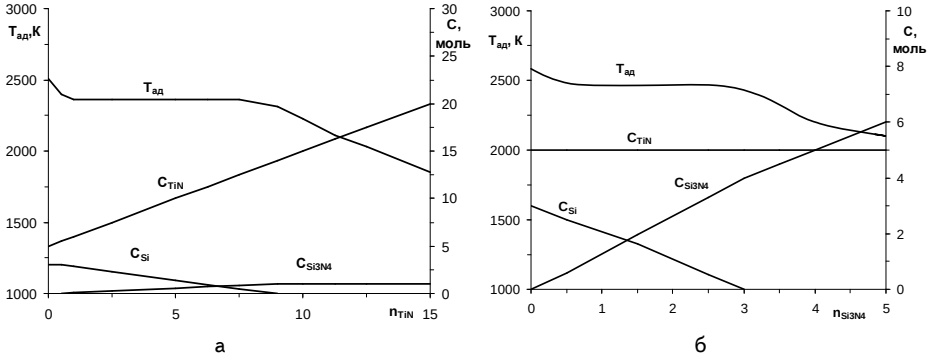


Рис. 1. Диаграммы адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесных концентраций продуктов сгорания в азоте при P_{N2}=5 *МПа* для систем Ti_5Si_3+nTiN (а) и Ti_5Si_3+nSi_3N_4 (б).

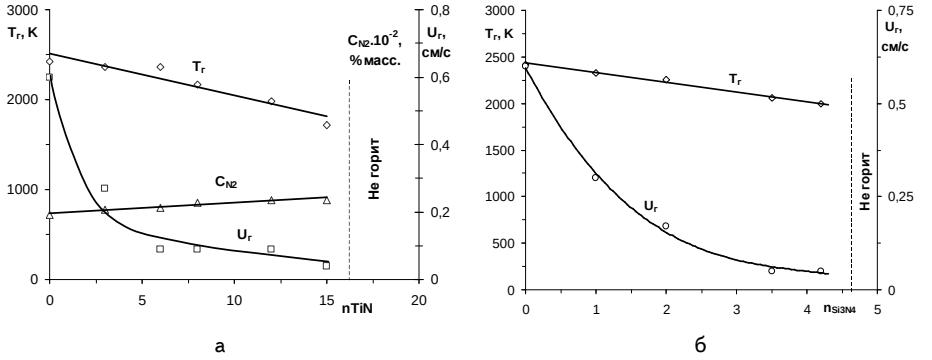
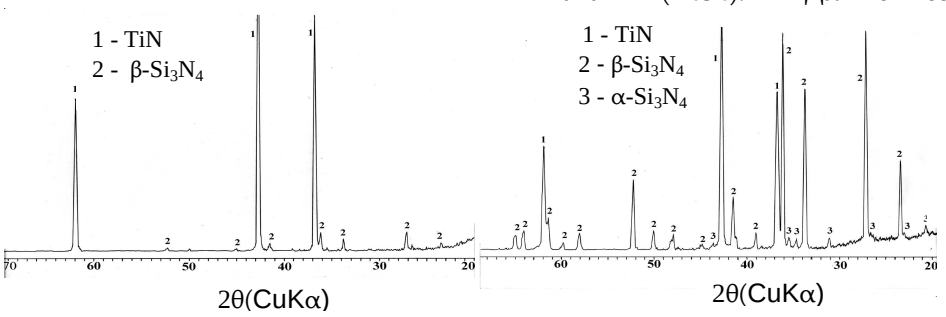


Рис. 2. Зависимости $T_г$, $U_г$ и C_{N2} от n при горении смесей Ti_5Si_3+nTiN (а) и Ti_5Si_3+ nSi_3N_4 (б) в азоте, P_{N2}= 5 *МПа*.

В соответствии с термодинамическим расчетом были проведены экспериментальные исследования по горению смесей Ti_5Si_3+nTiN в азоте. Полученные результаты представлены на рис. 2а. Согласно этим результатам, с увеличением n температура ($T_г$) и скорость горения ($U_г$) уменьшаются. Здесь уменьшение $T_г$ происходит монотонно и объясняется нарастающими теплопотерями, идущими на разогрев инертного разбавителя. Относительно резкого падения $U_г$ в области n≥3 можно отметить следующее: при малом разбавлении исходной шихты нитридом титана $T_г$ превышает $T_{пл}$ силицида титана (Ti_5Si_3). Дальнейшее



разбавление приводит к уменьшению $T_г$ ниже $T_{пл}$ силицида. Переход через $T_{пл}$ силицида и обусловливает резкое падение $U_г$ при малых степенях разбавления. Полученные результаты свидетельствуют о двух различных режимах взаимодействия: I – с плавлением Ti_5Si_3 и II - без плавления Ti_5Si_3. По данным химического анализа, концентрация азота с увеличением n растет и при n<9 приближается к теоретически возможной максимальной величине. При этом количество свободного кремния и железа в продуктах составляют 2-3 и 0,5-1,0 масс.%, соответственно.

а б

Рис. 3. Типичные рентгенограммы конечных продуктов, полученные при горении смесей Ti_5Si_3+9TiN (а) и Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4 (б) в азоте, P_{N2}= 5 *МПа*.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, при n<9 конечные продукты наряду с нитридами титана и кремния содержат свободный кремний. При n≥9 характерные пики кремния на дифрактограммах исчезают, и продукты становятся двухфазными (рис. 3а). Наряду с этим в продуктах горения появляется низкотемпературная фаза α-Si_3N_4. Как видно, полученные экспериментальные результаты имеют хорошее соответствие с результатами проведенного термодинамического расчета. Исходя из полученных результатов можно отметить, что разбавление Ti_5Si_3 нитридом титана позволяет синтезировать композиции Si_3N_4/TiN с высоким содержанием TiN, а именно, 85-90 масс.%.

Разбавление нитридом кремния. Аналогичные расчеты были проведены также для смесей Ti_5Si_3-nSi_3N_4 при P_{N2}=5 *МПа* (рис.1б). Из рисунка видно, что

характер изменения кривой $T_{ад}$ аналогичен приведенному на рис. 1а – небольшое падение (при n=0-0,5), стационарность ($0,5 \geq n \leq 3,0$), снова падение ($n \geq 3$). При этом двухфазные продукты (без свободного кремния) получаются начиная с n=3 (что соответствует содержанию 56 масс.% Si_3N_4).

Экспериментальные исследования процесса горения смеси Ti_5Si_3-nSi_3N_4 при P_{N2}=5 *МПа* показали (рис. 2б), что характер изменения параметров горения аналогичен случаю разбавления нитридом титана. Здесь по мере увеличения n температура и скорость горения монотонно уменьшаются, а при n>4,2 фронт горения затухает. В соответствии с термодинамическим расчетом и согласно результатам рентгенофазового анализа, двухфазные продукты состава Si_3N_4/TiN получаются при значениях $n \geq 3$ (рис. 3б). Здесь из-за сравнительно низких температур горения Si_3N_4 присутствует в двух модификациях (α и β). При меньших n в продуктах обнаруживается также свободный кремний. Использование нитрида кремния в качестве разбавителя позволяет синтезировать композиты Si_3N_4/ TiN с содержанием TiN 30-37 масс.%.

Для получения составов вне вышеуказанных пределов нами были использованы комбинированные составы, включающие Ti_5Si_3, Si, Si_3N_4, TiN. В результате такого подхода были синтезированы нитридные композиции TiN/Si_3N_4 в широком диапазоне соотношения компонентов (от TiN-10, Si_3N_4-90 до TiN-90, Si_3N_4-10%).

Таким образом, проведенные нами на основе предварительного термодинамического расчета экспериментальные исследования показывают принципиальную возможность синтеза нитридной композиции TiN/Si_3N_4 из Ti_5Si_3 с различным соотношением нитридных фаз.

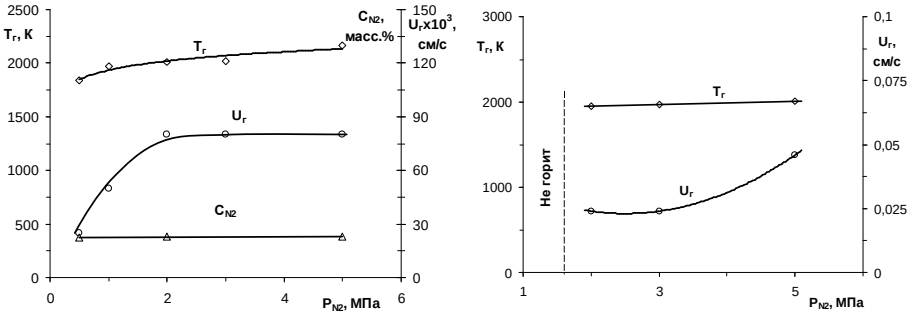
Влияние давления на закономерности горения Ti_5Si_3+9TiN и Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4 в азоте

Для дальнейшей оптимизации условий синтеза нитридной керамики изучалось влияние давления азота на закономерности горения смесей Ti_5Si_3+9TiN и Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4, которые были выбраны в качестве оптимальных.

Система Ti_5Si_3+9TiN. Как показали результаты термодинамического расчета, при низких давлениях азота (0,1-0,3 *МПа*) в продуктах горения вместе с TiN и Si_3N_4 обнаруживается небольшое количество свободного кремния (примерно 0,4 *моля*), которое исчезает уже при $P_{N2} \geq 0,5$ *МПа*. При этом после небольшого повышения $T_{ад}$ до значения 2130 К она остается постоянной в интервале P_{N2}=0,5-10 *МПа*.

В действительности, повышение давления азота при горении смеси Ti_5Si_3+9TiN (рис. 4а) приводит к росту как температуры, так и скорости горения. Причем медленному и монотонному росту $T_г$ соответствует более быстрый подъем $U_г$. Этот рост продолжается до P_{N2}=3,0 *МПа*. При P_{N2}>3,0 *МПа* $U_г$ перестает зависеть от P_{N2}. Из приведенных результатов также видно, что при давлении $P_{N2} \leq 0,5$ *МПа* из-за недостаточной начальной концентрации азота в

порах образца происходит затухание фронта горения. Согласно полученным результатам, во всем исследованном интервале давления значения $T_г$ остаются ниже значения $T_{пл}$ силицида.



а б

Рис. 4. Зависимости $T_г$ и $U_г$ от P_{N2} при горении смесей Ti_5Si_3+ 9TiN (а) и Ti_5Si_3+ 4,2Si_3N_4 (б) в азоте.

Химический анализ сгоревших образцов показал, что количество связанного азота (C_{N2}) практически не меняется от давления. Следовательно, синтез керамических порошков с содержанием 80-90 масс.%. TiN можно проводить при весьма низких давлениях азота.

Система Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4. Согласно термодинамическому анализу, при использовании Si_3N_4 в качестве разбавителя, наблюдается существенное влияние давления азота как на $T_{ад}$, так и на равновесный состав продуктов (рис. 5). В частности, с ростом давления $T_{ад}$ растет, а количество свободного кремния снижается. Согласно проведенному расчету, двухфазные продукты получаются при давлениях азота $P_{N2} \geq 5$ *МПа*.

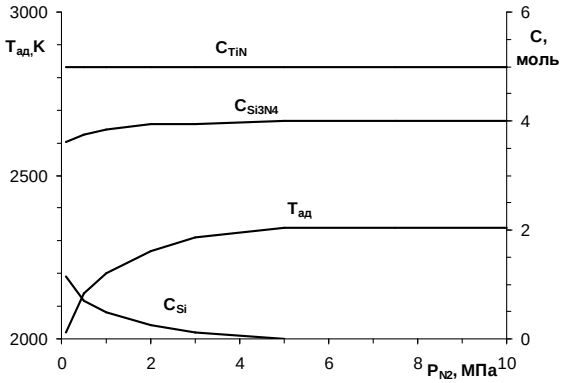


Рис. 5. Диаграмма адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесных концентраций продуктов сгорания системы Ti_5Si_3+ 3Si_3N_4 в азоте при P_{N2}=0.1-10 *МПа*.

Экспериментальные исследования показали, что состав Ti_5Si_3+ 4,2Si_3N_4 горит в азоте при давлениях более 2 *МПа* (рис. 4б). В интервале давления 2-5 *МПа* наблюдается двукратное увеличение $U_г$ (от 0,024 до 0,046 *см/с*). При этом рост $T_г$ составляет всего около 60°. Полученный результат свидетельствует об

однозначной связи между величинами $U_г$ и начальной концентрации азота в порах образца, а также слабой зависимости между $T_г$ и $U_г$.

Активированный синтез TiN-Si_3N_4. Результаты вышеприведенных исследований показали, что для получения двухфазных нитридных композиций возникает необходимость использования больших количеств разбавителей. С практической точки зрения поиск новых путей, позволяющих снижать количество используемых добавок и тем самым повышать выход целевого продукта, весьма актуален.

Исходя из результатов, полученных нами в области активированного горения [13-15], можно предположить, что одним из наиболее рациональных путей снижения количества разбавителя в исходной смеси может стать использование химически активных и легко газифицирующихся добавок. При взаимодействии этих веществ с исходной смесью могут образоваться активные промежуточные газообразные соединения, благоприятствующие протеканию основной реакции, а также способные совершать работу расширения, препятствуя процессам плавления и облегчая фильтрационный доступ реакционного газа к фронту горения. Из числа использованных ранее веществ наиболее подходящим для этой цели является фторопласт, поскольку содержит реакционноактивный фтор и наряду с этим имеет низкую температуру разложения. Поэтому горение Ti_5Si_3 в азоте было осуществлено в присутствии небольших количеств фторопласта. Результаты, полученные при горении смеси Ti_5Si_3+3% FT-4, представлены на рис. 6. Здесь Δm_1 – привес образца, содержащего FT-4, Δm_2 – привес образца, не содержащего FT-4. Видно, что при введении FT-4 в исходную смесь степень азотирования Ti_5Si_3 повышается примерно в 1,5 раза. Это происходит за счет разрыхления образца выделяющимися при разложении FT-4 газами, что облегчает фильтрационный доступ азота к фронту горения и повышает степень азотирования.

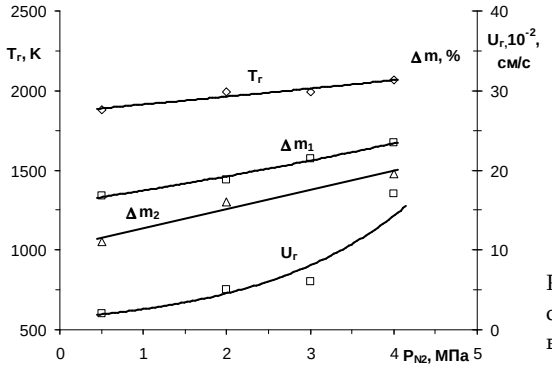


Рис. 6. Зависимости $T_г$, $U_г$, Δm_1 и Δm_2 от P_{N2} при горении смеси Ti_5Si_3+ $(C_2F_4)_n$ в азоте.

Характер влияния FT-4 на механизм азотирования Ti_5Si_3 наглядно виден из распределений температуры в волне горения, приведенных на рис. 7. Видно, что эти распределения отличаются не только по максимальным температурам горения, но и по форме. При горении состава Ti_5Si_3+3%FT-4 (кр. 2) на

температурных распределениях появляются участки замедленного роста при T=1250-1400 и 1750-1800 К. По аналогии с системой Si-(FT-4) [12] можно предположить, что на начальных стадиях процесса происходит взаимодействие Ti_5Si_3 с FT-4, которое и становится ведущим в общем процессе горения. Действительно, если чистый Ti_5Si_3 при давлении азота 2 *МПа* горит со скоростью 0,26 *см/с*, то при введении 3 масс.% FT-4 скорость горения уменьшается в 3,5 раза ($U_г$=0,08 *см/с*). Резкое уменьшение скорости, естественно, можно объяснить только изменением механизма реакции.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, конечные продукты в обоих случаях многофазны и состоят из TiN, Si_3N_4, Si и непрореагировавшего Ti_5Si_3. Заметим однако, что при наличии фторопласта интенсивность пиков TiN увеличивается. Кроме того, если при горении Ti_5Si_3 в азоте образуется β-Si_3N_4, то при горении Ti_5Si_3+3%FT-4 образуется исключительно α-Si_3N_4. Полученный результат указывает на возможность синтеза α-Si_3N_4 при помощи FT-4, что представляет самостоятельный интерес.

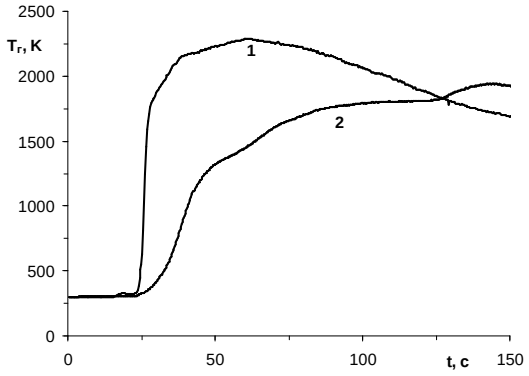


Рис. 7. Типичные температурные распределения при горении смесей Ti_5Si_3 и Ti_5Si_3+3% $(C_2F_4)_n$

Микроструктура нитридной композиции TiN/Si_3N_4. Для оценки микроструктурных изменений, имеющих место при горении, были проведены электронно-микроскопические исследования изломов исходных и конечных образцов. Полученные результаты представлены на рис. 8. Типичные фрагменты исходных шихт Ti_5Si_3+9TiN и Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4 представлены на рис.8а и б. Видно, что они имеют ярко выраженную гетерогенную структуру. Конечные продукты (рис. 8в, г) более мелкозернисты по сравнению с исходными. Средний размер частиц составляет 1-5 *мкм*, причем если частицы TiN имеют в основном неопределенную форму, то частицы Si_3N_4 имеют форму хорошо сформировавшихся гексагональных кристаллов.

Микроструктурный анализ проведен также для образцов состава Ti_5Si_3 и Ti_5Si_3+3%FT-4, и продуктов их сгорания (рис. 9). Здесь более мелкие частицы FT-4 расположены между частицами Ti_5Si_3 и на их поверхности (рис. 9а). Рис. 9б иллюстрирует микроструктуру продукта, полученного из Ti_5Si_3. Видно, что эти частицы имеют форму несовершенных кристаллов, а их размеры меняются в пределах от нескольких до десятков микрон. На отдельных участках образца

хорошо просматриваются расплавленные зоны. Образование частиц продукта в данном случае, по всей вероятности, происходит из эвтектических расплавов, образующихся в процессе горения. Рис.9в иллюстрирует микроструктуру продукта, полученного при горении смеси Ti_5Si_3+3%FT-4. Здесь просматривается совершенно иная микроструктура. В частности, видны нитевидные кристаллы различного диаметра и длины. Порой диаметр этих кристаллов достигает 10 *мкм*, а длина – сотен микрон. Эти кристаллы крупным планом показаны на рис.9д. Видно, что они представляют монолитные образования. Согласно результатам рентгенофазового анализа нитевидные кристаллы – это α-Si_3N_4, образованные по механизму ПЖК (пар-жидкость-кристалл).

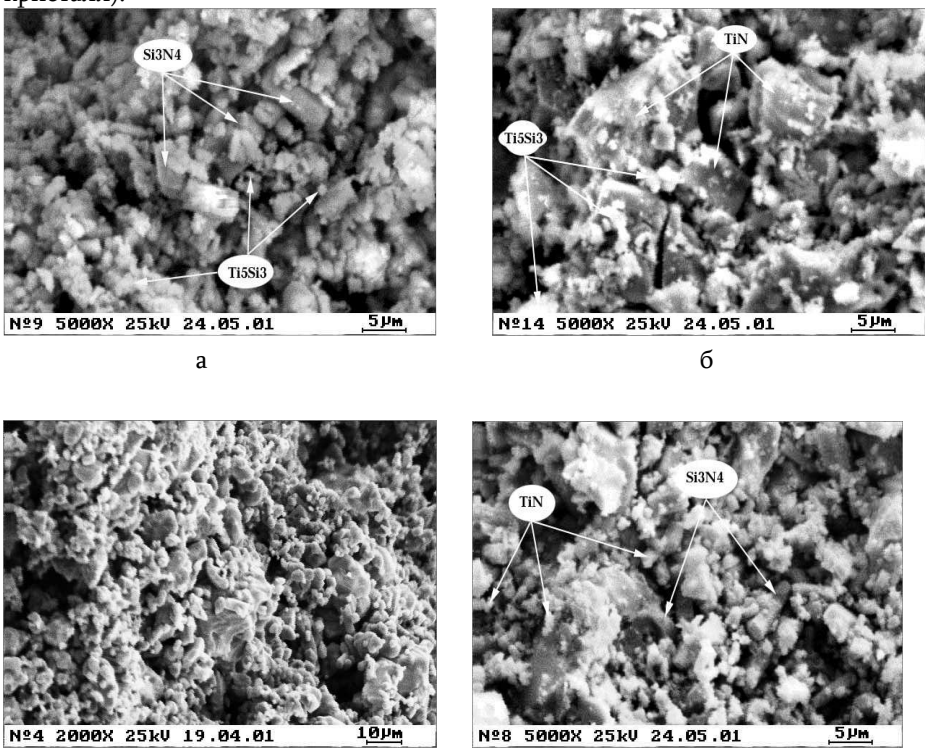


Рис. 8. Микроструктуры исходных смесей Ti_5Si_3+9TiN (а), Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4 (б) и продуктов их сгорания (в, г) в азоте.

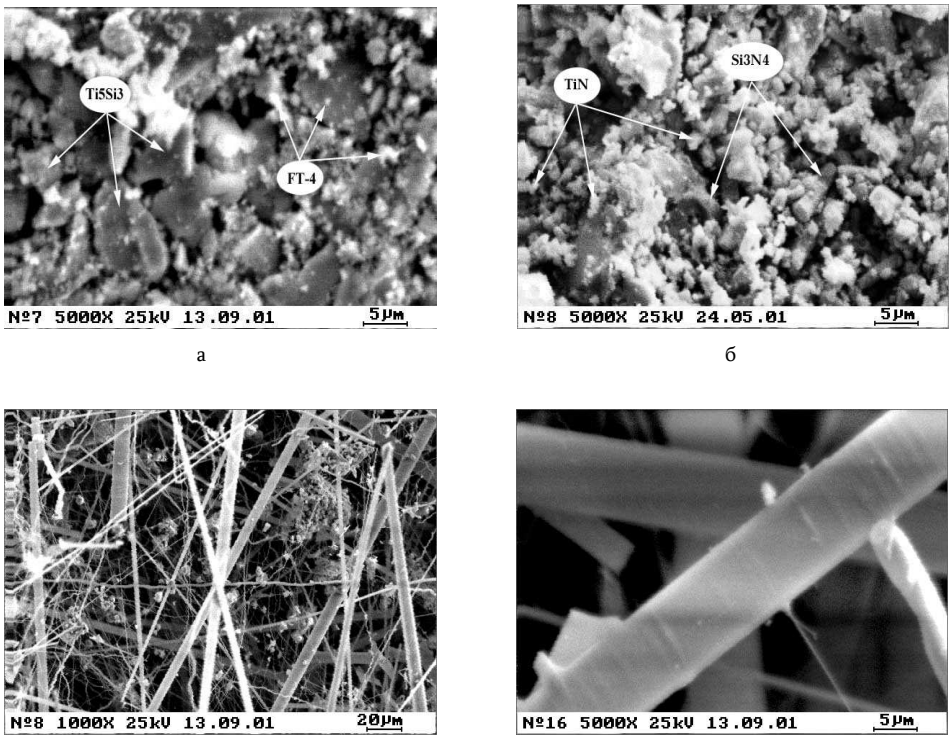


Рис. 9. Микроструктуры исходной смеси Ti_5Si_3+3%FT-4 (а) и продуктов, полученных при горении Ti_5Si_3 (б) и Ti_5Si_3+3%FT-4 в азоте (в, г).

К механизму азотирования Ti_5Si_3 в режиме горения. На основе проведенных исследований можно отметить, что азотирование Ti_5Si_3 в режиме горения является сложным многостадийным процессом. Согласо результатам исследований, азотирование в волне горения протекает в две макроскопические стадии по следующей схеме:

$$Ti_5Si_3 + N_2 \rightarrow TiN + Si \quad (1)$$

$$Si + N_2 \rightarrow Si_3N_4 \quad (2)$$

Наличие свободного кремния и отсутствие титана в продуктах сгорания для тех случаев, когда имеет место значительное недогорание, свидетельствует о правильности вышеприведенной схемы. Имея меньую активность и сравнительно низкую температуру плавления, кремний зачастую не азотируется до конца. Кроме того, выше 2000 К свободный кремний может появиться также из-за диссоциации Si_3N_4.

При азотировании Ti_5Si_3 в присутствии фторопласта наряду с реакциями (1) и (2) протекают также нижеприведенные реакции:

$$Ti_5Si_3 + (C_2F_4)n \rightarrow SiF_4 + TiF_x + C \quad (3)$$

$$SiF_4 + N_2 \rightarrow Si_3N_4 \text{ (волокна)} + F_2 \quad (4)$$

Освободившийся по реакции (4) фтор идет на повторение цикла.

$$Si + F_2 \rightarrow SiF_4$$

При этом не исключается возможность образования TiN через соответствующие фториды.

Таким образом, проведен термодинамический анализ возможности синтеза керамических композиционных порошков TiN/Si_3N_4 в режиме горения с использованием в качестве исходных веществ силицидов титана. Определены оптимальные с термодинамической точки зрения условия синтеза композиционной керамики TiN/Si_3N_4 в режиме горения. Исследованы закономерности СВ-синтеза композиционной керамики TiN/Si_3N_4 из различных силицидов титана. Установлено, что наиболее подходящим для этой цели является силицид титана Ti_5Si_3. Найдены оптимальные условия синтеза нитридной керамики TiN/Si_3N_4 с содержанием фаз от 10 до 90 масс.% и средней дисперсностью 1-5 *мкм.* Установлено, что азотирование Ti_5Si_3 в режиме горения протекает последовательно в соответствии с активностью элементов, входящих в состав данного силицида: в первой стадии образуется только TiN, а образование Si_3N_4 имеет место лишь во второй стадии. Обнаружено, что небольшие добавки фторопласта меняют механизм азотирования Ti_5Si_3 и стимулируют образование волокнистой структуры Si_3N_4.

Настоящее исследование осуществлено благодаря грантам №AC2-2051 Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (US CRDF) и Фонда Европейского Сообщества "Copernicus-2" (контракт ICA2-CT-2000-10020).

ՏԻՏԱՆԻ ՍԻԼԻՑԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԵԼԱՅԻՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ TiN/Si_3N_4 ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Հ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տիտանի սիլիցիդներից տարբեր բաղադրությամբ TiN/Si_3N_4 կոմպոզիցիոն կերամիկական փոշիների ստացման օինաչափությունները այրման ռեժիմում: Հիմնական հետազոտությունները կատարվել են Ti_5Si_3 բաղադրությամբ սիլիցիդի վրա, որը տիտանի մյուս սիլիցիդների ($TiSi_2$, TiSi) համեմատ ունի ավելի բարձր հալման ջերմաստիճան և դյուրահալ սիլիցիումի փոքր պարունակություն, որի արդյունքում ֆիլտրացիոն այրման պայմաններում այն ցուցաբերում է ազոտացման ավելի մեծ ընդունակություն: Հետազոտություններն իրականացվել են ինչպես քիմիական խթանման պայմաններում, այնպես էլ առանց նրա: Ստացվել են այրման հիմանական օրինաչափությունները և բացահայտվել վերջնանյութերի առաջացման մեխանիզմը: Ցույց է տրվել, որ Ti_5Si_3-ի այրման ժամանակ երկֆազ TiN/Si_3N_4 բաղադրությամբ վերջանյութ կարող է առաջանալ միայն ելային խառնուրդը տիտանի կամ սիլիցիումի նիտրիդով 50-60% նոսրացման և ազոտի 3-5 ՄՊա ճնշման պայմաններում: Որոշվել են 10/90 -ից մինչև 90/10 կշ.% հարաբերությամբ TiN/Si_3N_4 կերամիկական փոշիների ստացման օպտիմալ պայմանները: Ըստ միկրոկառուցվածքային անալիզի տվյալների, ստացված փոշիների մասնիկների միջին չափսը չի գերազանցում 5 մկմ: Ֆտորոպլաստով խթանված Ti_5Si_3-ի այրման դեպքում

վերջանյութում հայտնաբերվել են նաև որոշակի քանակությամբ թելիկանման կառուցվածքով α- Si_3N_4:

TITANIUM SILICIDES AS RAW MATERIALS FOR COMBUSTION SYNTHESIS OF TiN/Si_3N_4 CERAMIC COMPOSITE POWDERS

H. H. NERSISYAN, Kh. V. MANUKYAN and S. L. KHARATYAN

The laws of SH-synthesis of TiN/Si_3N_4 composite powders with various ratio of components were investigated in this work. Titanium silicides were used as raw materials. The main studies were carried out with Ti_5Si_3 which has higher melting temperature and the lower silicon content (in relation to $TiSi_2$ and TiSi). The nitridation of this silicide proceed more completely under the conditions of infiltration combustion. The researches were carried out with chemical activation and without it.

The basic combustion laws and mechanism of products formation were revealed. It was shown, that at combustion of Ti_5Si_3 in nitrogen the two-phase TiN/Si_3N_4 products turn out only at 50-60 *wt*.% content of titanium or silicon nitrides in initial mixture and at P_{N2}=3-5 *MPa*. The optimum conditions for synthesis of TiN/Si_3N_4 ceramic powders with 10 up to 90 *wt*.% content of TiN were determined. According to the microstructural analysis data, the average particle size of composite powder is less than 5 *microns*. It is shown that at activation of Ti_5Si_3 combustion in nitrogen by Teflon, certain amount of α-Si_3N_4 forms as thread-like crystals.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Herrmann M., Schuber Ch.* // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, №5, p. 1095.
[2] *Lee S.Y.* // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, №5, p. 1262.
[3] *Shaw L.L., Yang Zh., Ren R.* // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, №3, p. 760.
[4] *Shaw L.L., Yang Zh., Ren R.* // Materials Science and Engineering, 1998, v. 244, p. 113.
[5] *Mukasyan A.S.,. Stepanov B. V, Galchenko Yu.A., Borovinskaya I.P.* // Fizika Gorenya i Vzryva, 1990, v. 26, №1, p. 45.
[6] *Hillinger G., Hlavacek V.* // J. Am. Ceram. Soc., 1995, v. 78, №2, p. 495.
[7] *Agrafiatis Ch.C., Lis J., Puszynski J.A., Hlavacek V.* // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 73, №11, p. 3514.
[8] *Pampuch R., Lis J., Stobierski L.* // Intern. J. of SHS, 1992, v. 1, №1, p. 78.
[9] *Liebig B., Puzynski J.A.* // Intern. J. of SHS, 1998, v. 7, №1, p. 75.
[10] *Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P.* // Intern. J. of SHS, 2000, v. 9, №2, p. 171.
[11] *Blinov M. Yu.* Book of Sixth All-Union Seminar on SHS Theory and Practice, Chernogolovka, 1985, p. 105.
[12] *Han J.-C., Chen G.-Q., Du S.-Y., Wood J.V.* // J. of the European Ceramic Society, 1999, v.20, p.927.
[13] *Kharatyan S.L., Nersisyan H.H.* // Intern. J. of SHS, 1994, v. 3, №1, p. 17.
[14] *Nersisyan H.H., Kharatyan S.L.* // Intern. J. of SHS, 1995, v. 4, №2, p. 159.
[15] *Nersisyan H.H., Kostanyan A.V.* // Intern. J. of SHS, 1999, v. 8. №3, p. 277.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, 1 1—2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.22:/547.128.13+541.943

ГЛУБОКОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Ф. СААКЯН, В.П. КУКОЛЕВ, В. А. МАТОСЯН и Т. А. ГАРИБЯН*

Научно-исследовательский центр АОЗТ “Наирит”, Ереван

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

Поступило 31 VII 2001

С целью поиска новых каталитических систем для очистки газовых выбросов промышленных производств нами исследована возможность глубокого окисления дихлорбутенов (ДХБ) на гетерогенных рутений- и медьсодержащих катализаторах. Варьированием условий эксперимента (температура проведения реакции, скорость газового потока) были выявлены оптимальные условия проведения реакции. При этом оказалось, что наибольшую активность в реакции окисления проявляют катализаторы на основе оксидов рутения и титана. Наилучший результат получен при температуре реакции 350°С и скорости подачи воздуха 3 *л/ч*. Подобную каталитическую активность проявляет также Cu-замещенный морденит, но при более высокой температуре (400°С).

Табл. 1, библ. ссылок 9.

Одной из серьезных задач проблемы охраны окружающей среды является обезвреживание газовых выбросов, содержащих хлорорганические соединения. Отсутствие надежных, удобных и безопасных методов обезвреживания хлорорганических соединений вынуждает производственников как у нас, так и за рубежом применять сжигание этих высокотоксичных соединений. Однако такой метод обезвреживания, проводимый при 1273-1773 К в печах из специальных дефицитных и коррозионностойких материалов, приводит также к образованию свободного хлора и чреват опасностью образования фосгена, что делает его малоприемлемым или неприемлемым, особенно в условиях такого города, как Ереван. Это особенно актуально при производстве хлоропренового каучука из бутадиена, в газовых выбросах которого могут находиться такие соединения, как 1,3-ДХБ-2, 1,4-ДХБ-2, хлоропрен и другие.

Глубокое каталитическое окисление хлорорганических соединений более предпочтительно, однако требует применения дорогостоящих катализаторов (платина, палладий), что значительно ограничивает их широкое применение в промышленных масштабах.

В отличие от глубокого каталитического окисления газовых выбросов, содержащих углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и другие кислородсодержащие соединения [1], окисление газовых выбросов, содержащих хлорорганические продукты (в частности, 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2), мало изучено. В работе [2] для глубокого окисления хлорорганических веществ в качестве катализаторов использованы природные цеолиты – клиноптилолит, морденит, а также синтетические мордениты. Однако превращение на этих системах осуществляется при температурах выше 400°С.

Представляло интерес исследование возможности окисления хлорорганических соединений на гетерогенных рутенийсодержащих каталитических системах. Учитывая способность соединений рутения к комплексообразованию, можно полагать, что RuO_2 может стать центром активации окисляемого субстрата. Принимая во внимание также то обстоятельство, что TiO_2 способен адсорбировать кислород в молекулярной форме за счет смещения электронной плотности от оксида к молекуле кислорода, этим самым приводя кислород в активное состояние [1], представлялось целесообразным использовать систему RuO_2-TiO_2 рутильной формы в более жестких условиях при глубоком окислении хлорорганических соединений. Учитывая, что Cu-содержащие катализаторы и, в частности, Cu-клиноптилолиты являются хорошими катализаторами глубокого окисления органических соединений [3], можно было ожидать селективное превращение хлорорганических веществ на медьсодержащих катализаторах.

С целью поиска новых простых эффективных систем глубокого каталитического окисления хлорорганических соединений в газовых выбросах (в частности, 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2) нами были использованы природные клиноптилолит и морденит, в структурах которых методом ионного обмена внедрены ионы Cu^{+2}, а также стравленный с поверхности отработанного окисного рутениевотитанового анода (ОРТА) активный слой (RuO_2+TiO_2) в виде черного порошка.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора RuO_2+TiO_2/Al_2O_3. К 10 *г* тонкоизмельченного (-Al_2O_3 добавляли 1,2 *г* ОРТА в виде черного порошка и тщательно перемешивали до получения однородной массы. Затем, не прекращая перемешивания, постепенно добавляли воду до получения густой кашицы. После этого с помощью специального приспособления полученную массу выдавливали в виде стержней диаметром 2,5-3 *мм* и сушили в сушильном шкафу при 100-110°С, далее прокаливали при 300-350°С. Стержни измельчали

до состояния мелких гранул и использовали в качестве гетерогенного катализатора. Содержание рутения (Ru^{+4}) в последнем составляло 2,4 масс.%.

Cu-замещенные морденит и клиноптилолит (содержание Cu – 6 вес.%) приготовлены согласно [4]. Чистота исходных 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2 – 99,5 и 99,3%, соответственно.

Описание эксперимента. Испытания гетерогенных катализаторов в реакциях окисления дихлорбутенов проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении. В стеклянный реактор длиной 300 *мм* и внутренним диаметром 11 *мм* помещали приготовленные катализаторы объемом 14 $см^3$. Катализатор предобрабатывали при 250°C в токе сухого азота в течение 1 *ч*. После этого окисляемый субстрат барботировали предварительно нагретым воздухом с объемной скоростью от 3 до 7,2 *л/ч* в реактор. Температура в реакторе варьировалась от 250 до 450°C. Содержание субстрата в паровоздушной смеси составляло от 3,3 до 6,6 об.%. На выходе из реактора помещалась ловушка (T=-70°C) для конденсации продуктов реакции, а также склянка со щелочью для поглощения углекислого газа и хлористого водорода.

Продукты реакции анализировались химическими методами: CO_2 – методом нейтрализации [5], HCI – меркуриметрическим титрованием, и методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности на колонке l=2 *м* x d=3 *мм*, содержащей апиезон-L на хроматоне. Температура колонки 75°C, скорость газа-носителя (водород) 40 *мл/мин*. Молекулярный хлор, фосген и CO в отходящих газах отсутствуют.

Результаты и их обсуждение

Предварительно установлено, что в пустом реакторе до 450°C глубокого окисления 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2 не наблюдается. На рутенийсодержащем катализаторе реакция начинается с 250°C при скорости потока 4,9 *л/ч*. Однако при этой температуре происходила быстрая дезактивация катализатора. Восстановить прежнюю активность удавалось обработкой катализатора воздухом при 450°C и выше. На Cu-мордените окисление дихлорбутенов начинается с 300°C. Основными продуктами реакции являются CO_2, H_2O и HCl. Критерием глубины окисления в данной серии опытов служит количество HCI и CO_2. В таблице приведены данные по глубокому окислению 1,3-ДХБ-2 и 1,4-ДХБ-2 в зависимости от скорости потока и температуры реакции. Как видно из таблицы, наибольшую активность в реакции окисления проявляют катализаторы на основе оксидов рутения и титана. Наилучший результат получен при температуре реакции 350°C и скорости подачи воздуха 3 *л/ч*. Подобную каталитическую активность проявляет также Cu-замещенный морденит, но при более высокой температуре (400°C). Следует заметить, что глубокое каталитическое окисление имеет место и при использовании Al_2O_3 и морденита (контрольные опыты), однако степень превращения значительно ниже. Увеличение скорости подачи воздуха приводит к уменьшению конверсии

дихлорбутенов и селективности по целевым продуктам за счет проскока исходного дихлорида. Полное количественное окисление исходного дихлорида не имеет места ввиду частичного осмоления последнего и продуктов его превращения, в результате чего происходит частичная дезактивация катализатора, требующая периодической его регенерации. Результаты, полученные по глубокому каталитическому окислению дихлорбутенов на Cu-клиноптилолите, практически одинаковы с результатами на Cu-мордените в аналогичных условиях. Однако каталитическая активность Cu-клиноптилолита уменьшается во времени. Это, по-видимому, связано с разрушением последнего в результате выделения хлористого водорода в ходе каталитического окисления хлорорганических соединений. Образующийся хлористый водород взаимодействует с Al_2O_3 центрами (содержание которых в клиноптилолите выше, чем в мордените), приводя к постепенному разрушению единой кристаллической решетки исходного клиноптилолита.

Как видно из данных таблицы, при проведении экспериментов в одинаковых условиях (температура, скорость подачи газового потока, а также время проведения реакции) степени окисления дихлорбутена приблизительно одинаковы. Однако учитывая, что содержание рутения (в 3 раза меньше по сравнению с медью (2,4 и 6%, соответственно), следует полагать, что рутенийсодержащий катализатор более активен. Следует отметить также, что рутенийсодержащая система проявляет каталитическую активность уже при 250^oC, в то время как медьсодержащие катализаторы в этих условиях не активны. Исходя из этого исследованные катализаторы по каталитической активности можно расположить в следующий ряд: RuO_2+TiO_2/Al_2O_3 (Cu-морденит (морденит (AI_2O_3.

Известно, что реакция окисления органических соединений кислородом на поверхности твердого катализатора протекает через адсорбцию молекул обоих или одного из взаимодействующих веществ, которая сопровождается деструкцией их молекул, в результате чего на поверхности катализатора адсорбируются фрагменты этих веществ [1].

Таблица

Результаты глубокого каталитического окисления дихлорбутенов воздухом

Катализатор	Условия опыта		Расход исходного вещества, *моль*		Количество образовавшегося HCl, *моль*		Степень глубокого окисления по CO_2, %	
	Объемная скорость, *л/ч*	T, °C	1,4-ДХБ-2	1,3-ДХБ-2	1,4-ДХБ-2	1,3-ДХБ-2	1,4-ДХБ-2	1,3-ДХБ-2
RuO_2 + TiO_2/ Al_2O_3	3	450	0,026	0,025	0,022	0,02	90	83
	4,9	450	0,048	0,046	0,036	0,03	75	68
	3	400	0,025	0,024	0,021	0,02	88	78
	4,9	400	0,046	0,048	0,038	0,036	86	76
	3	350	0,046	0,048	0,038	0,036	88	78
	4,9	300	0,048	0,049	0,038	0,036	81	73
Cu-морденит	3	450	0,026	0,025	0,022	0,02	90	83
	4,9	450	0,048	0,045	0,036	0,033	77	74
	3	400	0,026	0,027	0,022	0,022	88	80
	4,9	400	0,046	0,047	0,033	0,033	73	71
	3	350	0,025	0,025	0,02	0,02	80	75
	3	300	0,024	0,026	0,012	0,014	53	53
морденит	3	400	0,027	0,027	0,01	0,01	45	40
	3	350	0,022	0,024	—	—	—	—
	3	300	0,022	0,021	—	—	—	—
Al_2O_3	4,9	300	0,046	0,045	0,014	0,013	31	30

Наши наблюдения согласуются с этим фактом. Так, при пропускании паров дихлорбутена в токе азота в интервале температур 200-350°С через реактор с исследуемыми катализаторами на выходе был идентифицирован хлористый водород. Дегидрохлорирование дихлорбутенов, в частности 3,4-ДХБ-1, довольно широко описано в литературе. Имеются подробные работы по каталитическому дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 на различных гетерогенных катализаторах [6,7]. В работе [7] показано, что Al_2O_3 отщепляет HCI от дихлорбутена при 230°С, тогда как в наших условиях система RuO_2+TiO_2/Al_2O_3 приводит к отщеплению HCI уже при 160°С. Более интенсивно процесс начинается при 200°С.

Надо отметить, что при проведении окисления на исследуемых катализаторах выделение HCI наблюдалось через 10 *мин* после начала пропускания паров ДХБ, что согласуется с литературными данными [8,9] о способности цеолитов при 190-320°С сорбировать хлористый водород.

Таким образом, проведенные нами эксперименты показали возможность использования модифицированных медью природных цеолитов, а также активного слоя ОРТА в качестве гетерогенных катализаторов глубокого

окисления хлорорганических соединений. В то же время следует отметить, что данный процесс протекает все же при довольно-таки высоких температурах (300-400°C), что в значительной степени усложняет их применение в промышленных условиях. Поэтому весьма актуально продолжить исследования в направлении поиска каталитических систем, позволяющих проводить процесс окисления вышеуказанных хлорорганических соединений в мягких условиях, вплоть до комнатной температуры.

ՔԼՈՐՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԽՈՐԸ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Է. Ֆ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Վ. Հ. ՄԱԹՈՍՅԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Հետազոտված է դիքլորբուտենների խորը օքսիդացման հնարավորությունը հետերոգեն ռուտենիում և պղինձ պարունակող կատալիզատորների ներկայությամբ: Հայտնաբերված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները: Գտնված է այդ պրոցեսի առավել էֆեկտիվ կատալիզատորը:

DEEP CATALYTIC OXIDATION OF CHLORORGANIC COMPOUNDS

E. F. SAHAKYAN, V. P. KUKOLEV, V. H. MATOSYAN and T. A. GHARIBYAN

In the present paper the possibility of deep catalytic oxidation of chlororganic compounds in the presence of heterogeneous catalysts has been studied; it could allow to make a certain contribution to environmental protection problem solution. Ruthenium containing (RuO_2-TiO_2) and copper containing (Cu-mordenite) catalysts as heterogeneous catalysts have been used. The original substrates subject to oxidation were 1,3-dichlorobutene-2 and 1,4-dichlorobutene-2. The optimal reaction conditions have been revealed through variation of experiment conditions (reaction temperature, gas flow rate). In fact it turned out that the most reactive substances in oxidation reactions were catalysts based on ruthenium and titanium oxides. The best result has been obtained at a reaction temperature of 350°C and an air flow rate of 3 l/h. Cu-substituted mordenite has also similar catalytic activity but at higher temperatures (400°C). Under the identical experiment conditions dichlorobutenes have approximately the same oxidation degrees. However, taking into consideration, that ruthenium content is 3 times less than copper content (2,4 and 6% respectively) one should consider that a ruthenium containing catalyst is more reactive. The deep oxidation process in which the above mentioned catalysts are used proceeds selectively – oxidation products are CO_2, HCl and water. In addition it should be pointed out that active chlorine containing compounds (Cl_2, HOCl, phosgene) haven't been identified in reaction products.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М., Химия, 1985, 186 с.

[2] *Матосян В.А., Гаспарян Л.А., Бабаян К.Н., Бабаян С.А., Наджарян А.К., Куколев В.П., Малхасян А.Ц., Мартиросян Г.Т.,* А.с. 1398893 (1988) // Б.И. №20, 1989.

[3] *Саакян Э.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №3-4, с. 110.

[4] *Якобс П.* Карбонийионная активность цеолитов. М., Химия, 1983, 142 с.

[5] *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М., Химия, 1972, с. 300.

[6] *Чухаджян Г.А., Куколев В.П., Балюшина Н.А., Матосян В.А.* // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №5, с. 307.

[7] *Чухаджян Г.А., Кургинян К.А., Куколев В.П., Эвоян З.К., Мелконян Л.Н.* // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №11, с. 758.

[8] Barrer R., Kanellopoulos A. // J. Chem. Soc., 1970, №5(A), p. 765.

[9] Доронина Л.М., Иванова Г.А., Абрамова Г.В. // ЖПХ, 1977, т. 50, №8, с. 1820.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, 1 1–2, 2003** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546+546.6.666+546.657

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ФЕМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГИДРОМОЛИБДАТА НЕОДИМА

Л. Г. НЕРСИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 2002

Методом остаточных концентраций исследованы гетерогенные системы типа $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O. Установлено, что во всех изученных системах протекает реакция обмена с образованием соответствующих гидромолибдатов РЗЭ.

Снята рентгенограмма образца синтезированной соли $Nd_2(MoO_4)_3(xH_2O$. Определены параметры моноклинной элементарной ячейки. Сняты ИК спектры и получены дериватограммы. Исследована радиотермолюминесценция $Nd_2(MoO_4)_3(xH_2O$.

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 6.

Молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют большой интерес в современной науке и технике благодаря их некоторым важным свойствам (фото- и термолюминесценция, высокая ионная и электронная проводимость, каталитические и сегнетопьезосвойства). Ранее сообщалось о синтезе группы молибдатов РЗЭ разными методами [1]. В продолжение исследований проведен синтез Nd-гидромолибдатов. Методом остаточных концентраций при температуре 20°С исследованы гетерогенные системы типа $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O. Установлено, что во всех изученных системах протекает реакция обмена с образованием соответствующих гидромолибдатов РЗЭ состава $Nd_2O_y \cdot yMoO_y \cdot xH_2O$ или $Nd_2(MoO_4)_y \cdot xH_2O$ при следующих условиях: мольное отношение исходных компонентов $NdCl_y/Na_2MoO_4$ — 0,66÷1,4; концентрация ионов водорода в равновесном растворе pH 8,5—7,5; температура 20°С. При мольном отношении <0,66 образуются фазы переменного состава с высоким содержанием оксида молибдена.

Определены физико-химические характеристики равновесных растворов, которые хорошо согласуются с данными химического анализа системы.

Метод водно-солевого синтеза гидромолибдатов РЗЭ, по сравнению с твердофазными, считается выгодным, поскольку позволяет достичь более высокой степени чистоты и однородности соединений с меньшими энергетическими затратами и применением малых количеств дорогих солей РЗЭ и молибдена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При исследовании системы $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O исходными растворами служили 0,314 М растворы $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (“х.ч.”) и $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (“ч.д.а.”). Систему исследовали при температуре 20°С в интервале мольных отношений исходных компонентов (n) 0,1÷1,4 ($n = NdCl_3/Na_2MoO_4$).

В мензурки (25 *мл*) отбирали равное количество (10 *мл*) раствора молибдата натрия, прибавляли все возрастающее количество раствора неодима до n = 0,1÷1,4 с интервалом 0,1. Следует отметить, что приливание первых порций раствора хлорида неодима к раствору молибдата натрия (при всех значениях n) мгновенно приводило к образованию фиолетового хлопьевидного осадка.

Определение концентраций исходных растворов $NdCl_3$ проводили весовым, а Na_2MoO_4 – комплексонометрическим методами. Равновесие в системе наступало через 7 суток. Периодически измеряли кажущиеся объемы осадков. Из кривой рис. 1 видно, что начиная с n=0,66 величина кажущихся объемов осадков не изменяется. Проводили химический анализ равновесных растворов. Определение MoO_3 в них осуществляли комплексонометрическим методом, Nd^{3+} – осаждением в виде гидроксида действием NH_4OH, прокаливали до Nd_2O_3 и взвешивали. Рассчитаны составы осадков для всех n (табл.) [4-6]. Из данных таблицы видно, что начиная с n=0,66 образуется гидромолибдат неодима состава $Nd_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$.

Построена диаграмма растворимости системы $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O (рис. 2), из которой видно, что концентрация MoO_3 в фильтрате уменьшается до n=0,66, в то время как количество Nd^+ в осадке достигает максимума при упомянутом мольном отношении и почти не изменяется.

С целью уточнения области образования химического соединения были установлены некоторые физико-химические свойства равновесных растворов системы, такие, как удельная электропроводность, pH и плотность (рис. 3). Исследована твердая фаза, предварительно промытая от маточника и высушенная в термостате при 120°С.

Таблица

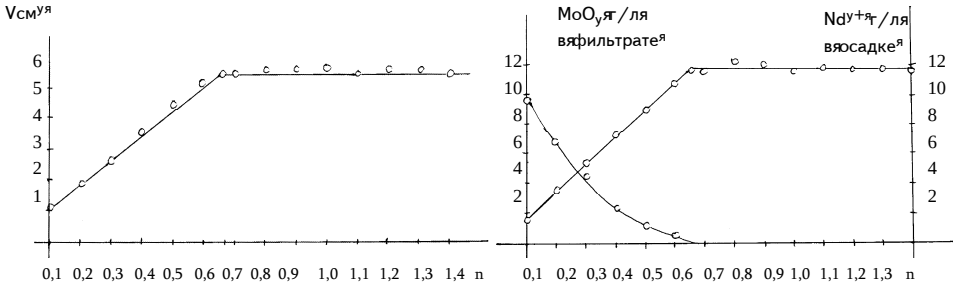
Данные химического анализа системы $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O

Мольное отношение $NdCl_3$/ Na_2MoO_4	MoO_3, *г/л*		MoO_3 в осадке		Nd^{3+}, *г/л*		Nd^{3+} в осадке		Мольное соотношение Nd_2O_3: MoO_3
	в исход. смеси	в фильтрате	*г/л*	*моль/л*	в исход. смеси	в фильтрате	*г/л*	*моль/л*	
0,1	18,08	9,0586	9,0214	0,0626	1,8108	–	1,8108	0,0125	1:10,016
0,2	18,08	6,9488	11,1312	0,0773	3,6216	–	3,6216	0,0250	1:6,184
0,3	18,08	4,5892	13,4908	0,0936	5,4324	–	5,4324	0,0376	1:4,978
0,4	18,08	2,2212	15,8508	0,1101	7,2432	–	7,2432	0,0501	1:4,395
0,5	18,08	1,2212	16,8588	0,1171	9,054	–	9,054	0,0626	1:3,74
0,6	18,08	0,3584	17,7216	0,1231	10,8648	–	10,8648	0,0752	1:3,27
0,66	18,08	–	18,08	0,1255	11,9512	–	11,9512	0,0827	1:3,03
0,7	18,08	–	18,08	0,1255	12,6756	1,0713	11,6043	0,0803	1:3,12
0,8	18,08	–	18,08	0,1255	14,4864	2,1439	12,3425	0,0854	1:2,93
0,9	18,08	–	18,08	0,1255	16,2972	4,2866	12,0106	0,0831	1:3,02
1,0	18,08	–	18,08	0,1255	18,108	6,4298	11,6782	0,0801	1:3,13
1,1	18,08	–	18,08	0,1255	19,9188	7,9301	11,9887	0,0830	1:3,02
1,2	18,08	–	18,08	0,1255	21,7296	9,859	11,8706	0,0822	1:3,05
1,3	18,08	–	18,08	0,1255	23,5404	11,5737	11,9667	0,0828	1:3,03
1,4	18,08	–	18,08	0,1255	25,3512	13,5026	11,8486	0,0820	1:3,06

Анализ осадка. Объектом исследования служил гидромолибдат неодима $Nd_2O_3(3MoO_3(nH_2O$, синтезированный при $n \geq 0{,}66$. Осадки переменного состава, образующиеся в системе при $n < 0{,}66$, не исследованы. Выделенные соединения практически не растворимы в воде.

ИК спектры гидромолибдата неодима сняты на спектрофотометре “SPECORD 751K” в области NaCl в интервале 400-4000 $см^{-1}$. Образцы чистых компонентов готовились в виде пасты в вазелиновом масле.

В ИК спектрах гидратированных молекул образца $Nd_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ наблюдаются свойственные молекулам H_2O полосы поглощения с максимумами при 3600, 3300 и 1627 $см^{-1}$; 900-940 $см^{-1}$ – максимальные частоты валентных колебаний молибдатов с тетраэдрическими анионами; 940 $см^{-1}$ – колебания искаженного тетраэдрического аниона MoO_4^{2-}; 860 $см^{-1}$ – колебания неискаженного тетраэдрического аниона MoO_4^{2-}; 770-660 $см^{-1}$ – довольно низкое колебание, не может приписываться валентным и деформационным колебаниям тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} (в случае анионов MoO_4^{2-} интенсивность валентных и деформационных колебаний одинакова) [1,2].



Рисяя1хяЗависимостьякажущихсяяобъемовя осадковяотяпхя

Рис. т. Диаграмма растворимости системы $NdCl_3$–$Na_тMoO_4$–$H_тO$.

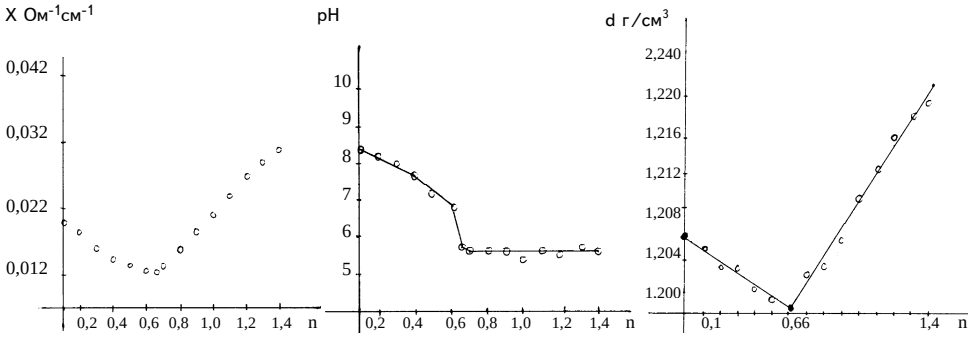


Рис. 3. Зависимость электропроводности, pH и плотности от n.

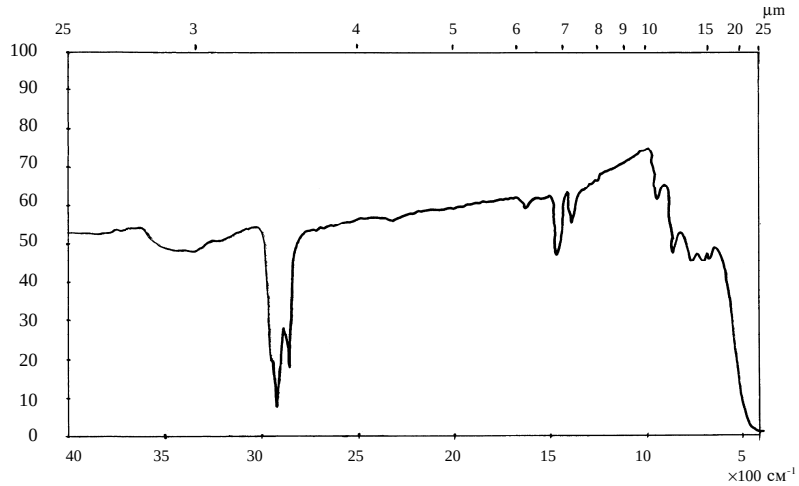


Рис. 4. ИК спектры гидромолибдата неодима.

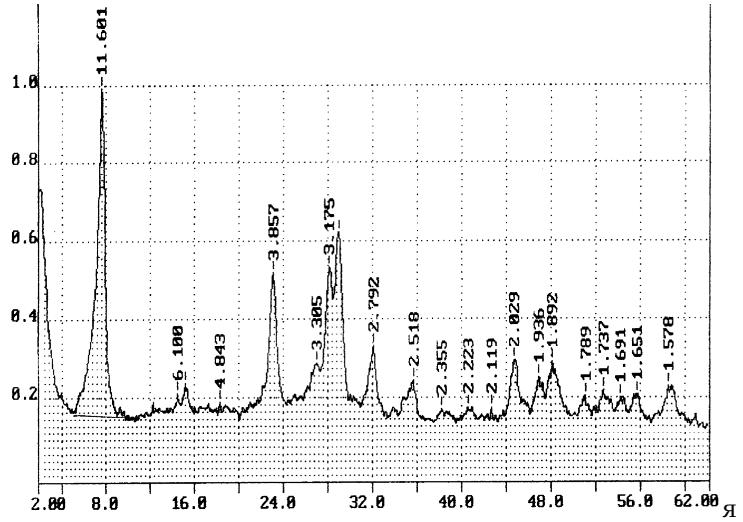
Вероятно, можно предположить, что в молекуле $Nd_2(MoO_4)_3$ на характер химической связи Mo–O оказывает определенное влияние, ослабляя ее, атом кислорода соседнего MoO_4 [2].

Дериватографический анализ воздушно-сухого образца осадка $Nd_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$ проводили на дериватографе “ОД-103” при нагревании в интервале температур 25-1200 (1380) °С со скоростью нагрева 15°/*мин* и при охлаждении в режиме остывания печи. Установлено, что соединение $Nd_2(MoO_4)_3(nH_2O$ дегидратируется в диапазоне 123-243°С (на кривой ДТА эндо-эффект с T_{max}=195°С) с потерей массы ((m~7,8 масс.%) – в формуле соли неодима содержится 3,6 молекул воды ($Nd_2O_3 \cdot 3MoO_4 \cdot 3{,}61H_2O$ или $Nd_2(MoO_4)_3 \cdot y$ и $61H_2O$).

Рентгенофазовый анализ молибдата неодима. Идентификацию фаз в синтезированных образцах молибдата РЗЭ проводили методом порошках Съемка проводилась в кварцевой кювете на установке “URD−6″ на Cu−K_α−излучении в режиме интегрального счета с оСределениемя межСлоскостныхя расстояний я наякомСьютерея 486я (рисх 5)х я

я

я



я

Рис. 5. Дифрактограмма $Nd_2(MoO_4)_3$.

я

Анализ расположения рефлексов в дифрактограмме образца соли $Nd_тO_y \cdot yMoO_4 \cdot xH_тO$я показал индивидуальность полученного соединения и отсутствие в нем исходных реагентов. Проведенная обработка спектров (промер и индицирование рефлексов) с использованием компьютерной программы “POWTOOL” показала, что дифрактограмма гидромолибдата неодима наилучшим образом индицируется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a=1ти 188;я b=1ти 056;я c=7и 7у7;я β=104и 97°;я v=1098и у6Åх я Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о синтезе молибдата неодима, гидратированного молекулами воды [1].я

Феменологическое исследование. Изучение радиотермолюминесцентных (РТЛ) свойств $Nd_т(MoO_4)_y \cdot y$ и $6H_тO$я показало, что это соединение применимо в радиобиологии. Мы исходили из того, что полученные отклики РТЛ и такой

абсолютный энергетический выход характерны для длины волны, находящейся в ультрафиолетовой зоне ($0{,}3\cdot10^{-12}\ \eta_E$) [3].

Таким образом, нами разработан более выгодный метод водно-солевого синтеза гидромолибдатов РЗЭ. Методами РФА и ИК спектроскопии показано, что полученное соединение является гидромолибдатом неодима ($Nd_2MoO_4\cdot3{,}6H_2O$).

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедр радиохимии, химии и физики высоких давлений и неорганической химии Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова за помощь в проведении экспериментов и их обсуждение.

Nd-ՀԻԴՐՈՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԱՂԻ ՆՄՈՒՇՆԵՐԻ ՌԱԴԻՈՏԵՐՄՈԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱՅԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՖԵՄԵՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ

Մնացորդային կոնցենտրացիաների մեթոդով հետազոտված են $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O տիպի գետերոգեն համակարգերը: Պարզված է, որ բոլոր հետազոտված համակարգերում հոսում է փոխանակման ռեակցիա՝ ձևավորելով ՀՀԷ համապատասխան հիդրոմոլիբդատներ: Հանված է $Nd_2(MoO_4)_3\cdot xH_2O$ սինթեզված աղի նմուշի ռենտգենոգրամմա: Որոշված են էլեմենտար բջջի պարամետրերը: Հանված են ԻԿ սպեկտրները և ստացված են դերիվատոգրամները: Հետազոտված է $Nd_2(MoO_4)_3\cdot xH_2O$ աղի նմուշների ռադիոտերմոլյումինեսցենցիան:

FEMENOLOGICAL RESEARCH OF RADIOTHERMOLUMINESCENCE SALTS IN SIMPLE HYDROMOLIBDATES OF RARE EARTH ELEMENTS $Nd_2(MoO_4)_3$

L. G. NERSISYAN

By method of residual concentrations were researched heterogeneous systems like $NdCl_3$–Na_2MoO_4–H_2O. It was established that in all researched systems flows reaction of exchange with formation of corresponding hydromolibdates rare earth elements. Rentgenogram of model of synthesized salts $Nd_2(MoO_4)_3\cdot xH_2O$ was taken off. Parameters of elementary cell were determined. IK spectrums were take off and derivatogram was get. Radiothermoluminescence salts models of $Nd_2(MoO_4)_3\cdot xH_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К., Клейнман И.А., Джуринский Б.Ф.* Соединения редкоземельных элементов. М., Наука, 1991.

[2] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джуринский В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, N3, с. 489.

[3] *Нерсисян Л.Г., Власов В.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, N4, с. 133.

[4] *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.-Л., 1965.

[5] *Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1960.

[6] *Пршибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М., 1960.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, 1 1—2, 2003** Химический журнал Армении

ÀÍÀËÈÒÈ×ÅÑÊÀß ÕÈÌÈß

УДК 543.4.062

ДИОКСИД Р,Р'-ТЕТРАФЕНИЛЭТИЛЕНДИФОСФИНА – ЭКСТРАГЕНТ СЕРЕБРА

М. А. СИРАКАНЯН, С. Ю. КОТИКЯН, Р. М. МИРЗАХАНЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН, и М. Г. ИНДЖИКЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 XI 2001

Рассмотрены закономерности межфазного распределения серебра (I) между азотнокислыми растворами и растворами, содержащими в органической фазе диоксид тетрафенилэтилендифосфина. Установлено, что наибольшее значение коэффициента распределения получается при pH 4,5-5,5. Выведено уравнение экстракции нитрата серебра диоксидом Р,Р÷-тетрафенилэтилендифосфина. Установлено, что при экстракции образуются нейтральные комплексы. Рассчитана эффективная константа экстракции. Исследована экстракция некоторых металлов в условиях, оптимальных для извлечения серебра.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 6.

К одним из наиболее характерных свойств органических соединений фосфора относится их способность образовывать комплексы с ионами металлов. Наибольшей комплексообразующей способностью среди изученных в настоящее время нейтральных фосфорорганических комплексообразователей с P(IV) обладают оксиды третичных фосфинов. Фосфиноксиды являются высокоселективными экстрагентами урана и некоторых редкоземельных элементов из растворов их солей в минеральных кислотах. Они находят широкое применение в аналитической химии, для умягчения воды, применяемой в атомных реакторах, в нефтяной и газовой промышленности и т. д. Установлено, что комплексообразующая способность растет с увеличением числа фосфиноксидных группировок в молекуле. Изучению экстракционных

свойств диокисей третичных алкилендифосфинов посвящены работы ряда авторов [1,2]. Комплексообразующая способность исследована на примере уранилнитрата, хлорида меди [3]. Особый интерес представляет образование диокисями метилендифосфинов устойчивых комплексов с галогенидами щелочных металлов [4]. Проведено сравнительное изучение экстракционных свойств диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов (n=1-10) по отношению к палладию [(5]. Установлено, что из всех рассмотренных реагентов 1,5-бис-(дифенилфосфорил)пентан обладает наибольшей экстракционной способностью.

В представленной работе рассмотрены закономерности межфазного распределения серебра (I) между азотнокислыми растворами и растворами, содержащими в органической фазе диоксид P,P'-тетрафенилэтилендифосфина.

Результаты и их обсуждения

Экстракцию нитрата серебра проводили в делительных воронках при комнатной температуре (18-22°C). Длительность перемешивания органической и водной фаз 10 *мин*, что оказалось достаточным для установления равновесия. Соотношение фаз при экстракции во всех случаях выбирали равным 1:1. В качестве разбавителя использовали перегнанный хлороформ. В качестве высаливателя применяли азотнокислый литий марки "ч.д.а." Анализ серебра в растворе осуществляли фотометрическим методом [6].

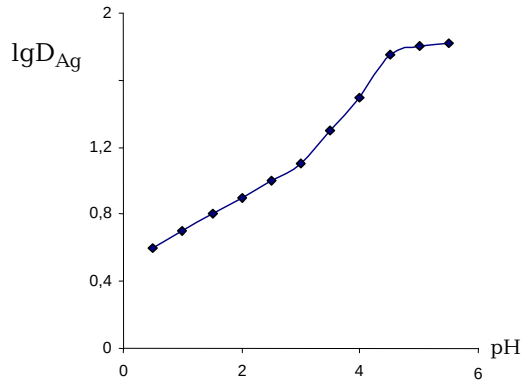


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения серебра от pH водной фазы при экстракции 0,01 М раствором реагента.

Исходя из экспериментальных данных выявлено, что при экстракции нитрата серебра диоксидом с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе коэффициент распределения серебра уменьшается (рис. 1), что, по всей вероятности, связано с конкуренцией со стороны HNO_3 за свободный экстрагент. Наибольшее значение коэффициент распределения получает при pH 4,5-5,5. Для подтверждения этого факта изучена экстракционная способность азотной кислоты. Установлено, что при извлечении азотной кислоты ее содержание в органической фазе превышает эквимолярное количество реагента. По полученным экспериментальным данным правомерно

считать, что в органической фазе образуются комплексы $(HNO_3)_2R_0$. По аналогии с монодентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями уравнение экстракции нитрата серебра диоксидом тетрафенилэтилендифосфина может быть записано в следующем виде:

$$mAg^+ + mNO_{3\,\text{В}}^- + qR_0 \overleftarrow{\rightarrow} m\left[AgNO_3\right]_q q \cdot R_0,$$

где константы m и q могут принимать различные значения в зависимости от степени насыщения экстрагента экстрагируемым соединением. При низкой насыщаемости экстрагента R_0 выражение для коэффициента распределения серебра будет иметь следующий вид:

$$D = mK_{m,q}\left[Ag^+\right]_{\text{В}}^{m-1}\left[NO_3\right]_{\text{В}}^{m}\left[R_0\right]^q y_{\pm}^{2m} \cdot y_{R_0}^q / y_k,$$

где $K_{m,q}$ – термодинамическая константа экстракции нитрата серебра; $y_{\pm}, y_{R_0}, y_k$ – коэффициенты активности нитрата серебра в водной фазе, экстрагента и экстрагируемого комплекса в органической фазе. В условиях постоянства концентраций экстрагента, нитрат-иона, солевого состава водной фазы выражение преобразуется в вид:

$$D = \left[Ag^+\right]_{\text{В}}^{m-1} \cdot const,$$

и з которого можно определить значение m.

Результаты экспериментов представлены в таблице.

Таблица

Экстракция нитрата серебра диокисью тетрафенилэтилендифосфина (зависимость D от концентации нитрата серебра, pH раствора 4,5, разбавитель– хлороформ)

Концентрация в исходном растворе		C_{R_0}, моль/л	D	$D_{ср}$
Ag, г/л	$LiNO_3$, моль/л			
0,10	1,0	0,05	5400	5000±400
0,05	1,0	0,05	4900	
0,025	1,0	0,05	4700	
0,001	1,0	0,05	5200	

Из приведенных данных видно, что при экстракции нитрата серебра коэффициент распределения не зависит от концентрации серебра. Следовательно, значение m в выражениях равно единице.

В условиях постоянства состава равновесной водной фазы и образования в органической фазе одного экстрагируемого соединения, практически не растворимого в водной, получится, что

$$D = const\left[R_0\right]^q y_{R_0}^q / y_k.$$

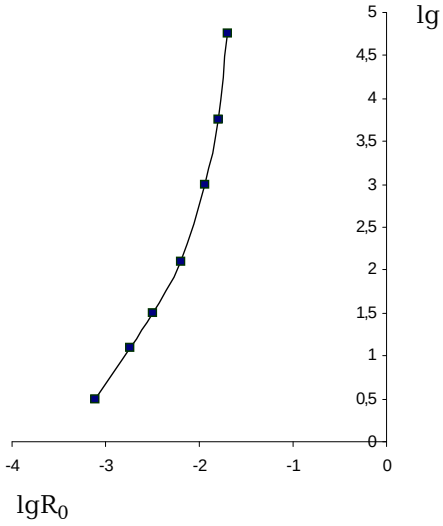


Рис. 2. Зависимость экстракции нитрата серебра от концентрации экстрагента (разбавитель–хлороформ).

Из линейной зависимости $lg\,D = f\left(lg[R_0]\right)$ может быть определено число молекул экстрагента во внутренней координационной сфере комплекса *q*. При этом предполагается, что в выбранных условиях отношение $y_{R_0}^q / y_k$ остается неизменным. Зависимость коэффициента распределения серебра от концентрации реагента в органической фазе выражается кривой (рис. 2), тангенс угла наклона которой увеличивается с ростом концентрации реагента. Экспериментально были получены углы наклонов в 45 и 63°. Это может быть объяснено переходом серебра в органическую фазу в виде сольватов $AgNO_3 \cdot qR_0$ (*q*=1-2). По-видимому, образование комплексов серебра сопровождается вытеснением нитрат-ионов из внутренней координационной сферы серебра молекулами диоксида.

При использовании метода насыщения в органической фазе было достигнуто отношение нитрата серебра к экстрагенту (рис. 3), равное 0,95, что подтверждает наличие комплекса с составом 1:1.

По полученным нами данным кондуктометрических измерений можно полагать, что при экстракции образуются нейтральные комплексы, т. к. электропроводность при добавлении лиганда понижается.

Для оценки экстракционной способности данного соединения рассчитана эффективная константа экстракции нитрата серебра по формуле:

$$\bar{K} = \frac{D}{\left[NO_3^-\right]_B [R_0]^q y_\pm^2}.$$

В вышеприведенном выражении величина $y_\pm$ соответствует раствору с “эффективной” концентрацией нитрата серебра, равной $(C_{AgNO_3} + C_{LiNO_3})/2.$

Рассчитанная нами эффективная константа экстракции составляет

$$\bar{K} = (1{,}85 \pm 0{,}05) \cdot 10^5.$$

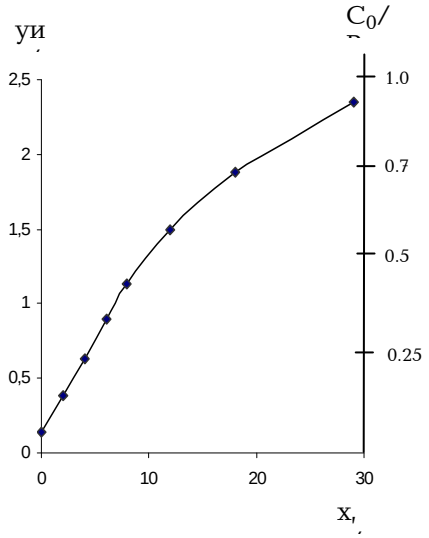


Рис. 3. Изотерма экстракции нитрата серебра (0,025 М экстрагент в хлороформе): x и y – концентрации серебра в водной и органической фазах, соответственно; C_0 и R_0– концентрации нитрата серебра и экстрагента, *моль/л*.

Таким образом, диоксид P,P'-тетрафенилэтилендифосфина является эффективным экстрагентом для серебра в выбранных оптимальных условиях. Предполагается, что при экстракции образуются хелатные комплексы.

Исследована экстракция некоторых металлов при оптимальных для извлечения серебра условиях. Установлено, что экстракции последнего не мешают Co (II), Ni (II), Fe (III), $[AuCl_4]^-$. Экстрагируются Cu (II), Pd (II) и $[PtCl_6]^{2-}$.

P,P'-ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼԷԹԻԼԵՆԴԻՖՈՍՖԻՆԻ ԴԻՕՔՍԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ԱՐԾԱԹԻ ԼՈՒՍԱՀԱՆԻՉ

Մ. Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՑԱՆ, Ս. Ցու. ԿՈՏԻԿՑԱՆ, Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԽԱՆՑԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՑԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՑԱՆ

Ուսումնասիրված են արծաթի (I) միջֆազային բաշխման որոշակի օրինաչափությունները ազոտաթթվային լուծույթների և օրգանական շերտում տետրաֆենիլէթիլենդիֆոսֆինի դիօքսիդ պարունակող լուծույթների միջև: Հաստատված է, որ բաշխման հաստատունի ամենամեծ թվային արժեքը ստացվում է pH 4,5-5,5 սահմաններում:Դուրս է բերված արծաթի նիտրատի լուծահանման հավասարումը տետրաֆենիլէթիլենդիֆոսֆինի դիօքսիդով: Որոշված է, որ լուծահանումից առաջանում են չեզոք կոմպլեքսներ: Հաշվարկված է լուծահանման էֆեկտիվ հաստատունը: Հետազոտված է մի շարք մետաղների լուծահանումը արծաթի կորզման հաստատված օպտիմալ պայմաններում:

THE DIOXIDE OF P,P′-TETRAPHENYLETHYLENEDIPHOSPHINE– EXTRAGENT OF THE SILVER

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

Some lows of interphase distribution of silver (I) between nitric asid solutions and solutions, that contains in organic phase dioxide of tetraphenylethylenediphosphine are considered. To be established, that the most significant of distribution coefficient is obtained for pH 4,5-5,5. The equation of extraction of silver nitrate by dioxide of tetraphenylethylenediphosphine is derived. To be established, that in result of extraction are obtained neutral complexes. The effective constant of extraction is calculated. The extraction of some metalls in optimal for silver extraction conditions is investigated.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Parker J.R., Banks C.V.* // J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, v. 27, №5, p.631.

[2] *Mrochek J.E., O'Laughlin I.W., Banks C.V.* // J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, v. 27, № 5, p. 603.

[3] *Шека З.А., Яцимирский К.Б., Авлова М.А., Юдина К.С., Медведь Т.Я., Кабачник М.И.* // ЖНХ, 1971, т. 16, № 6, с. 2431.

[4] *Кабачник М.И., Яцимирский К.Б., Медведь Т.Я., Шека З.А., Поликарпов Ю.М., Синявская Э.М.* // ДАН СССР, 1966, т. 171, № 3, с. 619.

[5] *Туранов А.Н., Цветков Е.Н., Харитонов А.В., Сафронова З.В., Яркевич А.Н.* // ЖОХ, 1999, т. 69, вып. 7, с. 1116.

[6] *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра, М., Наука, 1975, 260 с.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 543.5 + 688.8

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПЕРРЕНАТ-ИОНА ОСНОВНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЕМ – САФРАНИНОМ Т Т

Ш. А. ГЮЛЬНАЗАРЯН, С. В. ВАРТАНЯН, Г. Г. ДАРБИНЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 VII 2000

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие перренат-иона с основным органическим красителем – сафранином Т. Титрование проведено по току восстановления красителя на платиновом индикаторном электроде при 0-0,2 *В*. Установлено, что полное завершение химической реакции наблюдается при мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1. Оптимальная для протекания реакции определения рения кислотность соответствует 0,1-1,0 М растворам фосфорной кислоты. Подчиняемость основному закону амперометрии наблюдается в интервале концентраций растворов Re (VII) $4\cdot10^{-3}$ - $4\cdot10^{-4}$ М. Изучено влияние некоторых сопутствующих ионов.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

Амперометрические методы определения рения малочисленны и в основном трудоемки, что является следствием низкого значения нормального потенциала в реакциях окисления-восстановления Re (VII). Кроме этого, для перренат-иона не характерны реакции осадкообразования [1]. Реакция восстановления лежит в основе метода определения Re (VII) α- и β-нафтиламинами [2]. При этом используются ртутные капельные электроды, что вызывает определенные трудности. Из вышеизложенного стано вится ясным, что разработка новых методов амперометрического титрования Re (VII) является актуальной задачей. Весьма значительное место в аналитической химии рения занимают экстракционно-фотометрические методы определения с использованием органических основных красителей [3]. Между тем, основные органические красители с успехом применяются также и для амперометрического определения ряда элементов, с которыми в водных растворах образуют труднорастворимые осадки [4].

В литературе отсутствуют данные об использовании органических основных красителей для амперометрического определения Re (VII). Настоящее со-

общение посвящено разработке метода амперометрического определения рения (VII) основным органическим красителем – сафранином Т.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор рения (VII) готовили растворением навески перрената калия квалификации «ч.д.а» в дистиллированной воде. Рабочий раствор сафранина Т готовили по точной навеске препарата фирмы «Lachema» (Словакия), растворением в дистиллированной воде, рабочий раствор молибдена (VI) готовили растворением молибденовой кислоты квалификации «ч.д.а» в растворе гидроксида натрия с концентрацией 10 *моль/л.*

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме с использованием в качестве индикаторного электрода платиновой проволоки длиной 4 *мм*, электрод сравнения – меркурйодидный. Перренат-ион на платиновом электроде на фоне минеральных кислот не восстанавливается. Известно, что сафранин Т дает четко выраженную волну восстановления, начиная с 0 до + 0,4 *В* [5]. Титрование рения (VII) сафранином Т проводили на фоне 0,8 М фосфорной кислоты при Е = 0 *В.* Кривая амперометрического титрования имеет _/-образный вид, что согласуется с теми случаями, когда электроактивен реагент.

Визуально при добавлении сафранина Т наблюдается образование осадка темно-красного цвета. Перегиб на кривой титрования отмечается при мольном соотношении ReO_4^- : СТ = 1 : 1, при этом образуется твердофазное соединение, представляющее собой ионный ассоциат.

Было изучено влияние кислотности среды на определение рения. Оказалось, что оптимальная кислотность обеспечивается добавлением 0,1-1,0 М растворов фосфорной кислоты. При титровании растворов рения(VII) различных концентраций на фоне 0,8 М фосфорной кислоты определяли те концентрации, при которых $I_{дифф}$ = КС. Таковыми являются $4\cdot 10^{-3}$-$4\cdot 10^{-4}$ М растворы Re (VII).

Было изучено также влияние некоторых сопутствующих элементов, таких, как Mo (VI), Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}, на определение микроколичеств рения (VII). Оказалось, что титрованию $4\cdot 10^{-4}$ М растворов Re (VII) не мешают тысячекратные количества Ni^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, а также Fe^{3+} в присутствии фторид-ионов. Определению мешает Mo (VI), который также вступает в аналогичную реакцию осадкообразования с сафранином Т, если его концентрация выше концентрации Re (VII) и Cu^{2+}, дающей катодную волну при 0-0,2 В.

Проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных (табл. 1).

Таблица 1

Правильность результатов определения Re (VII) сафранином Т;
(P = 0,95; n = 5, V = 25 мл , t_α= 2,78).

Взято Re (VII), *мг/мл*	Найдено Re (VII), *мг/мл*	S	C ± $t_\alpha/\sqrt{n}$	S_r,%
0,0744	0,07663	$1{,}98\cdot 10^{-3}$	0,07663 ± 0,00246	2,58
0,372	0,37620	$2{,}68\cdot 10^{-3}$	0,37620 ± 0,00333	0,71
0,744	0,75590	$1{,}28\cdot 10^{-2}$	0,75590 ± 0,01588	1,69

S_r – относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации).

Метод апробирован при анализе вод рек Раздан и Дебед.

Ход анализа. К аликвотной части воды (15 *мл*) добавляют 1,0 *мл* 0,01 М раствора перрената калия, подкисляют концентрированной фосфорной кислотой таким образом, чтобы конечный раствор имел концентрацию 1,0 М по фосфорной кислоте. Доводят объем раствора до 25,0 *мл* и титруют раствором сафранина Т с концентрацией 0,01 М при E = 0 *В* (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения рения (VII) сафранином Т
в речных водах (метод добавок)*

Проба	Сопутствующие элементы, *мг/л*					Введено Re (VII), *мг/мл*	Найдено Re (VII), *мг/мл*	Найдено Re (VII), в пробе, *мг/мл*
	Mo	Cu	Zn	Pb	Cd			
р. Раздан	0,005	0,0076	не обн.	0,0006	не обн.	0,07440	0,07514	0,00074
р. Дебед	0,014	0,0056	не обн.	0,004	не обн.	0,07440	0,07812	0,00372

* Анализы на Mo (фотометрически роданидным методом), Cu, Zn, Pb, Cd (полярографически трехэлектродным методом с использованием индикаторного графитового электрода выполнены в лаборатории гидрогеохимии Института геологических наук НАН Республики Армения).

Таким образом, предложен новый реагент для амперометрического титрования рения (VII) – сафранин Т.

ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ՍԱՖՐԱՆԻՆ Տ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ

Շ. Ա. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է պերռենատ-իոնի փոխազդեցությունը սաֆրանին Տ օրգանական հիմնային ներկանյութի հետ: Հաստատվել է, որ քիմիական ռեակցիայի ավարտը նկատվում է փոխազդող բաղադրամասերի 1:1 մոլային հարաբերության պայմաններում: Միջավայրի օպտիմալ թթվությունը համապատասխանում է 0,1-1,0 Մ ֆոսֆորաթթվական լուծույթների: Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու տիրույթը կազմում է $4\cdot10^{-3}$ - $4\cdot10^{-4}$ Մ ըստ Re(VII)-ի: Ուսումնասիրվել է ռենիումին ուղեկցող մի շարք տարրերի՝ [Mo (VI), Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}] ազդեցությունը ռենիումի ամպերաչափական որոշման վրա:

AMPEROMETRIC TITRATION OF PERRHENATE BY SAFRANINE T ORGANIC BASIC DYE

Sh. A. GYULNAZARYAN, S. V. VARDANYAN, H. H. DARBINYAN and H. G. KHACHATRYAN

Amperometric methods for determination of rhenium are scanty and usually laborious and voluminous. The low level of normal red-ox potential of Re (VII) caused this situation. Elaboration of new methods of amperometric titration of Re (VII) seams to be contemporary and actual problem. Extraction-photometric methods of determination, which use organic basic dyes, take significant place in analytical chemistry of rhenium. Organic basic dyes have been also successfully used for amperometric determination of number of elements, which could form difficultly soluble precipitates with mentioned organic dyes in aqueous solutions. The interaction between perrhenate-ion and safranine T organic basic dye has been studied using the method of amperometric titration. Titration has been carried by dye reduction current on platinum indicator electrode at 0-0,2 V. It has been established that the end of the chemical interaction is observed at 1:1 molar ratio of reacting components. Optimal acidity corresponds to 0,1-1,0 M phosphoric acid solutions. Submission to the amperometry's basic law observed within the $4\cdot10^{-3}$ - $4\cdot10^{-3}$ *mol/l* rhenium (VII) concentrations range. Influence of series of elements accompanying rhenium has been studied. The method elaborated has been tested on the water samples of Hrazdan and Debed Rivers using «additions» technique.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Сонгина О.А., Захаров В.А.* Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, 235 с.

[2] *Тараян В.М., Вартанян С.В., Шапошникова Г.Н.* //ДАН Арм. ССР, 1973, т.56, № 2, с.92.

[3] *Вартанян С.В.* Автореф. дисс. «Экстракционно-фотометрическое определение рения некоторыми основными красителями» канд. хим. наук. Ереван, 1970.

[4] *Дарбинян Г.Г.* Автореф. дисс. «Применение некоторых органических красителей для амперометрического определения золота (III) и палладия (II) с одним или двумя индикаторными электродами» канд. хим. наук. Ереван, 1999.

[5] *Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Уч. зап. ЕГУ, 1998, № 1, с.100.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 46.23+547.496.3

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СЕЛЕНА (IV) ТИОМОЧЕВИНОЙ

Ш. С. ЗАКАРЯН, Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 VII 2000

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие селена (IV) с тиомочевиной. Показано, что в сернокислой и солянокислой средах взаимодействие протекает при мольном отношении компонентов 1:4. Прямая пропорциональность между концентрацией селена (IV) и диффузионным током наблюдается в интервале концентрации растворов $4\cdot10^{-3}$-$8\cdot10^{-5}$ М при кислотности (1-10 М) по соляной или (1-12 М) по серной кислотам. Изучено влияние сопутствующих ионов. Метод апробирован на водах рек Раздан и Дебед.

Табл. 2, библ. ссылок. 6.

Известно несколько амперометрических методов определения селена, основанных на реакциях осадкообразования. В качестве титрантов в этих случаях используются нитрат ртути (I), нитрат серебра, ацетат свинца. Эти методы малочувствительны, определению мешает большое число различных ионов.

При определении по методу окисления-восстановления используют йодид-ион. Возможно как прямое титрование раствором иодида калия, так и титрование выделившегося иода восстановителями: гидразином, тиосульфатом, аскорбиновой кислотой. В качестве реагентов описаны некоторые серусодержащие вещества, которые могут восстанавливать селен(IV), образовывать осадки или комплексные соединения [1]. К таким реагентам относится тиомочевина, обладающая рядом полезных свойств (устойчивость водных растворов, возможность приготовления рабочих растворов по точной навеске, электроактивность в анодной области). Изучено взаимодействие селенистой кислоты с тиомочевиной в зависимости от ряда факторов – температуры, концентрации тиомочевины и т.д. [2]. Изучение вольтамперных характеристик селена(IV) на ртутном капельном электроде показало, что при

добавлении тиомочевины наблюдается сдвиг потенциала полуволны в отрицательную область, что свидетельствует о реакции комплексообразования [3].

Предложен метод амперометрического титрования селена(IV) тиомочевиной [4]. При этом селен(IV) восстанавливают при 60°С и избыток тиомочевины титруют бихроматом калия.

Усовершенствованию данного метода и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор тиомочевины готовили из точной навески перекристаллизованного препарата. Стандартный раствор селена (IV) готовили из металлического селена квалификации "х.ч." по методике, описанной в [5]. Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической установке. Индикаторный электрод – платиновый (l = 4 *мм*), электрод сравнения – меркуриодидный. Предварительными опытами было установлено, что селен(IV) на платиновом электроде в среде минеральных кислот (HCl или H_2SO_4) электродной активности не проявляет, вследствие этого амперометрическое титрование селена(IV) проводили при E = +1,0 *В*, при котором тиомочевина окисляется. Вид кривой титрования _/- образный, увеличение диффузионного тока после конечной точки титрования вызвано избыточным содержанием тиомочевины, перегиб на кривой амперометрического титрования отмечается при отношении Se(IV) : ТМ = 1:4. Следовательно, химическое взаимодействие протекает по схеме:

$$H_2SeO_3 + 4CS(NH_2)_2 + 2H_2SO_4 =$$
$$Se[CS(NH_2)_2]_2SO_4 + [(H_2N)_2C-S-S-C(NH_2)_2]SO_4 + 3H_2O$$

Выделения красного осадка элементарного селена не наблюдается, раствор окрашивается в желтый цвет, что говорит в пользу образования тиомочевинного комплекса двухвалентного селена. Изучение влияния кислотности показало, что вышеупомянутое мольное отношение реагирующих компонентов не меняется при титровании в соляной (1-13 М) или серной (1-10 М) кислотах. Дальнейшие определения проводили при кислотности 8 *моль/л* по серной кислоте.

Прямая пропорциональная зависимость между концентрацией селена(IV) и диффузионным током наблюдается при титровании $4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* растворов селена (IV). Как известно, в природных условиях селен образует соединения с небольшим числом элементов, среди которых преобладают элементы с высокими порядковыми номерами: свинец, ртуть, медь, никель, кобальт, таллий, цинк.

Во вторичных образованиях селен встречается в виде ртутных, железных, кобальтовых, свинцовых и никелевых солей [6]. По этой причине при разработке метода амперометрического определения селена(IV) тиомочевиной было необходимо выяснить влияние сопутствующих элементов. При титровании искусственных смесей определению не мешают тысячекратные

количества Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}, в десять раз меньшие концентрации теллура(IV).

Экспериментальные данные были подвергнуты математической обработке (табл. 1).

Таблица 1

Правильность результатов анализа (n = 5, P = 0,95, V = 5 *мл*, t_α = *2,78)*

Введено Se(IV), *мг/мл*	Найдено Se(IV), *мг/мл*	S	$C \pm (t_\alpha \cdot S)$	$S_r = (S/C) \cdot 100\%$	$\Delta = (t_\alpha \cdot S/C) \cdot 100\%$
0,006317	0,006349	0,000132	0,006349 ± 0,0001641	2,08	2,58
0,06317	0,06412	0,000661	0,06412 ± 0,0008218	1,03	1,28
0,3158	0,3158	0,00661	0,3253 ± 0,008218	2,03	2,52

Разработанный метод амперометрического титрования селена (IV) тиомочевиной был апробирован при анализе вод реки Раздан и Дебед.

Ход анализа. Анализ проведен методом добавок. К 12,5 *мл* воды добавляли 12,5 *мл* концентрированной серной кислоты, охлаждали, устанавливали значение потенциала индикаторного электрода равным + 1,0 *В* и титровали 0,01 М раствором тиомочевины.

Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения селена (IV) тиомочевиной в речных водах (метод добавок)*

Проба	Сопутствующие элементы, *мг/мл*					Введено Se(IV), *мг/мл*	Найдено Se(IV), *мг/мл*	Найдено Se(IV), *мг/мл*
	Mo	Cu	Zn	Pb	Cd			
р. Раздан	0,005	0,0076	не обн.	0,0006	не обн.	0,0063	0,0102	0,0039
р. Дебед	0,005	0,0056	не обн.	0,0011	не обн.	0,0063	0,0066	следы

* Анализы на Mo (фотометрически роданидным методом), Cu, Zn, Pb, Cd (полярографически трехэлектродным методом с использованием индикаторного графитового электрода выполнены в лаборатории гидрогеохимии Института геологических наук НАН Республики Армения).

Таким образом, в отличие от описанного в литературе метода [4], при котором избыток тиомочевины титруется бихроматом, предлагаемый нами метод представляет собой прямое непосредственное титрование микроколичеств

селена(IV) тиомочевиной с достаточной для амперометрических методов правильностью и воспроизводимостью результатов.

ՍԵԼԵՆ(IV)-Ի ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹՈՎ

Շ. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է սելեն (IV)-ի փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի հետ: Հաստատվել է, որ ծծնբաթթվային և աղաթթվային միջավայրերում փոխազդեցությունը ընթանում է կոմպոնենտների 1:4 մոլային հարաբերությամբ: Սելեն(IV)-ի կոնցեն-տրացիայի և դիֆուզիոն հոսանքի միջև ուղղագծային կապը դիտվում է կոնցետրացիաների $4 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ Մ սահմաններում: Ուսումնասիրվել է ուղեկցող իոնների ազդեցությունը: Եղանակը կիրառվել է Հրազդան և Դնբեդ գետերի ջրերի մեջ սելենի որոշման համար:

AMPEROMETRIC TITRATION OF SELENIUM(IV)RY THIOUREA

Sh. S. ZAQARIYAN, H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and A. G. KHACHATRYAN

The interaction between selenium(IV) and thiourea has been studied using the method of amperometric titration. It has been estimated that in the presence of mineral acids (sulphuric and hydrochloric) selenium(IV) was reduced to selenium(II) with subsequent complex formation. The chemical interaction corresponds to the molar ratio of reacting components, which equals 1:1. Straight line dependence between the selenium(IV) concentration and the diffusion current observed in the selenium(IV) $4 \cdot 10^{-3} – 8 \cdot 10^{-5}$ mol/1 concentrations range at the acidity corresponding to (1-10 mol/1) hydrochloric and (1-12 mol/1) sulphuric acids. It has been proved that in both acidic media (hydrochloric and sulphuric) selenium (IV) does not develop electrochemical activity on the platinum electrodes. For this reason the amperometric titration has been carried out at +1,0 V potential using the thiourea oxidation current at the acidity corresponding to 8,0 mol/1 on sulphuric acid. The increasing of diffusion current observed at redundant thiourea content and the titration curve has _/ -like shape. The influence of series accompanying and interfering ions has been studied. Large amounts of Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} and Te(IV) does not interfere selenium(IV) titration in artificial mixtures. The experimental data obtained was subject to statistical mathematic treatment. A method of selenium(IV) amperometric titration has been elaborated and tested on Hrazdan and Debed river water samples using «addings» technique.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Сонгина О.А.,Захаров В.А.* Амперометрическое титрование. М, Химия, 1979, с.245.

[2] *Овсепян Е.Н., Тараян В.М., Шапошникова Г.Н.* // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №3, с.184.

[3] *Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Галфаян Н.Г.* // ЖНХ, 1967, т.10, №9, с.2411.

[4] *Кузьмина Н.Н., Сонгина О.А.* // ЖАХ, 1962, т.17, № 4, с.495.

[5] *Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд. АН СССР, 1962, с.142.*

[6] *Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М., Высшая школа, 1961,* с.13.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, 1 1−2, 2003** Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.294.314.07 + 547.791.(088.8)

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-2-КАРБОКСИМЕТИЛ-4-ПЕНТАНОЛИДОВ

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

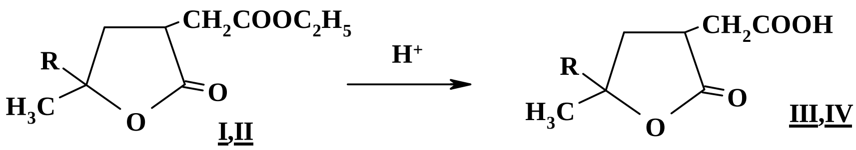
Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 2002

Разработан способ получения 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов кислотным гидролизом этиловых эфиров соответствующих карбоксилактонов. Изучено поведение тиосемикарбазидов вышеуказанных карбоксилактонов в условиях реакции Ганча. Показано, что при взаимодействии с бромацетофеноном с количественными выходами получаются гидробромиды 4-фенилтиазолилгидразидов 2-карбоксиметил-4-замещенных-4-пентанолидов, обработка которых водным аммиаком приводит к соответствущим свободным основаниям. Разработан способ получения лактонсодержащих ацилтиомочевин. С целью изучения взаимосвязи строения и биологической активности получены также некоторые новые представители амидов 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов.

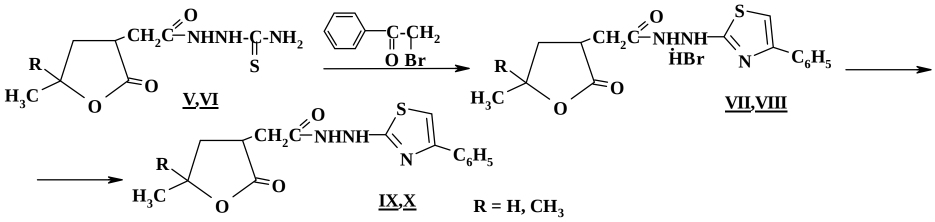
Табл. 4, библ. ссылок 6.

Ранее [1] нами был описан синтез 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов щелочным гидролизом соответствующих этиловых эфиров и было показано, что эти карбоксилактоны являются хорошей сырьевой базой для получения новых лактонсодержащих гетероциклических соединений. В продолжение исследований нами разработан новый способ получения вышеуказанных карбоксилактонов кислотным гидролизом 4-замещенных-2-этоксикарбонил-4-пентанолидов.



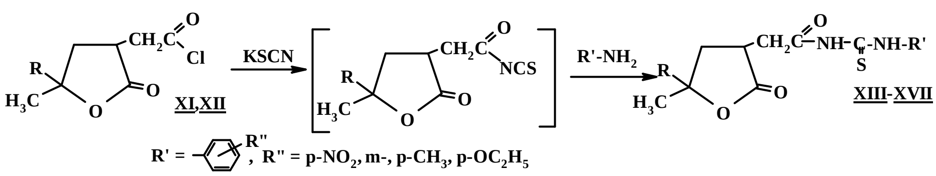
Показано, что реакцию целесообразно проводить кипячением с разбавленной (1:2) соляной кислотой в течение 10-12 *ч*. Выходы при этом составляют 85-90%.

С целью получения новых лактонсодержащих гетероциклических соединений нами изучено поведение тиосемикарбазидов 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов в реакции Ганча, в частности, с бромацетофеноном. Установлено, что в результате получаются гидробромиды 4-фенилтиазолилгидразидов 2-карбоксиметил-4-пентанолидов, обработка которых водным аммиаком приводит к соответствующим свободным основаниям.

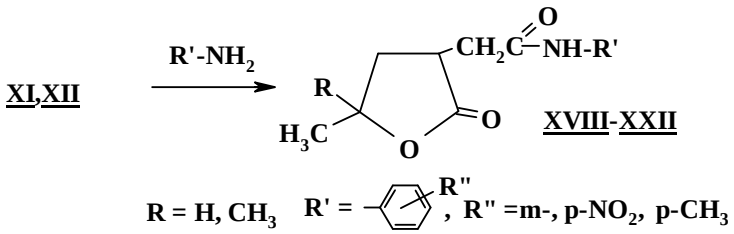


Показано, что наилучшие выходы (94-97%) получаются при кратковременном нагревании эквимолярных количеств реагентов в абсолютном ацетоне.

Известно, что замещенные тиомочевины обладают широким спектром биологического действия. Многие из них обладают гипотензивным[2], противотуберкулезным[3] эффектами, являются регуляторами роста растений [4]. Особый интерес представляют производные тиомочевины, которые в качестве заместителя содержат лактонное кольцо. Соединения этого ряда проявляют биологические свойства, ранее не наблюдавшиеся у производных тиомочевин. Исследования показали, что они проявляют противовоспалительную, противосудорожную активности, мышечно-расслабляющее действие [5], оказывают тормозящий эффект в отношении асцитной опухоли Эрлиха и меланомы B16[6]. С учетом вышеизложенного и с целью расширения арсенала лактонсодержащих тиомочевин нами синтезированы новые представители этого ряда реакцией хлорангидридов 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов с роданидом калия и последующим взаимодействием полученных ацилтиоцианатов с аминами различного строения. Реакция, проводимая в среде абсолютного ацетона, завершается в короткий срок и обеспечивает высокие выходы целевых продуктов.



Для получения сравнительных данных биологического действия синтезированы также некоторые амиды лактонокислот XVIII-XXII взаимодействием хлорангидридов XI, XII с аминами.



Индивидуальность всех полученных соединений доказана методом ТСХ.

Все синтезированные соединения охарактеризованы.

Экспериментальная часть

ИК спектры суспензий соединений III-XII в вазелиновом масле получали на приборе “UR-20” или “Nicolet FTIR NEXUX”, спектры ЯМР ^{1}H растворов веществ в ДМСО-d_6 – на приборе “Varian Model Mercuri-300”(300 *МГц*). ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”, элюент – этанол:бензол – 1:5. Температуры плавления кристаллических веществ определяли на микронагревательном столике марки “Boetius”.

Исходные 4-замещенные-2-этоксикарбонил-2-(2’-этоксикарбонил) метил-4-пентанолиды, хлорангидриды и тиосемикарбазиды 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов синтезировали по [1].

2-Карбоксиметил-4-пентанолид(III). Смесь 25,8 *г* (0,1 *моля*) 2-этоксикарбонилметил-4-пентанолида, 40 *мл* концентрированной соляной кислоты, 80 *мл* воды нагревают 12 *ч* при слабом кипении смеси. Под вакуумом водоструйного насоса отгоняют воду, остаток перегоняют. Выход 14,9 *г* (94%) Т. кип 144-145°C/1 *мм*, т.пл 68-69 ^{o}C [1].

2-Карбоксиметил-4,4-диметилбутанолид(IV) получен аналогично предыдущему из 40,8 *г* (0,15 *моля*) 4-метил-2-этоксикарбонилметил-4-пентанолида и 180 *мл* разбавленной (1:2)соляной кислоты. После частичной отгонки воды выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 25 *г*(97%). Т.пл. 147-149°C(вода). [1].

Гидробромид 4-фенилтиазолилгидразида 2-карбоксиметил-4-пентанолида(VII). Смесь 4,0 *г* (0,015 *моля*) тиосемикарбазида 2-карбоксиметил-4-пентанолида, 3 *г* (0,015 *моля*) бромацетофенона и 20 *мл* абс. ацетона перемешивают 0,5 *ч* при комнатной температуре и 0,5 *ч* при слабом кипении ацетона. Охлаждают, разбавляют 40 *мл* диэтилового эфира, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Выход 5,9 *г* (95%), т.пл. 195-197°C. Найдено,%: C 46,80; H 4,45; N 10,00; S 7,90; Br 19,65. $C_{16}H_{18}N_3O_3SBr$. Вычислено,%: C 46,60; H 4,37; N 10,19; S 7,77; Br 19,42.

Гидробромид 4-фенилтиазолилгидразида 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида(VIII) получен аналогично из тиосемикарбазида 2-карбоксиметил-4,4-

диметилбутанолида, 4 *г* (0,02 *моля*) бромацетофенона и 30 *мл* абс. ацетона.Выход 8,3 *г* (97%,) т. пл. 210-211°С. Найдено,%: С 48,00; Н 4,75; N 10,00; S 7,40; Br 18,95. $C_{17}H_{20}N_3O_3SBr$. Вычислено,%: С 47,89; Н 4,69; N 9,86; S 7,51; Br 18,78.

4-Фенилтиазолилгидразид 2-карбоксиметил-4-пентанолида(IX). К 4,1 *г* (0,01 *моля*) гидробромида 4-фенилтиазолилгидразида 2-карбоксиметил-4-пентанолида добавляют воду и подщелачивают водным раствором аммиака до pH 9-10. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 3,1 *г* (94%), т.пл. 166-167°С (водный спирт,1:1). Rf 0,52. Найдено, %: С 58,15; Н5,00; N12,80; S 9,75. $C_{16}H_{17}N_3O_3S$. Вычислено,%: С 58,00; Н 5,14; N 12,69; S 9,67. ПМР спектр, δ, м.д. j, *Гц*: 1.40 д (CH_3, 6.3); 1.65 тд (1Н, CH_2, 12.3 и 10.2); 2,34 дд (1Н, 15.3 и 9.0); 2.57 ддд (1Н, 12.6, 9.0 и 5.4); 2.70 дд (15.3 и 4.2); 4.51 дкв (OCH_3, 10.2 и 6.0); 6.93 с (SCH=); 7.22 т (р-C_6H_4, 7.5); 7.32 т (m-C_6H_4, 7.5); 7.79 д (о-C_6H_4,7.5); 9.28 и 10.14 с (NH).

4-Фенилтиазолилгидразид 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида(X) получен аналогично из 6,4 *г* (0,015 *моля*) гидробромида 4-фенилтиазолилгидразида 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида. Выход 5 *г* (97%), т.пл. 179-181°С (водный спирт, 1:1). Rf 0,51. Найдено, %: С 59,25; Н 5,40; N 12,40; S 9,35. $C_{17}H_{19}N_3O_3S$. Вычислено,%: С 59,13; Н 5,51; N 12,17; S 9,28. ИК спектр IX, X, ν, *см*$^{-1}$: 1760 (С=О лактон); 1690 (С=О амид); 1140,1180 (С-О-С); 1590(С=N); 1600 (ар.); 3050 (=СН ар.); 3250 (NH).

1-Замещенные-3-/4'-замещенные-4'-пентанолидил-2')метилкарбонил/-тиомочевины XIII-XVII. К 4,9 *г* (0,06 *моля*) роданида натрия в 20 *мл* абс. ацетона добавляют 0,03 *моля* хлорангидрида соответствующего карбоксилактона в 20 *мл* абс. ацетона и перемешивают 0,5 *ч* при комнатной температуре. Добавляют 0,03 *моля* соответствующего амина, перемешивают 0,5 *ч* при 20-25°С и 1 *ч* при 55-60°С. Отгоняют ацетон, охлаждают и добавляют воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из водного спирта (1:2) (табл. 1). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1750 (С=О лактон); 1680, 1690 (С=О амид); 1140,1180 (С-О-С); 1580(С=N); 1600 (ар.); 3050 (=СН ар.); 3200, 3270 (NH). Данные ПМР спектров приведены в табл. 3.

Амиды 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов XVIII-XXII. К 0,08 *моля* амина в 60 *мл* абс. ацетона при перемешивании прикапывают 0,04 *моля* соответствующего хлорангидрида карбоксилактона в 40 *мл* абс. ацетона. Перемешивание продолжают 2 *ч* при 20-25°С и 1 *ч* при кипении ацетона. После отгонки ацетона остаток охлаж дают и добавляют воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают подкисленной (HCl) водой, затем водой и сушат. Перекристаллизовывают из водного спирта (табл. 2). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1760 (С=О лактон); 1690 (С=О амид); 1140, 1180(С-О-С); 1590(С=N); 1600 (ар.); 3050 (=СН ар.); 3250 (NH). Данные ПМР спектров приведены в табл. 4.

Таблица 1

1-Замещенные-3-(4'-замещенные-4'-пентанолидил-2'-метилкарбонил) тиомочевины

Соединение	R	R'	Тпл., °С	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				R_f
					C	H	N	S		C	H	N	S	
XIII	H	n–NO_2–C_6H_4	184–186	81	49,70	4,45	12,60	9,65	$C_{14}H_{15}N_3O_5S$	49,45	4,45	12,46	9,50	0,54
XIV	H	n–$CH_3C_6H_4$	185–186	94	58,65	5,95	9,25	10,55	$C_{15}H_{18}N_2O_3S$	58,82	5,88	9,15	10,46	0,57
XV	CH_3	n–C_2H_5O–C_6H_4	149–150	93	58,40	6,35	8,15	9,30	$C_{17}H_{22}N_2O_4S$	58,29	6,29	8,00	9,14	0,55
XVI	CH_3	O–$NO_2C_6H_4$	191–193	83	51,55	4,60	11,80	9,00	$C_{15}H_{17}N_3O_5S$	51,28	4,84	11,96	9,12	0,54
XVII	CH_3	м–$CH_3C_6H_4$	169–171	78	60,20	6,15	8,90	10,15	$C_{16}H_{20}N_2O_3S$	60,00	6,25	8,75	10,00	0,51

Таблица 2

Амиды 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов

Соединение	R	R'	Тпл., °С	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R_f
					C	H	N		C	H	N	
XVIII	H	O–$NO_2C_6H_4$	216–217	96	56,3	4,85	10,2	$C_{13}H_{14}N_2O_5$	56,12	5,04	10,07	0,51
XIX	H	O–$CH_3C_6H_4$	135–137	87	68,3	6,7	5,75	$C_{14}H_{17}NO_3$	68,02	6,88	5,57	0,50
XX	CH_3	O–$CH_3C_6H_4$	126–127	94	69,15	7,05	5,50	$C_{15}H_{19}NO_3$	69,00	7,28	5,36	0,55
XXI	CH_3	м–$NO_2C_6H_4$	178–178	93	57,65	5,65	9,75	$C_{14}H_{16}N_2O_5$	57,53	5,48	9,59	0,53
XXII	CH_3	O–$NO_2C_6H_4$	180–181	92	57,7	5,3	9,7	$C_{14}H_{16}N_2O_5$	57,53	5,48	9,59	0,50

Таблица 3

Параметры спектров ЯМР ^{1}H 1-замещенных-3-(4-замещенных-4-пентанолидил-2-метилкарбонил) тиомочевин

Соединение	δ (м.д.), КССВ J, *Гц*
XIII	1.42 д (CH_3, 6.1); 4.54 дкв (CHO, 10.4); 1.66 тд и 2.56 ддд (CH_2; 12.2,8.5,5.5); 3.13 м (CH); 2.72 дд и 2.98 дд (CH_2; 16.9,8.3,4.5); 11.73 с (NH), 12.88 с (NH)
XIV	1.42 с (CH_3, 6.1); 4.53 дкв (CHO, 10.4); 1.65 тд и 2.55 дтд (CH_2; 12.1,8.6,5.5); 3.05 м (CH); 2.68 дд и 2.95 дд (CH_2;16.7,8.5, 4.4); 2.36 с (CH_3), 11.41 шир (NH), 12.41 с (NH)
XV	1.40 с и 1.48 с ($2CH_3$); 1.90 т и 2.33 дд (CH_2; 11.9,11.5); 3.17 дтд (CH; 8.5,4.3); 2.68 дд и 2.94 дд (CH_2; 17.0,8.5); 1.40 т (CH_3, 7.0), 4.03 к (CH_2), 6.84 д и 7.49 д (4H, C_6H_4, 9.0), 11.38 и 12.30 с (NH)
XVI	1.41 с и 1.48 с ($2CH_3$); 1.90 с и 2.33 дд (CH_2; 12,12.1); 3.19 дтд (CH; 9.0,4.4); 2.72 дд и 2.98 дд (CH_2; 17.0,8.2); 8.05 д и 8.22 д (4H, C_6H_4, 9.1), 11.73 с (NH), 12.89 с (NH)

Таблица 4

Параметры спектров ЯМР ^{1}H амидов 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов

Соединение	δ (м.д.), КССВ J, *Гц*
XVIII	1.42 д (CH_3, 6.1); 4.54 дкв (CHO, 10.4); 1.65 тд и 2.61 ддд (CH_2, 12.2,8.6,5.5); 3.08 м (CH); 2.53 дд и 2.92 дд (CH_2, 16.1,8.9,4.1); 7.8 д и 8.12 т (4H, 9.2, C_6H_4); 10.43 с (NH)
XIX	1.42 д (CH_3, 6.2); 4.52 дкв (CHO, 10.4), 1.64 тд и 2.59 ддд (CH_2, 12.3,8.6,5.4); 3.04 м (CH); 2.42 дд и 2.93 дд (CH_2, 15.7,9.1, 4.0); 2.29 с (CH_3); 7.01 д и 7.43 д (4H, 8.4, C_6H_4); 9.65 с (NH)
XX	1.41 с и 1.47 с ($2CH_3$); 1.89 т и 2.36 дд (CH_2, 12.6,11.4); 3.16 дтд (CH, 9.0,4.0); 2.44 дд и 2.83 дд (CH_2, 15.9,9.0); 2.29 с (CH_3); 7.01 д и 7.42 д (4H, C_6H_4, 8.4); 9.65 с (NH)
XXI	1.41 с и 1.48 ($2CH_3$); 1.90 т и 2.38 дд (CH_2, 12.0.11.5); 3.19 дтд (CH, 9.0,4.0); 2.53 дд и 2.88 дд (CH_2, 16.0,9.0); 7.47 т (1H, 8.1); 7.83 дд (1H, 8.1,2.4); 7.98 дд (1H, 8.1,2.1); 8.53 т (1H, 2.1); 10.32 с (NH);
XXII	1.41 с и 1.48 с ($2CH_3$); 1.90 т и 2.38 дд (CH_2, 12.3,12.0); 3.19 дтд (CH, 9.0,4.0); 2.55 дд и 2.92 дд (CH_2, 16.2,9.0); 7.81 д и 8.12 d (4H, C_6H_4, 9.3); 10.44 с (NH)

4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-2-ԿԱՐԲՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4-ՊԵՆՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

Մշակվել է 4-տեղակալված-2-կարբօքսիմեթիլ-4-պենտանոլիդների ստացման եղանակ համապատասխան կարբօքսիլակտոնների էթիլ էսթերների թթվային հիդրոլիզով: Ուսումնասիրված է նշված կարբօքսիլակտոնների թիոսեմիկարբազիդների վարքը Հանչի ռեակցիայի պայմաններում և ցույց է տրված, որ բրոմացետոֆենոնի հետ փոխազդելիս քանակական ելքերով ստացվում են 4-տեղակալված-2-կարբօքսիմեթիլ-4-պենտանոլիդների 4-ֆենիլթիազոլիլհիդրազիդների հիդրոբրոմիդներ, իսկ վերջիններիս մշակումը ամոնիումի հիդրօքսիդի լուծույթով բերում է համապատասխան ազատ հիմքերի: Մշակվել է լակտոն պարունակող ացիլթիոմիզանյութերի ստացման եղանակ: Կառուցվածքի և կենսաբանական ակտիվության միջև կապի ուսումնասիրման նպատակով ստացված են 4-տեղակալված-2-կարբօքսիմեթիլ-4-պենտանոլիդների ամիդներ:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 4-SUBSTITUTED-2-CARBOXYMETHYL-4-PENTANOLIDS

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

A method for obtaning of 4-substituted-2-carboxymethyl-4-pentanolids has been developed by acid hydrolysis of ethyl esters of apporopriate carboxylactones. Behavior of thiosemicarbazides of above-mentioned carboxylactones in conditions of Hantzschs reaction has been studied. It has been shown, that during the interaction with bromacetophenon hidrobromides of 4-phenylthiazolylhydrazides of 4-substituted-2-carboxymethyl-4-pentanolids are obtained with quantitative yields , treatment of which by ammonium hydroxide solution leads to the corresponding free bases. A way for obtaining of lactone-containing acylthioureas has been worked out. Aiming to study mutual links between structure and biological activity amides of 4-substituted-2-carboxymethyl-4-pentanolids have been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2002, т. 38, вып. 3, с. 411.
[2] Patent 660468 (Belg.). Hipotensive dimethyl thioureas. / *Berger A., Borgaes E.E.* – C.A., 1966, v. 64, 1906a.
[3] Patent 428747 (Swiss.). Substituted carbanilides and thiocabbanilides. /*Rudolf Hirt, Rudolf Fischer* - C.A., 1968, v. 68, 87296b.
[4] Patent 2843722 (Ger.Offen). N-(2-Chloro-4-pyridyl)ureas useful in plant growth regulating compositions. / *Okamoto Toshihito, Isagoi Yo, Shudo Koichi, Takahashi Soshiro* - C.A., 1979, v. 91, 39340q.
[5] *Кочикян Т.В.* Автореф. дисс. “Новые синтезы на базе 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов” канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1985.
[6] *Арутюнян В.С., Кочикян 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 **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОЛОВ К ХИРАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСАМ ДЕГИДРОАМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ. АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ *2L,3L-allo*-β-МЕТИЛ- *S*-5-(3'-ГИДРОКСИПРОПИЛ)-4-АЛЛИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ-ЦИСТЕИНА

А. С. САГИЯН, Л. Л. МАНАСЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЯН, С. А. ДАДАЯН, Н. Р. МАРТИРОСЯН, С. М. ВАРДАПЕТЯН, Т. В. КОЧИКЯН, В. С. АРУТЮНЯН, А. А. АВЕТИСЯН и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 2002

Исследована реакция асимметрического присоединения 3-(3'-гидроксипропил)-4-аллил- и 3-(3'-гидроксипропил)-4-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазолов к двойной C=C связи E- и Z-дегидроаминомасляной кислоты в хиральном Ni(II) комплексе оснований Шиффа с хиральным карбонильным соединением (S)-2-N-(N'-бензилпролил)-аминобензофеноном. Стереоселективность нуклеофильного присоединения превышает 96%. На основе полученных результатов разработан высокоселективный метод асимметрического синтеза (2R,3S)- или 2L,3L-allo-β-метил-S-5-(3'-гидроксипропил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина, обеспечивающий высокую оптическую чистоту целевой гетероциклической α-аминокислоты небелкового происхождения.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 10.

Энантиомерно чистые *S*-замещенные производные цистеина являются важными компонентами многих физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов (1-3). Они успешно применяются также в микробиологии для селекции высокоактивных штамм-продуцентов белковых аминокислот в качестве их аналогов. В этом отношении особый интерес представляют гетероциклически замещенные производные цистеина (4,5).

Ранее нами были исследованы реакции асимметрического присоединения алифатических и ароматических тиолов к хиральным комплексам дегидроаминокислот (дегидроаланина и дегидроаминомасляной кислоты) и

разработаны методы асимметрического биомиметического синтеза *S*-замещенных производных цистеина (6-8). В случае присоединения тиолов к хиральному Ni(II) комплексу основания Шиффа дегидроаминомасляной кислоты с хиральным реагентом (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном была показана возможность высокоселективного асимметрического синтеза β-метил-*S*-арилзамещенных производных цистеинов *2L,3L-allo*-абсолютной конфигурации. Недавно сообщалось об асимметрическом присоединении гетероциклических тиолов 1,2,4-триазольного ряда, содержащих различные заместители в положенях 3 и 4, к двойной C=C связи дегидроаланина в хиральном Ni(II) комплексе оснований Шиффа с (S)-2-N-(N'-бензилпролил)амино-бензофеноном, приводящих к образованию соответствующих S-гетероциклически замещенных цистеинов (R)- или L-абсолютной конфигурации.

В настоящей работе сообщается об асимметрическом присоединении 3-(3'-гидроксипропил)-4-аллил- и 3-(3'-гидроксипропил)-4-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазолов к электрофильной двойной C=C связи E- и Z-дегидроаминомасляной кислоты в хиральном Ni(II) комплексе оснований Шиффа с хиральным реагентом (S)-2-N-(N(-бензилпролил)аминобензофеноном ([(S) — BPB — (Z) — Δ — ABA]Ni(II) и [(S) — BPB — (E) — Δ — ABA]Ni(II)) .

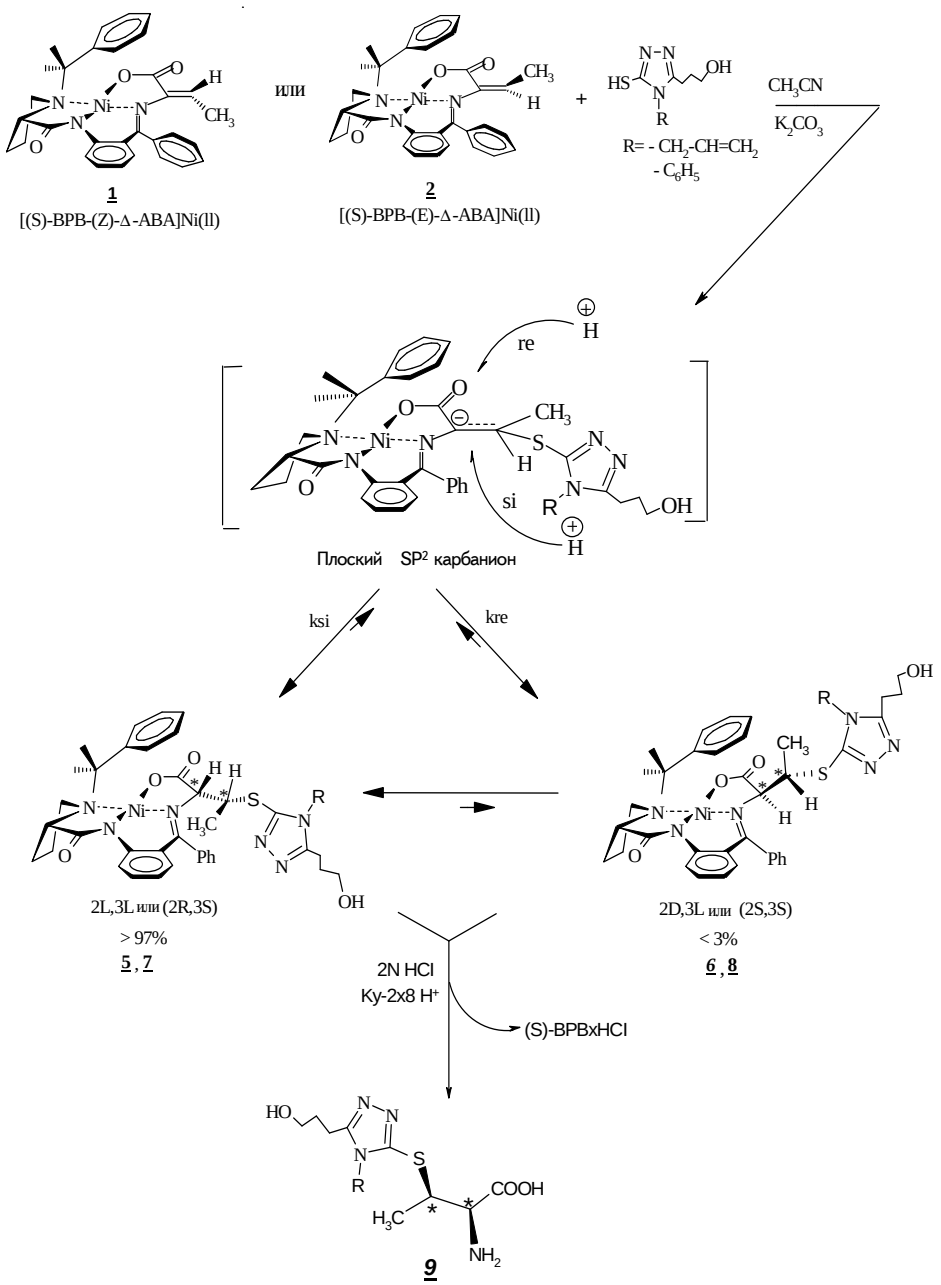
Хиральные плоско-квадратные комплексы [(S) — BPB — (Z) — Δ — ABA]Ni(II) (**1**)и [(S) — BPB — (E) — Δ — ABA]Ni(II) (**2**) были синтезированы согласно (9).

Асимметрическое нуклеофильное присоединение тиолов (**3**) и (**4**) к двойной C=C связи фрагмента дегидроаминомасляной кислоты хиральных комплексов **1** и **2** протекает в среде ацетонитрила в присутствии безводного поташа при 50-60°C (схема). За ходом реакции нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO_2 в системе растворителей $CHCl_3$:CH_3COCH_3 (3:1) по исчезновению следов исходных комплексов E- и Z-дегидроаминомасляной кислоты (**1**, **2**).

Присоединение гетероциклических тиолов **3** и **4** к комплексам **1** и **2** происходит в условиях основного катализа. На начальных участках реакции присоединения (~10 *мин*) стереоселективность контролируется кинетическими факторами; кинетическое соотношение диастереомерных комплексов составляет примерно (%) 95/5 в пользу диастереомера с меньшим значением R_f на SiO_2. По ходу установления термодинамического равновесия избыток этого диастереомера достигает 97-98%.

С целью установления структуры и абсолютной конфигурации основного диастереомера продукта присоедине ния небольшая часть реакционной смеси была хроматографирована на SiO_2 в системе растворителей $CHCl_3$:CH_3COCH_3 (3:1).

Схема 1



Основной диастереомерный комплекс был охарактеризован спектральными методами анализа. Для определения абсолютной конфигурации синтезированного основного диастереомерного комплекса были получены кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) и сравнены с кривыми ДОВ ранее синтезированных аналогично построенных комплексов (2R,3S)- или 2L,3L-allo-S-бензил-β— метилцистеина и (2S,3S)- или 2D,3L-allo-S-бензил-β-метилцистеина (9((рис. 1).

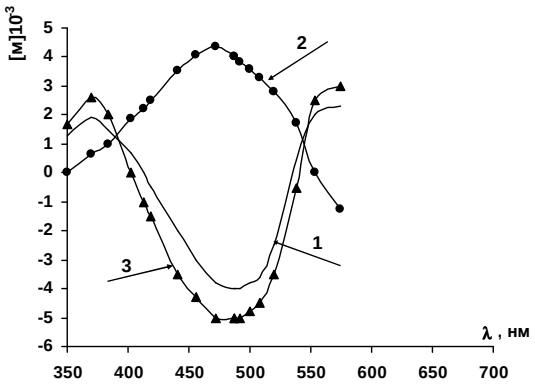
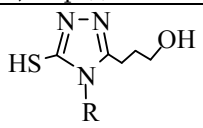


Рис. 1 Кривые ДОВ комплексов в CH_3OH (25˚C): 1 – (2R,3S)- или 2L, 3L-allo-S-бензил-β-метилцистеина; 2 – (2S,3S)- или 2D,3L-allo-S-бензил-β-метилцистеина; 3 – диастереомерный комплекс **5.**

Таблица

Результаты асимметрического присоединения гетероциклических тиолов 2 и 3 к двойной C=C связи комплексов E- и Z-дегидроаминомасляной кислоты (1, 2) в среде CH_3CN/K_2CO_3 при 50°C.

	Исходные комплексы дегидроаминомасляной кислоты	Продол-житель-ность, *дни*	Химический выход, %*
R= -C_6H_5	[(S)-BPB-(Z)-Δ-ABA]Ni(II) (1)		~20
—‖—	[(S)-BPB-(E)-Δ-ABA]Ni(II) (2)	40	~80
R=-CH_2-CH=CH_2	[(S)-BPB-(Z)-Δ-ABA]Ni(II) (1)	1	~10
—‖—	—‖—	3	~20
—‖—	—‖—	5	~25
—‖—	—‖—	10	~40
R=-CH_2-CH=CH_2	[(S)-BPB-(E)-Δ-ABA]Ni(II) (2)	1	~20
—‖—	—‖—	3	~70
—‖—	—‖—	5	~90
—‖—	—‖—	10	≥≥98

П римечание: * – химический выход на стадии нуклеофильного присоединения определен на основе данных ТСХ.

Кинетические исследования показали, что присоединение 5— меркапто-1,2,4-триазола, содержащего аллильный заместитель в положении 4 триазольного ряда происходит примерно в 8 раз быстрее, чем такого же меркаптотриазола, содержащего фенильную группу в том же положении. Одновременно была исследована реакционная способность комплексов E- и Z-дегидроаминомасляной кислоты (**1**, **2**) в реакциях нуклеофильного присоединения с использованием в качестве нуклеофила 3-(3'-гидроксипропил)-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазола (**3**) (табл.). Из полученных данных следует, что скорость нуклеофильного присоединения в случае использования в качестве дегидроаминокислотного синтона хирального комплекса E-дегидроаминомасляной кислоты (**2**) примерно в 5 раз больше, чем

при использовании комплекса Z-дегидроаминомасляной кислоты (**1**). Это обусловлено стерическими факторами, как было показано ранее [6-8], в подобных системах присоединения нуклеофилов предпочтительно происходит со ***si*** стороны плоскости основания Шиффа, т. к. ***re*** сторона экранирована фенильной группой N-бензилпролинового остатка хирального реагента (S)-BPB. В случае присоединения тиолов к комплексу Z-дегидроаминомасляной кислоты ***si*** сторона плоскости основания Шиффа дополнительно экранирована метильной группой дегидроаминомасляного фрагмента; такое экранирование отсутствует в случае присоединения тиолов к комплексу E-дегидроаминомасляной кислоты (рис 2).

После установления реакционной способности комплексов E- и Z-дегидроаминомасляной кислоты провели препаративный опыт по присоединению 3-(3'-гидроксипропил)-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазола к смеси комплексов E- и Z- дегидроаминомасляной кислоты. После установления термодинамического равновесия реакционная смесь была разложена непосредственной обработкой 2N HCl при температуре 45-50^{0}C. Целевая аминокислота (2R,3S)- или 2L,3L – allo – β-метил-S-5-(3'-гидроксипропил(-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (**9**) была деминерализована с помощью катионита Ку – 2×8 в H^+ форме и перекристаллизована из 70% этанола.

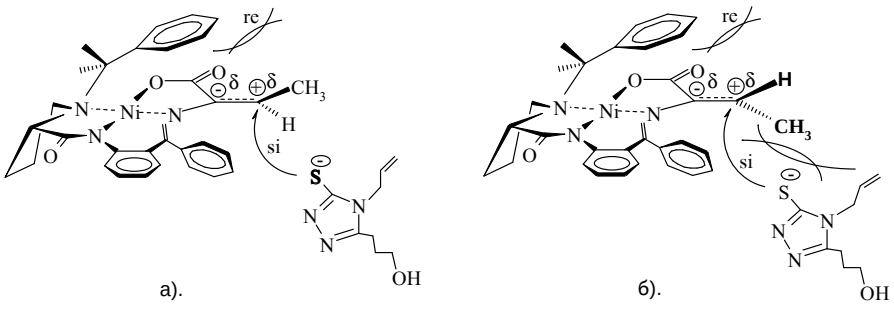


Рис. 2. Дополнительное пространственное затруднение при присоединении нуклеофила **3** к комплексу Z-дегидроаминомасляной кислоты (б) (такие экранирования отсутствуют в случае комплека E-дегидроаминомасляной кислоты (а)).

При этом исходный хиральный реагент (S)-BPB регенерируется с химическим выходом ~96% и без потери оптической чистоты. Структура и абсолютная конфигурация полученной гетероциклической α-аминокислоты небелкового происхождения установлены спектральными методами анализа.

Экспериментальная часть

В работе использовалась аминокислота “Reanal” (Будапешт), силикагель L-40/100μ ”Chemapol Praha” (Прага), ионообменная смола Ку−2х8, K_2CO_3, $CHCl_3$, $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH, $(CH_3)_2CO$, C_2H_5OH, CH_3CN «Реахим». CH_3CN 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 $[\alpha]_D^{20}$ измеряли на поляриметре ”Perkin Elmer-341”. Соотношение диастереомеров после их разделения на SiO_2 определяли на спектрофотометре ”Specord M-40” при длине волны 360-400 *нм*. Исходные дегидроаминокислотные комплексы [(S)−BPB−(Z)−Δ−ABA]Ni(II) (**1**) [(S)−BPB−(E)−Δ−ABA]Ni(II) (**2**) были синтезированы согласно (9), а нуклеофильные реагенты **3** и **4** – на кафедре органической химии ЕГУ.

Общая методика асимметрического синтеза 9. 4,71 *г* (0,0089 *моля*) смеси комплекса **1** и **2**, 2,76 *г* (0,02 *моля*) K_2CO_3 и 2,7 *г* (0,014 *моля*) тиола **3** растворяли в 15 *мл* CH_3CN и перемешивали при 50-60°С. За ходом нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на пластинке SiO_2 в системе растворителей хлороформ:ацетон (3:1) по исчезновению следов исходных комплексов **1** и **2**. По завершении реакции (~ через 5 *дней*) реакционную смесь фильтровали, осадок промывали хлороформом, хлороформный раствор упаривали досуха под вакуумом. Небольшую часть сухого остатка (~1 *г*) растворяли в минимальном количестве смеси хлороформ:ацетон (3:1) и хроматографировали на колонке с SiO_2 (30(3*см*), используя в качестве элюента смесь растворителей хлороформ:ацетон (3:1).

Целевую аминокислоту **9** выделяли из реакционной смеси следующим образом: сухой остаток смеси продуктов присоединения (6 *г*) растворяли в 35 *мл* метанола и медленно добавляли к 35 *мл* нагретого до 50°С раствора 2 (HCl. После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 25 *мл* воды и фильтровали исходный хиральный реагент (S)-BPB. Для полного отделения (S)-BPB водный фильтрат экстрагировали с $CHCl_3$ (2(20 *мл*). Из водного слоя выделяли целевую аминокислоту с помощью катионита Ку-2х8 в H^+ форме, используя в качестве элюента 8% водный раствор NH_4OH. Элюент концентрировали под вакуумом и аминокислоту кристаллизовали из водно-спиртового раствора (1:1). Получено 1,5*г* (0,005 *моля*) оптически чистой целевой аминокислоты (2R,3S)- или 2L,3L−allo−β-метил-*S*-5-(3’-гидроксипропил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (**9**), что соответствует 56 % выходу.

2L,3L-allo-β- метил-S-5-(3’-гидроксипропил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (9). $T_{пл.}$ 141-142(С. Найдено, %: С 47,81; Н 7,27; N 20,4. $C_{11}H_{18}N_4O_2S$. Вычислено, %: С 48; Н 6,67; N 18,67. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, (,м.д.): 1,33 д (β-CH_3, J=7,2 *Гц*, 3Н); 1,81кв (HO-CH_2-CH_2-, J=7 *Гц*,2Н); 2,66 дд (HO-CH_2-CH_2-, J_1=8,4 *Гц*, J_2=6,6 *Гц*); 3,47 т (HO-CH_2-, J=6,0 *Гц*, 2Н); 3,70 д (β-Н, J=3,9 *Гц*, 1Н); 4,66

д (N-CH_2-CH=CH_2, J=5,1 *Гц*, 2H); 5,09 д(N-CH_2-CH=CH_a, J=17,1 *Гц*, 1H); 5,21 д (N-CH_2-CH=$CH_в$, J=10,5 *Гц*, 1H); 5,4 кв (β-H, 1H); 5,88ддт (N-CH_2-CH=CH_2, J_1=17,1, J_2=10,5, J_3=5,1 *Гц*). Удельное вращение: $[\alpha]_D^{20} = -30^o$ (c = 0,1; 6N HCl).

ԴԵՀԻԴՐՈԱՄԻՆԱԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻՆ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ԹԻՈԼՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ: *2L,3L-allo* - β-ՄԵԹԻԼ-*Տ*-5-(3'-ՀԻԴՐՕՔՍԻՊՐՈՊԻԼ(-4-ԱԼԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-3-ԻԼ-ՑԻՍՏԵԻՆԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱՂՑԱՆ, Լ. Լ. ՄԱՆԱՍՑԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈԼՉԱՆՑԱՆ, Ս. Ա. ԴԱԴԱՑԱՆ, Ն. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՑԱՆ, Ս. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՑԱՆ, Տ. Վ. ՂՈՉԻԿՑԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՑԱՆ , Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՑԱՆ և Յու. Ն. ԲԵԼՈԿՈՆ

Հետազոտվել է Ni(ll) իոնի հետ E- և Z-դեհիդրոամինոկարագաթթվի և (S)-2N-(N`-բենզիլպրոլիլ)ամինոբենզոֆենոն քիրալային ռեագենտի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսների դեհիդրոամինաթթվային մնացորդի էլեկտրոֆիլ կրկնակի C=C կապին 3-(3'-հիդրօքսիպրոպիլ)-4-ալիլ- և 3-(3'-հիդրօքսիպրոպիլ)-4-ֆենիլ-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլների հետերոցիկլիկ թիոլների ասիմետրիկ միացման ռեակցիաները: Ստացված արդյունքների հիման վրա մշակված է *(2R,3S)*- կամ *2L,3L-allo*-(-մեթիլ–*Տ*-5-(3'-հիդրօքսիպրոպիլ(-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեինի բարձր սելեկտիվ ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդը (e.e.>96%): Արդյունքում բարձր օպտիկական մաքրությամբ և քիմիական ելքով սինթեզվել է *2L,3L-allo*-β-մեթիլ-*Տ*-5-(3'-հիդրօքսիպրոպիլ)-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեին ոչ սպիտակուցային ամինաթթու:

INVESTIGATION OF ASYMMETRIC ADDITION OF HETEROCYCLE THIOLS TO CHIRAL COMPLEXES OF DEHYDROAMINOBUTANOIC ACID. ASYMMETRIC SYNTHESIS OF *2L,3L-allo*-β-METHYL-*S*-5-(3'-HYDROXYPROPYL)-4-ALLYL-1,2,4-TRIAZOL-3-YL-CYSTEINE

A. S. SAGHIAYAN, L. L. MANASYAN, A. V. GEOLCHANYAN, S. A. DADAYAN, N. R. MARTIROSYAN, S. M. VARDAPETYAN, T. V. GHOCHIKYAN, V. S. HARUTYUNYAN, A. A. AVETISYAN and Yu. N. BELOKON'

Reactions of asymmetric addition of 3-(3'-hydroxypropyl)-4-allyl-5-mercapto-1,2,4-triazol (**2**) and 3-(3'-hydroxypropyl)-4-phenyl-5-mercapto-1,2,4-triazol (**3**) to the electrophil C=C bond of E- and Z-dehydroaminobutanoic acid in Ni(II) complex of Shiff's bases with a chiral reagent (S)-2-N-(N′-benzylprolyl)aminobenzophenone have been investigated. It was shown that the addition rate of 5-mercapto-1,2,4-triazol containing allyl substitute in 4 triazol position is approximately 8 times higher than the addition rate of the similar triazol containing phenyl substitute in the same position. Also it was revealed that thiols addition to the E-dehydroaminobutanoic acid is 5 times higher in case of addition to the Z-dehydroaminobutanoic acid complex. As a result high stereoselectivity method of asymmetric synthesis of *(2R,3S)*- or *2L,3L-allo*-β-methyl-*S*-5-(3'-hydroxypropyl)-4-allyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine (e.e.>96%), which provides high optical purity of the final amino acid, has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Schmidt U., Oler E.* // Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 1976, v.15, №1, p.42.

[2] *Bovarnik M.R.* // J. Biol. Chem., 1943, v.148, p.151.

[3] *Сафонова Э.Н., Беликов В.М.* // Успехи химии ,1974, т. 43. №9, с.1575.

[4] *Sano K., Sii O.I.* // J.Chem.Appl. Microbiol., 1971, v.16, p.94.

[5] *Ikeeda S., Fujita I., Hirose J.* // Agr. Biol. Chem., 1976, v.40, p.517.

[6] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Вардапетян С.В., Аветисян А.А., Тараров В.И., Кузьмина Н.А., Белоконь Ю.Н., Норт М.* // Хим.ж.Армении, 2000, т.53, №3-4, с.37.

[7] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Джамгарян С.М., Вардапетян С.М., Тараров В.И., Кузьмина А.Н., Иконников Н.С., Белоконь 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] *Belokon' Yu.N., Bulychev A.G., Vitt S.V., Struchkov Yu.T., Batsanov A.S., Timofeeva T.V., Tsyryapkin V.A., Ryzhov M.G., Lysova L.A., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.*// J. Am. Chem. Soc., 1985, v.107., p.4252.

[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 **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

У ДК 547.466+547.572.1

СИНТЕЗ N-/β-(п-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛ) ЭТИЛ/ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ α-АМИНОКИСЛОТ

А. Г. АГАБАБЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН и Л. М. МКРТЧЯН

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

Поступило 5 XII 2001

Синтезированы арилалифатические β-аминокетоны, содержащие аминокислотные фрагменты – N-/ β -(п-замещенные бензоил)этил/производные валина, лейцина, серина, треонина, гистидина, триптофана. Синтез осуществлен алкилированием свободных аминокислот гидрохлоридами замещенных β -диалкиламинопропиофенонов.

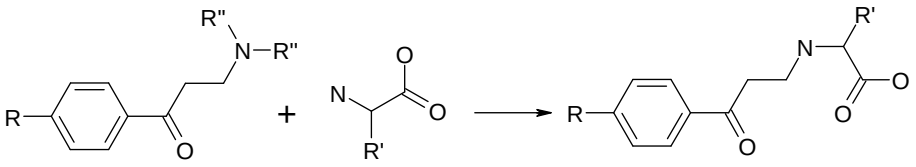
Табл. 3, библ. ссылок 5.

Аминокислоты, являясь основным строительным блоком для человеческого организма и обладая разнообразными биологическими свойствами, служат основой для создания новых биологически активных соединений [1]. С другой стороны, арилалифатические аминокетоны известны широким спектром биологического действия [2].

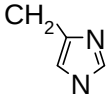
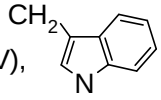
Ранее нами были синтезированы α-аминоацетофеноны, β -аминопропиофеноны и γ-аминобутирофеноны – производные некоторых α-аминокислот и их этиловых эфиров; многие из них проявили выраженную фармакологическую активность [3,4].На небольшом числе примеров (R=H,Cl) нами было показано, что оптимальным путем получения β -аминокетонов с аминокислотным фрагментом является переаминирование [3]; по сравнению с аминометилированием замещенных ацетофенонов этот способ обеспечивает более высокие выходы. В продолжение работ в этом направлении нами получен ряд п-замещенных β -аминопропиофенонов, содержащих аминокислотные остатки в качестве аминных фрагментов I-VIa-з.

Синтез N-/ β -*п*-замещенныхбензоил)этил/производных алифатических (DL-валина, DL-лейцина, DL-серина, DL-треонина, DL-метионина) (I-IV) и гетероциклических (L-гистидина, L-триптофана) (V,VI) аминокислот осуществлен взаимодействием

соответствующей аминокислоты с гидрохлоридом *п*-замещенного β-диалкиламинопропиофенона VII.



VII I-VI

R = H(а), Br(б), F(в), CH_3O(г), C_2H_5O(д), C_3H_7O(е), i- C_3H_7O(ж), i-$C_5H_{11}O$(з); R′ = $CH(CH_3)_2$(I), $CH_2CH(CH_3)_2$(II), CH_2OH(III), $CH(CH_3)OH$(IV),  (V),  (VI); R′′ = CH_3, C_2H_5.

Реакция протекает при кипячении реагентов в воде. Строение соединений I – VI а-з подтверждено методами ИК спектроскопии, ЯМР ^1H спектрометрии, чистота – методом ТСХ и элементным анализом.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре “Specord 75-IR”. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе “Mercury-300 Varian”. Тонкослойная хроматография осуществлена на пластинках “Silufol UV-254” в системе *н*-бутанол-этанол-уксусная кислота-вода, 8:2:1:3; обнаружение пятен – 0,5% спиртовым раствором нингидрина. Температуры плавления определены на приборе “Boetius”.

N-/β-(*п*-Замещенные бензоил)этил/валины (I), лейцины (II), серины (III), треонины (IV), гистидины (V), триптофаны (VI). Смесь 0,01 *моля* (-аминокислоты и 0,01 *моля* гидрохлорида замещенного β -диалкиламинопропиофенона (VI) [5] в 20 *мл* воды при перемешивании с обратным холодильником нагревают на кипящей водяной бане 1,5-2 *ч*. Охлаждают, отфильтровывают соединения I-VII, промывают на фильтре холодной водой, затем ацетоном. Из маточного раствора после удаления 1/2 объема воды получают еще до 20% общего количества продукта. Перекристаллизовывают из этанола или смеси этанол-вода(1:1) (табл. 1,2).

ИК спектры, ν_{max}, *см*$^{-1}$: 1410 (ν^S_{coo-}), 1590-1580 (ν^a_{coo-}), 1680 (C=0 кетонная), 3080-3070 (ν_{+NH2}). ПМР спектры соединений I-VI сняты в растворителях: А. ДМСО-d_6 + CF_3COOD; Б. ДМСО-d_6 (табл. 3).

Таблица 1

Характеристики соединений I-IV

Соединение	Выход, %	Т.пл.,°С	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
				N		N
Iа	57,5	227 – 230	0,65	5,40	$C_{14}H_{19}NO_3$	5,62
Iб	71,0	235 – 238	0,63	4,51	$C_{14}H_{18}BrNO_3$	4,27
Iд	70,3	214 – 218	0,59	4,91	$C_{16}H_{23}NO_4$	4,77
Iе	57,4	210 – 215	0,54	4,47	$C_{17}H_{25}NO_4$	4,56
Iж	54,5	216 – 219	0,56	4,35	$C_{17}H_{25}NO_4$	4,56
Iк	65,0	201 – 204	0,53	4,60	$C_{19}H_{29}NO_4$	4,18
IIб	81,0	239 – 243	0,55	4,31	$C_{15}H_{20}BrNO_3$	4,09
IIв	46,4	212 – 216	0,58	4,68	$C_{15}H_{20}FNO_3$	5,00
IIк	53,0	224 – 231	0,60	4,47	$C_{20}H_{31}NO_4$	4,01
IIIб	63,6	209 – 213	0,68	4,27	$C_{12}H_{14}BrNO_4$	4,43
IIIг	64,8	204 – 208	0,65	5,00	$C_{13}H_{17}NO_5$	5,24
IIIд	64,2	194 – 196	0,58	4,75	$C_{14}H_{19}NO_5$	5,00
IIIе	77,5	219 – 223	0,63	4,60	$C_{15}H_{21}NO_5$	4,74
IVб	69,1	218 – 223	0,64	4,50	$C_{13}H_{16}BrNO_4$	4,24
IVг	77,9	224 – 227	0,59	4,81	$C_{14}H_{19}NO_5$	5,00
IVд	66,3	205 – 208	0,63	4,48	$C_{15}H_{21}NO_5$	4,74
IVе	68,1	210 – 212	0,64	4,37	$C_{16}H_{23}NO_5$	4,52
IVз	55,5	195 – 200	0,60	4,04	$C_{18}H_{27}NO_5$	4,15

Таблица 2

Характеристики соединений V, VI

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено,%
				N		N
Va	67,4	164-165	0,16	14,30	$C_{15}H_{17}N_3O_3$	14,63
Vã	80,6	169-172	0,21	12,98	$C_{16}H_{19}N_3O_4$	13,24
Vä	50,0	180-184	0,24	12,85	$C_{17}H_{21}N_3O_4$	12,68
Vå	68,5	179-182	0,18	12,39	$C_{18}H_{23}N_3O_4$	12,17
Vз	60,8	181-183	0,18	11,60	$C_{20}H_{27}N_3O_4$	11,25
VIã	83,3	201-204	0,70	7,47	$C_{21}H_{22}N_2O_4$	7,65
VIä	68,0	195-202	0,73	7,52	$C_{22}H_{24}N_2O_4$	7,37
VIå	54,5	210-212	0,65	7,27	$C_{23}H_{26}N_2O_4$	7,10
VIз	56,5	217-220	0,67	7,00	$C_{25}H_{30}N_2O_4$	6,63

Таблица 3

Спектры ПМР соединений I-VI

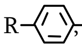
Хим. сдвиги сигналов, б, м. д.										
Соеди-нение	 , д д	CHO	CH_2O	CH_3O,с	CH_2CH_2,м	NH-$\underline{CH}$, м	$\underline{CH_2}CH_2O$, м	$\underline{CH_3}(CH_2)O$, т	Прочие сигналы	Раство-ритель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Iб	7,6;7,85	–	–	–	3,3–3,45	3,85	–	–	0,95-1,1дд[6H,$(\underline{CH}_3)_2CH$/; 2,25-2,35м/1H,$(CH_3)_2\underline{CH}$]	А
Iд	6,95;7,9	–	4,1	–	3,3–3,45	3,87	–	1,4	1,0;1,5дд/6H,$(\underline{CH}_3)_2CH$/; 2,25-2,4м/1H,$(CH_3)_2\underline{CH}$/	А
Iе	6,95;7,9	–	4,0	–	2,9–3,3	2,9–3,3	1,8	1,05–1,15	0,95-1,1м/6H,$(\underline{CH}_3)_2CH$/; 2,05-2,1м/1H,$(CH_3)_2\underline{CH}$/	Б
Iж	6,9;7,9	4,7	–	–	2,9–3,3	2,9–3,3	–	–	1,0м/6H,$(\underline{CH}_3)_2CH$/; 1,38д/1H,$(CH_3)_2\underline{CH0}$/;1,95-2,05м/1H,$(CH_3)_2\underline{CH}$/	Б
Iк	6,85;7,8	–	3,95–4,0	–	3,25–3,3	3,70	1,55–1,6	–	0,85-1,05м/12H,2$(\underline{CH}_3)_2$ CH-CH/;1,55-1,6м/1H, $(CH_3)_2\underline{CH\text{-}}CH_2$/;1,65-1,8м/ 1H,$(CH_3)_2\underline{CH\text{-}}CH$/	А
IIв	7,0;7,85	–	–	–	3,25–3,3	3,7	–	–	0,85д/6H,$(\underline{CH}_3)_2CH$/;1,5-1,7м/3H,$(CH_3)_2CH\underline{CH}_2$; $(CH_3)_2\underline{CH}CH_2$/	А
IIк	6,85;7,8	–	3,97	–	3,25	3,75	1,55–1,80	–	0,9м/12H,2$(\underline{CH}_3)_2CH$/; 1,55-1,80м/2H,2$(CH_3)_2\underline{CH}$ //;2H,м[(CH3)2C$\underline{HC}$H2CH]	А
IIIб	7,65;7,8	–	–	–	3,55–3,68	4,35–4,45	–	–	4,35-4,45м/2H$\underline{C,}$cH2OH/	А
IIIг	6,75;7,70	–	–	3,65	3,25–3,35	3,85–4,0	–	–	3,85-4,0м[2$\underline{H,}$cH2OH]	А
IIIд	6,9;7,85–7,9	–	3,9–4,1	–	3,38–3,4	3,9–4,1	–	1,4	3,9-4,1м/2$\underline{H,}$cH2/	А

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
IVб	7,6;7,85	—	—	—	3,35 — 3,5	4,0 — 4,1	—	—	1,25д/3Н,CH$_3$CCH(OH)/;3,75м/1Н,C$_н$3CH(OH)	А
IVд	6,9;7,85	—	4,0 — 4,1	—	3,35 — 3,45	4,0 — 4,1	—	1,3 — 1,4	/1,3-1,4д/3Н,C$_н$3CH(OH)/;3,73м/1Н,C$_н$3CH(OH)	А
IVe	6,95;7,85	—	3,95 — 4,05	—	3,35 — 3,45	4,0	1,8 — 1,85	1,05 — 1,15	/1,55д/3Н,C$_н$3CH(OH)/;3,95-4,05/1Н,C$_н$3CH(OH)	А Б
Vг	6,85 — 6,9;7,85	—	—	3,8	3,55т;4,45 — 4,50т	4,15	—	—	/3,1-3,3м/CH-C$_н$2-имидазол/;7,45с и 8,95с/по 1Н,С-10,12 (имидазол)	А
Vд	6,9;7,85 — 7,9	—	4,5	—	3,55;4,05	4,т	—	1,35 — 1,4	/3,1-3,3м/CH-C$_н$2-имидазол/;7,55с и 9,0с/по 1Н,С-10,12 (имидазол)	А
VIг	6,9;7,83	—	—	3,85	3,0 — 3,18	3,0	—	—	/3,2-3,25м/2Н,C$_н$2-индол/;7,0м/2Н,С-13,С-14 (индол)/;7,15с/1Н,С-9 (индол)/;7,3д и 7,55д/по 1Н,С-11,С-12	А
VVI	6,9;7,85	—	4,1	—	3,4	4,т5	—	1,4	/3,4м/2Н,C$_н$2-индол/;7,0м/2Н,С-13,С-14 (индол)/;7,2-7,55ддс/3Н,С-9,11,12 (индол)	А
дVI	6,95;7,85		3,95 — 4,0			4,т5 — 4,3	1,8	1,0 — 1,05	/3,4м/2Н,C$_н$ — 2-индол/;7,0м-7,1/2Н,С-13,С-14 (индол)/;7,2-7,6дд,с/3Н,С-9,11,12 (индол	Б

ՈՐՈՇ α-ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ N-[β -(պ-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲԵՆԶՈՒԻԼ)ԷԹԻԼ] ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Լ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Սինթեզվել են ամինաթթվային ֆրագմենտներ պարունակող արիլալիֆատիկ β-ամինակետոններ՝ վալինի, լեյցինի, սերինի, տրեոնինի, հիստիդինի, տրիպտոֆանի N-[β-(պ-տեղակալված բենզոիլ) էթիլ] ածանցյալներ: Սինթեզն իրականացվել է տեղակալված β-դիալկիլամինապրոպիոֆենոնների հիդրոքլորիդներով ամինաթթուների ալկիլացմամբ: Ներկայացված են միացությունների ՄՄՌ ^{1}H սպեկտրները:

SYNTHESIS OF N-[β-(p-SUBSTITUTED BENZOYL)ETHYL] DERIVATIVES OF SOME α-AMINO ACIDS

A. G. AGABABYAN, G. A. GEVORGYAN and L. M. MKRTCHYAN

Arylaliphatic β-amino ketones with amino acid residues – N-[β-(p-substituted benzoyl)ethyl] derivatives of valine, leucine, serine, threonine, histidine, tryptophane were synthesized. The synthesis were carried out via alkylation of amino acids by hydrochlorides of substituted β-dialkylaminopropiophenones. NMR ^{1}H spectra of compounds were presented.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Неклюдов А.Д.* Антибиотики и химиотерапия. 1990, т. 35. №4, с. 51.
[2] *Геворгян Г.А., Агабабян А.Г., Мнджоян О.Л.* // Успехи химии, 1985, т. 53, №6, с. 971.
[3] *Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Агабабян Р.В., Тер-Захарян Ю.З., Тумаджян А.Е., Апоян Н.А., Мнджоян О.Л.* // Хим.-фарм. ж., 1984, т. 19, №6, с. 691.
[4] *Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Мнджоян О.Л., Дургарян Л.К.* // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №1-2, с. 69.
[5] *Nobles W.L., Burckhalter J.H.* // J. Am. Pharm. Assoc., 1958, v. 47, №2, p. 77.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 541.69 + 547.435

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-(п-ГАЛОГЕНОФЕНИЛ)-1-АЛКИЛ(АРИЛ)-3-МОРФОЛИНОПРОПАН-1-ОЛОВ

Н. К. ГАСПАРЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН, А. У. ИСАХАНЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт тонкой органической химии НАН Республики Армения, Ереван

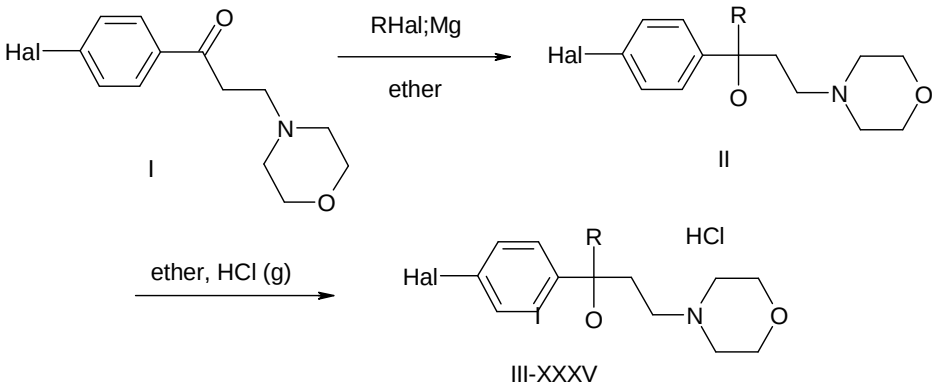
Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 2001

Взаимодействием β-морфолино-4-(галогенофенил)пропиофенонов с реактивами Гриньяра получен большой ряд третичных аминоспиртов – производных циклодола.

Табл. 4, библ. ссылок 3.

Известно, что на биологическую активность существенное влияние оказывает даже незначительное изменение структуры молекулы [I]. В продолжение наших исследований в области "структура-активность" в ряду аминокетонов и соответствующих аминоспиртов мы провели синтез большого ряда третичных аминоспиртов III-XXXV - производных циклодола, представляющего собой гидрохлорид 1-фенил-1-циклогексил-3-пиперидинопропанола-1 [2]. Циклодол оказывает сильное центральное и периферическое холинолитическое действие. Однако он обладает также побочными явлениями. Поэтому создание избирательно действующих препаратов является актуальным. Исходя из этого взаимодействием β-морфолино-4-галогенопропиофенонов с реактивами Гриньяра, полученными из различных арил- и алкилгалогенидов, нами получены γ-аминоспирты общей формулы (II):



A. Hal=F; III: R = C_2H_5; IV: R = C_3H_7; XI: R= C_7H_{15}; B. Hal=Cl; XXV: R = $C_6H_5CH_2$; XXX: R =-$CH_2COOC_2H_5$; XXXI: R = C_6H_{11}; XXXII: R = $CH_3OC_6H_4$; C. Hal = F,CI, Br; V,XVII,XXXIII: R=изо-C_3H_7; VI,XVIII,XXXIV: R=C_4H_9; VII,XIX: R=изо-C_4H_9; VIII,XX: R=трет-C_4H_9; XXI: R=C_5H_{11}; IX,XXII: R=изо-C_5H_{11}; X, XXIII: R=C_6H_{13}; XII,XXIV,XXXV: R= C_6H_5; XIII,XXVI: R=о-толил; XIV,XXVII: R=м-толил; XV,XXVIII: R=п-толил; XVI,XXIX: R=аллил.

Необходимые для синтеза аминопропанолов II β-аминокетоны I получены реакцией аминометилирования - взаимодействием замещенных ацетофенонов с параформом и гидрохлоридом морфолина в среде этанола [3]. Часть аминоспиртов II представляют собой белые кристаллические вещества, другая часть - густые масла. Конечные продукты - гидрохлориды аминоспиртов III-XXXV представляют собой белые кристаллические вещества.

Строение полученных веществ подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C (табл. 1). Для отнесения сигналов использованы методы COSY, HMQC, ДЕРТ, а также спектры ЯМР ^{13}C, полученные в режиме неподавления спин-спинового взаимодействия с протонами. О биологической активности синтезированных соединений будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в тонком слое, спектры ЯМР - на «Varian Mercury-300», представленном в рамках программы US CRDF RESC 17-S, ДМСО-d_6, при температуре 303 К. Резонансная частота на ядре атома углерода 75, 46 *МГц*. Индивидуальность соединений контролировали на пластинках «UV-254» в системе ацетон-гексан (3:5).

β-Морфолино-4-фтор(хлор)пропиофеноны получены по [3].

1-(п-Хлорфенил)-1-(о-метоксифенил)-3-морфолинопропанол-I (XXXII). *К эфирному раствору о-метоксифенилмагнийбромида, полученному из 2,4* г *(0, 1* моля*) магния и 20,6* г *(0,11* моля*) о-метоксифенилбромида,*

Таблица 1

Спектры ЯМР ^{13}C соединений(IV,XI,XIV,XVI,XVIII,XIX,XXI,XXII,XXIII,XXIV,XXV,XXVIII,XXXII)

Соединение	C – 1	C – 2	C – 3	C – 4	C – 5	C – 6	C – 7	C – 8	C – 9	R
IV	62,82	50,92	52,69	34,66	73,76	140,99 2,9Hz	126,88 7,6Hz	113,97 20,9Hz	160,59 244,1Hz	45,79(10);15,90(11);13,91(12)
XI	62,82	50,9	52,66	34,75	73,73	140,95 2,8Hz	126,86 7,6Hz	113,98 20,8Hz	160,58 243,8Hz	43,53(10);31,16;29,24;28,58; 22,56; 21,94(11,12,13,14,15) 13,59(16)
XVI	62,82	50,95 50,75	52,51	33,78	73,54	140,65 3,1Hz	127,04 7,8Hz	114,06 20,8Hz	160,57 240,0	48,04(10);133,22(11); 117,29(12)
XIV	62,93	53,04	51,01	33,88	74,91	142,84 3,0Hz	127,30 7,6Hz	114,06 20,7Hz	160,69	146,54(10); 36,60(12); 122,43, 125,95, 126,74, 127,42(11,13,14,15); 21,10(16)
XVIII	62,80	50,95 50,81	52,59	34,62	73,75	143,93	126,87	127,37	130,98	43,15(10); 24,76(11); 22,30(12);13,61(13)
XIX	62,81	50,96 50,86	52,51	35,79	74,19	143,85	126,97	127,37	130,97	51,68(10); 23,17 (11); 24,09 и 23,92 (12и13)
XXII	62,80	50,96 50,79	52,57	34,75	73,74	143,88	126,87	127,40	130,98	41,21(10); 31,46(11); 27,58(12); 22,10 и 22,30 (13и14)
XXV	62,82	51,08 50,71	52,57	33,73	74,38	143,03	126,78	127,28	131,10	47,70(10);136,16(11);127,15 130,27(12и13);125,37(14)
XXIV	62,85	50,98 50,93	52,92	33,64	74,91	145,40	127,19	127,46	131,32	146,48(10);125,30 и 127,54 (11б 12); 126,09(13)
XXXII	62,84	53,18	54,85	31,49	74,28	145,399	127,46	126,85	131,06	50,92 (16); 155,46(15); 111,34и119,96и126,63и 128,20 (11 – 14)
XXVIII	62,86	50,99	52,97	33,65	74,82	145,74	127,18и	127,42	131,24	145,74(10); 135,19(13);125,28 и 128,21(11и12)
XXIII	62,82	50,90	52,61	34,66	73,79	143,94	126,89	127,40	131,00	43,45(10); 13,61(15); 31,14,28,94и22,52 и 21,95(11и12и13и14)
XXI	62,82	50,86	52,61	34,65	73,77	143,94	126,89	127,40	131,00	43,37(10); 22 и21 и 21,90(12и13); 31,48(11); 13,61(14)

Таблица 2

Выходы и данные элементного анализа соединений (III-XVI)

Соединение	R	Выход,%	Т. пл.,°С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
III	C_2H_5	92,2	188—190	59,06	7,32	4,45	12,00	$C_{15}H_{23}FClNO_2$	59,31	7,58	4,61	11,70
IV	C_3H_7	56,3	225—227	60,13	7,56	4,21	11,30	$C_{16}H_{25}FClNO_2$	60,47	7,87	4,41	11,18
V	изо-C_3H_7	53,1	184—186	60,43	7,65	4,38	11,20	$C_{16}H_{25}FClNO_2$	60,47	7,87	4,41	11,18
VI	C_4H_9	90,3	212—215	61,63	8,31	4,05	10,60	$C_{17}H_{27}FClNO_2$	61,54	8,14	4,22	10,71
VII	изо-C_4H_9	60,5	225—227	61,48	8,10	4,31	10,85	$C_{17}H_{27}FClNO_2$	61,54	8,14	4,22	10,71
VIII	трет-C_4H_9	42,3	Гигроск.	61,35	8,23	4,15	10,63	$C_{17}H_{27}FClNO_2$	61,54	8,14	4,22	10,71
IX	изо-C_5H_{11}	53,5	242—245	62,42	8,24	4,10	10,18	$C_{18}H_{29}FClNO_2$	62,52	8,40	4,05	10,27
X	C_6H_{13}	68,8	178—181	63,50	8,53	4,10	10,00	$C_{19}H_{31}FClNO_2$	63,42	8,61	3,90	9,87
XI	C_7H_{15}	69,7	206—208	64,30	8,78	3,72	9,43	$C_{20}H_{33}FClNO_2$	64,25	8,83	3,75	9,50
XII	C_6H_5	72,4	238—240	64,70	6,42	4,10	10,15	$C_{19}H_{23}FClNO_2$	64,86	6,54	3,98	10,10
XIII	о-$CH_3C_6H_4$	33,7	183—185	65,33	6,75	4,03	10,00	$C_{20}H_{25}FClNO_2$	65,66	6,84	3,83	9,71
XIV	м-$CH_3C_6H_4$	76,0	215—217	65,83	6,82	3,72	9,83	$C_{20}H_{25}FClNO_2$	65,66	6,84	3,83	9,71
XV	п-$CH_3C_6H_4$	74,5	216—219	65,45	6,70	3,90	10,05	$C_{20}H_{25}FClNO_2$	65,66	6,84	3,83	9,71
XVI	$CH_2=CHCH_2$	82,6	210—212	60,76	7,25	4,32	11,30	$C_{16}H_{23}FClNO_2$	60,85	7,30	4,44	11,25

Таблица 3

Выходы и данные элементного анализа соединений (XVII -XXXII)

Соединение	R	Выход,%	Т.пл., °С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
XVII	изо-C_3H_7	56,9		57,43	7,48	4,00	10,38	$C_{16}H_{25}Cl_2NO_2$	57,48	7,48	4,20	10,63
XVIII	C_4H_9	74,5	228 – 230	58,15	8,00	4,10	10,31	$C_{17}H_{27}Cl_2NO_2$	58,62	7,76	4,02	10,20
XIX	изо-C_4H_9	51,7	239 – 241	58,43	7,82	4,13	10,33	$C_{17}H_{27}Cl_2NO_2$	58,62	7,76	4,02	10,20
XX	трет-C_4H_9	35,3	179 – 181	58,65	7,63	4,24	10,43	$C_{17}H_{27}Cl_2NO_2$	58,62	7,76	4,02	10,20
XXI	C_5H_{11}	63,6	214 – 216	59,33	8,14	3,68	10,00	$C_{18}H_{29}Cl_2NO_2$	59,67	8,01	3,87	9,81
XXII	изо-C_5H_{11}	56,5	245 – 248	59,48	7,89	3,66	9,76	$C_{18}H_{29}Cl_2NO_2$	59,67	8,01	3,87	9,81
XXIII	C_6H_{13}	70,4	214 – 216	60,46	8,28	3,63	9,60	$C_{19}H_{31}Cl_2NO_2$	60,64	8,24	3,72	9,44
XXIV	C_6H_5	94,6	222 – 224	62,00	6,36	3,73	9,48	$C_{19}H_{23}Cl_2NO_2$	61,96	6,25	3,80	9,65
XXV	$C_6H_5CH_2$	95,1	246 – 247	62,68	6,34	3,83	9,45	$C_{20}H_{25}Cl_2NO_2$	62,83	6,54	3,68	9,30
XXVI	о-$CH_3C_6H_4$	45,2	174 – 177	63,00	6,47	3,45	9,63	$C_{20}H_{25}Cl_2NO_2$	62,83	6,54	3,66	9,30
XXVII	м-$CH_3C_6H_4$	65,3	207 – 210	62,53	6,67	3,65	9,38	$C_{20}H_{25}Cl_2NO_2$	62,83	6,54	3,66	9,30
XXVIII	р-$CH_3C_6H_4$	63,2	234 – 235	63,00	6,37	3,73	9,44	$C_{20}H_{25}Cl_2NO_2$	62,83	6,54	3,66	9,30
XXIX	$CH_2=CHCH_2$	78,8	226 – 227	57,66	6,78	4,36	10,66	$C_{16}H_{23}Cl_2NO_2$	57,83	6,93	4,22	10,70
XXX	$CH_2=COOC_2H_5$	32,8	гигроск.	53,67	6,78	3,74	9,27	$C_{17}H_{25}Cl_2NO_4$	53,82	6,86	3,70	9,37
XXXI	C_6H_{11}	56,6	266 – 268	60,87	7,63	3,46	9,62	$C_{19}H_{29}Cl_2NO_2$	60,96	7,75	3,74	9,49
XXXII	о – $CH_3OC_6H_4$	55,3	218 – 220	60,27	6,35	3,48	9,15	$C_{20}H_{25}Cl_2NO_3$	60,30	6,28	3,52	8,92

Таблица 4

Выходы и данные элементного анализа соединений (XXXIII-XXXV)IV)

Соединение	R	Выход,%	Т.пл.,°С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
XXXIII	изо – C_3H_7	62,50	256 – 262	50,33	6,44	3,72	9,26	$C_{16}H_{25}BrClNO_2$	50,73	6,60	3,70	9,38
XXXIV	C_4H_9	66,50	218 – 221	52,16	6,74	3,46	9,14	$C_{17}H_{27}BrClNO_2$	52,00	6,90	3,57	9,04
XXXV	C_6H_5	57.56	207 – 210	55,73	5,74	3,27	8,35	$C_{19}H_{23}BrClNO_2$	55,27	5,58	3,40	8,61

медленно прикапывают эфирный раствор 2,28 *г* (0,01 *моля*) β-морфолино-4-хлорпропиофенона. Содержимое колбы нагревают 10 *ч*, охлаждают, прикапывают холодную воду, сливают эфирный слой, остаток дважды экстрагируют эфиром (2х20 *мл*). Эфирный раствор сушат над карбонатом натрия, отгоняют эфир. Получают 2,1 *г* вещества (55,3%) с т. пл. 164-166°С.

Аналогично получены остальные аминопропанолы.

Гидрохлориды аминопропанолов III-XXXV. К эфирному раствору аминопропанолов II медленно прикапывают эфирный раствор хлористого водорода. Осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Константы гидрохлоридов аминопропанолов III-XXXV приведены в табл. 2-4.

1-(պ-ՀԱԼՈԳԵՆԱՖԵՆԻԼ)-3-ԱՄԻՆԱՊՐՈՊԱՆ-1-ՕԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Հ. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ և Հ. Հ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

β-Մորֆոլինա-4-հալոգենապրոպիոֆենոնների և Գրինյարի ռեակտիվների փոխազդմամբ ստացված են մեծ թվով երրորդային ամինասպիրտներ՝ ցիկլոդոլի անալոգներ:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HYDROCHLORIDES OF 1-(p-HALOGENOPHENYL)-3-MORPHOLINOPROPAN-1-OLS

N. K. GASPARYAN, G. A. GEVORGYAN, A. H. ISAKHANYAN and H. H. PANOSYAN

A series of β-amino ketones have been synthesized by the aminomethylation of substituted acetophenones. These compounds with Grignard reagent yielded the tertiary aminoalcohols (cyclodolum derivatives).

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Кудрин А.Н., Воробьев В.Г.* Аминокетоны. М., Медицина, 1970.
[2] Машковский М.Д. Лекарственные средства, ч.1, М., Медицина, 1993, с. 168.
[3] *Мнджоян О.Л., Геворгян Г.А., Пахлеванян М.З., Асратян С.Н.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №8, с. 693.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 541.69 + 547.435

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-(n-АЛКОКСИФЕНИЛ)-3-МОРФОЛИНОПРОПАН-1-ОЛОВ

Н. К. ГАСПАРЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН, Г. С. АМАЗАСПЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт тонкой органической химии НАН Республики Армения, Ереван

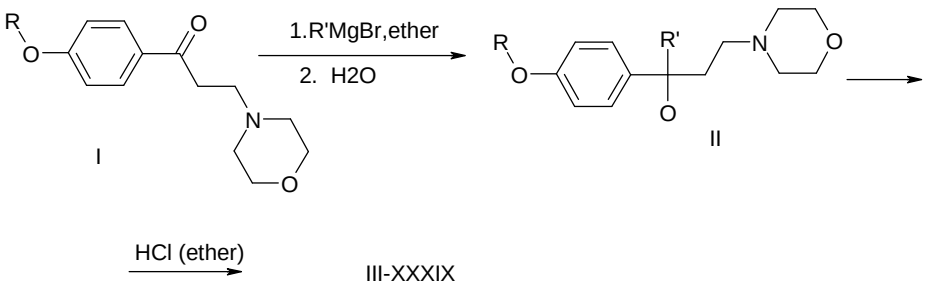
Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 2001

Реакцией аминометилирования п-замещенных ацетофенонов получен ряд β-аминокетонов. Последние под действием реактивов Гриньяра переведены в третичные аминоспирты – производные циклодола.

Табл. 2, библ. ссылок 1.

Ранее нами были синтезированы третичные аминоспирты I, содержащие в n-положении бензольного кольца атом галогена. Целью настоящей работы является синтез аминоспиртов II, в молекуле которых атом галогена заменен на алкокси (метокси, этокси) группы.



III-XXXIV: R=CH_3, C_2H_5;
R'=C_4H_9-C_7H_{15},i-C_3H_7,i-C_4H_9,tr-C_4H_9,i-C_5H_{11},$COOC_2H_5$,C_6H_{11},C_6H_5,$C_6H_5CH_2$,
(o-, m-, p-)$C_6H_4CH_3$, o-anizyl;

XXXV-XXXIX: R=i-C_3H_7;
R'=i-C_3H_7, i-C_4H_9, C_6H_{11}, $C_6H_5CH_2$, CH_2=CH-CH_2.

Необходимые для синтеза аминоспиртов II β-аминокетоны I получены реакцией аминометилирования n-замещенных ацетофенонов параформальдегидом и гидрохлоридом морфолина в среде этанола или диоксана [1].

С целью изучения биологической активности полученные аминоспирты переведены в соответствующие гидрохлориды, представляющие собой кристаллические вещества. Часть аминоспиртов II представляют собой густые масла, другая же часть – кристаллические вещества. Индивидуальность и чистота полученных продуктов проверялась методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", элюент – бутанол-этанол-уксусная кислота-вода (8:2:1:3). В ИК спектрах исходных аминокетонов II наблюдается полоса поглощения карбонильной группы ($\nu_{C=O}$=1680 *см*$^{-1}$), в ИК спектрах аминоспиртов III-XXXIX она исчезает и появляется полоса поглощения гидроксильной группы (ν_{C-OH}=3300-3250 *см*$^{-1}$).О биологической активности полученных соединений будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^{1}H – на приборе "Mercury-300", "Varian" (300, 077 *МГц*) в ДМСО-d_6, внутренний стандарт – ТМС.

1-(4'-Этоксифенил)-1-циклогексил-3-морфолинопропан-1-ол (II, R=C_2H_5, R'=C_6H_{11}). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 2,4 *г* (0,1 *моля*) магния и 17, 8 *г* (0,11 *моля*) циклогексилбромида в 20 *мл* абсолютного эфира, прикапывают 2,63 *г* (0,01 *моля*) β-морфолино-4-этоксифенилпропиофенона в 30 *мл* абсолютного бензола. Содержимое колбы нагревают 12 *ч* так, чтобы эфир медленно кипел. После охлаждения реакционной смеси льдом прикапывают 10 *мл* холодной воды, сливают эфиробензольный раствор, экстрагируют остаток бензолом (2х20 *мл*). Объединенные бензольные экстраты сушат над сухим карбонатом натрия. После отгонки растворителя получают 2,35 *г* (67,8%). Густая масса.

Гидрохлорид 1-(4-этоксифенил)-1-циклогексил-3-морфолино-пропан-1-ола (III). К эфирному раствору 0,01 *моля* соединений II прибавляют по каплям эфирный раствор хлористого водорода до pH 1. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром, перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Соединения IV-XXXIV получены аналогично (табл. 1,2).

Таблица 1

Выходы и данные элементного анализа соединений III-XXXIX

Соединение	R	R’	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
III	CH_3	$i-C_3H_7$	63,7	208 – 210	61,74	8,21	4,32	10,58	$C_{17}H_{28}ClNO_3$	61,91	8,50	4,25	10,77
IV	CH_3	C_4H_9	76,9	200 – 201	63,03	8,62	4,14	10,27	$C_{18}H_{30}ClNO_3$	62,88	8,73	4,07	10,33
V	CH_3	$i-C_4H_9$	68,7	226 – 229	62,73	8,65	4,10	10,38	$C_{18}H_{30}ClNO_3$	62,88	8,73	4,07	10,33
VI	CH_3	$tr-C_4H_9$	30,8	гидроск.	62,57	8,16	4,41	10,22	$C_{18}H_{30}ClNO_3$	62,88	8,73	4,07	10,33
VII	CH_3	C_5H_{11}	85,2	188 – 190	63,86	9,08	4,00	9,85	$C_{19}H_{32}ClNO_3$	63,78	8,95	3,92	9,93
VIII	CH_3	$i-C_5H_{11}$	85,1	222 – 223	63,44	8,86	3,84	10,10	$C_{19}H_{32}ClNO_3$	63,78	8,95	3,92	9,93
IX	CH_3	C_6H_{13}	72,1	203 – 205	64,75	9,32	3,32	9,74	$C_{20}H_{34}ClNO_3$	64,60	9,15	3,77	9,55
X	CH_3	C_6H_5	61,9	196 – 199	65,86	7,31	3,68	9,83	$C_{20}H_{26}ClNO_3$	66,02	7,15	3,85	9,77
XI	CH_3	$C_6H_5CH_2$	72,5	233	66,66	7,37	3,55	9,34	$C_{21}H_{28}ClNO_3$	66,75	7,42	3,71	9,40
XII	CH_3	$o-CH_3C_6H_4$	44,8	гидроск.	66,41	7,23	3,35	9,49	$C_{21}H_{28}ClNO_3$	66,75	7,42	3,71	9,40
XIII	CH_3	$m-CH_3C_6H_4$	69,8	222 – 225	66,78	7,47	3,68	9,31	$C_{21}H_{28}ClNO_3$	66,75	7,42	3,71	9,40
XIV	CH_3	$p-CH_3C_6H_4$	64,3	225 – 228	66,58	7,53	3,62	9,24	$C_{21}H_{28}ClNO_3$	66,75	7,42	3,71	9,40
XV	CH_3	$o-CH_3OC_6H_4$	62,4	194 – 196	64,15	7,00	3,65	9,00	$C_{21}H_{28}ClNO_4$	64,04	7,11	3,56	9,02
XVI	CH_3	$CH_2=CH-CH_2$	58,3	209 – 210	62,31	7,87	4,32	10,55	$C_{17}H_{26}ClNO_3$	62,30	7,94	4,27	10,84
XVII	CH_3	C_6H_{11}	54,6	253 – 255	64,88	8,60	3,67	9,65	$C_{20}H_{32}ClNO_3$	64,95	8,66	3,79	9,61
XVIII	CH_3O	$CH_2COOC_2H_5$	33,0	гидроск.	61,05	7,36	3,38	9,85	$C_{18}H_{28}ClNO_4$	60,42	7,83	3,92	9,93

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
III	C_2H_5	i− C_3H_7	47,7	208−210	63,05	8,68	4,16	10,22	$C_{18}H_{30}ClNO_3$	62,88	8,73	4,07	10,33
IV	C_2H_5	C_4H_9	67,5	201	63,64	9,10	3,96	9,87	$C_{19}H_{32}ClNO_3$	63,77	8,95	3,92	9,93
V	C_2H_5	Tr− C_4H_9	51,7	гидроск.	63,51	8,80	4,12	10,06	$C_{19}H_{32}ClNO_3$	63,77	8,95	3,92	9,93
VI	C_2H_5	C_5H_{11}	64,5	208−210	64,48	9,21	3,63	9,58	$C_{20}H_{34}ClNO_3$	64,60	9,15	3,77	9,59
VII	C_2H_5	i− C_5H_{11}	64,3	208−210	64,63	9,23	3,68	9,52	$C_{20}H_{34}ClNO_3$	64,60	9,15	3,77	9,59
VIII	C_2H_5	C_6H_{13}	65,2	184−185	65,80	9,42	3,59	9,23	$C_{21}H_{36}ClNO_3$	65,37	9,34	3,63	9,21
IX	C_2H_5	C_6H_5	78,2	230−232	66,70	7,50	3,63	9,41	$C_{21}H_{28}ClNO_3$	66,75	7,42	3,71	9,40
X	C_2H_5	C_7H_{15}	63,1	184−186	66,18	9,48	3,54	8,84	$C_{22}H_{38}ClNO_3$	66,08	9,51	3,50	8,89
XI	C_2H_5	o−$CH_3C_6H_4$	44,7	гидроск.	67,11	7,43	3,64	9,20	$C_{22}H_{30}ClNO_3$	67,43	7,66	3,57	9,07
XII	C_2H_5	m−$CH_3C_6H_4$	63,9	193−194	67,52	7,63	3,62	9,13	$C_{22}H_{30}ClNO_3$	67,43	7,66	3,57	9,07
XIII	C_2H_5	p−$CH_3C_6H_4$	52,6	233−235	67,40	7,70	3,48	9,21	$C_{22}H_{30}ClNO_3$	67,43	7,66	3,57	9,07
XIV	C_2H_5	o−$CH_3OC_6H_4$	62,6	175−176	64,65	7,42	3,41	8,70	$C_{22}H_{30}ClNO_4$	64,78	7,36	3,43	8,71
XV	C_2H_5	$C_6H_5CH_2$	69,0	213−215	67,53	7,60	3,60	8,72	$C_{22}H_{30}ClNO_3$	67,43	7,66	3,57	8,71
XVI	C_2H_5	CH_2=CH−CH_2	64,0	195−197	64,37	8,16	4,13	10,33	$C_{18}H_{28}ClNO_3$	63,25	8,20	4,10	10,40
XVII	C_2H_5	C_6H_{11}	67,8	231−232	65,86	8,81	3,57	9,32	$C_{21}H_{34}ClNO_3$	65,71	8,86	3,65	9,26
XVIII	C_2H_5	$CH_2COOC_2H_5$	31,6	гидроск.	58,25	7,87	3,48	9,30	$C_{19}H_{30}ClNO_5$	58,84	7,74	3,61	9,16
XXXV	i−C_3H_7	i−C_3H_7	48,1	205−207	63,57	9,03	3,87	9,98	$C_{19}H_{32}ClNO_3$	63,78	8,95	3,92	9,93
XXXVI	i−C_3H_7	i−C_4H_9	60,8	208−211	64,53	9,28	3,71	9,43	$C_{20}H_{34}ClNO_3$	64,60	9,15	3,77	9,55
XXXVI	i−C_3H_7	$C_6H_5CH_2$	64,7	212−214	68,13	7,74	3,51	8,78	$C_{23}H_{32}ClNO_3$	68,06	7,90	3,45	8,75
XXXVI	i−C_3H_7	C_6H_{11}	48,5	192−196	66,53	9,12	3,64	8,55	$C_{22}H_{36}ClNO_3$	66,41	9,20	3,52	8,93
XXXIX	i−C_3H_7	CH_2=CH−CH_2	60,2	215−216	64,24	8,53	3,85	10,05	$C_{19}H_{30}ClNO_3$	64,13	8,44	3,94	9,98

Таблица 2

Соединение	Спектр ПМР, б.м.д.
IV	12,25ш(1H,HCl); 4,72ш(1H,OH); 6,80д(2H,C_6H_4,8,7); 7,28д(2H,C_6H_4); 3,77с(3H,OCH_3); 1,70m(2H); 1,21m(3H); 0,89m(1H) и 0,82Т(3H,CH_3,6,9)-C_4H_9; 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
V	12,20ш(1H,HCl); 4,65ш(1H,OH); 6,80д(2H,C_6H_4,8,7); 7,30д(2H,C_6H_4); 3,78с(3H,OCH_3); 1,67д(2H,CH_2,6,0); 1,50m(1H,CH); 0,87д(3H,CH_3,6,6) и 0,59д(3H,CH_3,6,6)-изоC_4H_9; 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
VII	12,25ш(1H,HCl); 4,70ш(1H,OH); 6,80д(2H,C_6H_4,8,7); 7,28д(2H,C_6H_4); 3,77с(3H,OCH_3); 1,69т(2H); 1,20m(5H); 0,90m(1H); 0,83т(3H,CH_3,6,9); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
VIII	12,27ш(1H,HCl); 4,73ш(1H,OH); 6,80д(2H,C_6H_4,8,7); 7,28д(2H,C_6H_4); 1,70m(2H); 1,40m(1H,CH); 1,19m(1H); 0,75m(1H); 0,82д(3H,CH_3,6,9) и 0,80д(3H,CH_3,6,9) – изоC_5H_{11}; 3,78с(3H,OCH_3); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XIV	12,50ш(1H,HCl); 5,40ш(1H,OH); 6,78д(2H,C_6H_4-OCH_3,8,7); 7,35д(2H,C_6H_4-OCH_3); 7,05д(2H,C_6H_4-CH_3,8,1); 7,32д(2H,C_6H_4-CH_3); 3,75с(OCH_3); 4,07т(2H,12,0); 3,86д(2H); 3,42д(2H,12,0); 2,92m(4H) и 2,80m(2H)-,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XV	12,41ш(1H,HCl); 6,75д(2H,-C_6H_4,8,7); 7,28д(2H,п-C_6H_4,8,7); 7,68дд(1H,7,8 и 1,7); 7,20тд(1H,7,8 и 1,7); 6,95т(1H,7,5) и 6,84д(1H,8,1)-о-C_6H_4; 3,75с(3H,р-OCH_3); 3,64с(3H,о-OCH_3); 2,7-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XVI	12,28ш(1H,HCl); 4,95ш(1H,OH); 6,81д(2H,C_6H_4,8,7); 7,31д(2H,C_6H_4); 5,61ддт(1H,=CH,16,8 и 6,9); 4,94д и 4,93д(2H,=CH_2); 3,77с(3H,OCH_3); 2,48д(2H,CH); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XVII	12,20ш(1H,HCl); 4,49ш(1H,OH); 6,79д(2H,C_6H_4,8,7); 7,26д(2H,C_6H_4); 3,77с(3H,OCH_3); 2,2-4,0m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$); 0,8-1,95m(11H,C_6H_{11})
XIX	12,17ш(1H,HCl); 6,78д(2H,C_6H_4,8,7); 7,27д(2H,C_6H_4); 4,00кв(2H,OCH_2,6,8); 1,87m(1H,CH,6,7); 1,39т(3H, CH_3CH_2O); 0,87д и 0,69д(6H,CH_3); 2,2-4,2m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XX	12,28ш(1H,HCl); 4,70ш(1H,OH); 6,78д(2H,C_6H_4,8,7); 7,27д(2H,C_6H_4); 4,00кв(2H,OCH_2,7,0); 1,70m(2H); 1,21m(3H); 0,90m(1H) и 0,83т(3H, CH_3,7,2)-C_4H_9; 1,39т(3H, CH_3CH_2O); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXII	12,20ш(1H,HCl); 3,60ш(1H,OH); 6,78д(2H,C_6H_4,8,7); 7,26д(2H,C_6H_4); 4,00кв(2H,OCH_2,7,0); 1,39т(3H, CH_3); 1,68m(2H); 1,20m(5H); 0,90m(1H) и 0,82т(3H, CH_3,6,6)-C_5H_{11}; 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)

Таблица 2 (Продолжение)

XXIII	12,26ш(1H,HCl); 4,68ш(1H,OH); 6,78д(2H,C_6H_4,8,7); 7,26д(2H,C_6H_4); 4,01кв(2H,OCH_2,7,0); 1,70m(2H); 1,40m(1H); 1,18m (1H); 0,76m(1H); 0,82д(3H, CH_3,6,6) и 0,80д(3H, CH_3,6,6)-изо-C_5H_{11}; 1,39т(3H, CH_3CH_2O); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXIV	12,20ш(1H,HCl); 6,78д(2H,C_6H_4,8,7); 7,26д(2H,C_6H_4); 4,00кв(2H,OCH_2,7,2); 1,39т(3H,CH_3); 1,68m(2H); 1,19m(7H); 0,89m(1H) и 0,84т(3H,CH_3,6,6)-C_6H_{13}; 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXV	12,37ш(1H,HCl); 6,77д(2H,C_6H_4,8,7); 7,36д(2H,C_6H_4); 7,45д(2H,о-C_6H_5,7,8); 7,26т(2H,м-C_6H_5,7,5); 7,14т(1H,р-C_6H_5,7,2); 3,98кв(2H,OCH_2,6,9); 1,37т(3H,CH_3); 2,7-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXVIII	12,42ш(1H,HCl); 5,51ш(1H,OH); 6,76д(2H,р-C_6H_4,8,7); 7,34д(2H,р-C_6H_4); 7,26с(1H); 7,13т(1H,7,5); 7,23д(1H,8,1) и 6,94д(1H,7,5)-m-; $CH_3C_6H_4$); 3,38кв(2H,OCH_2,7,0); 2,33с(3H, $CH_3C_6H_4$); 1,37т(3H, CH_3); 2,7-4,2m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXIX	12,88ш(1H,HCl); 6,78д(2H,р-$C_6H_4OCH_3$,8,7); 7,18д(2H,р-$C_6H_4OCH_3$); 7,05д(2H,р-$C_6H_4CH_3$,7,8); 7,21д(2H,р-$C_6H_4CH_3$); 4,01кв(2H,OCH_2,6,9); 2,41с(3H, $CH_3C_6H_4$); 1,39т(3H, CH_3CH_2O); 2,7-4,2m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXX	12,50ш(1H,HCl); 5,20ш(1H,OH); 6,72д(2H,р-C_6H_4,8,7); 7,26д(2H,р-C_6H_4); 7,68дд(1H, о-C_6H_4,7,8 и 1,6); 7,20тд (1H, о-C_6H_4,7,8 и 1,6); 6,95т(1H,о-C_6H_4,7,5); 6,84д(1H,о-C_6H_4,8,1); 3,98кв(2H,OCH_2,6,3); 1,37т(3H, CH_3); 2,7-4,15m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXXI	12,16ш(1H,HCl); 5,00ш(1H,OH); 6,72д(2H,C_6H_4,8,7); 7,16д(2H,C_6H_4); 7,05m(3H,C_6H_5); 6,88m(2H,C_6H_5); 3,98кв(2H,OCH_2,6,9); 1,38т(3H, CH_3); 2,99m(2H,$CH_2C_6H_5$,13,2); 2,25-4,15m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXXII	12,20ш(1H,HCl); 4,95ш(1H,OH); 6,78д(2H,C_6H_4,8,7); 7,28д(2H,C_6H_4); 5,62ддт(1H, CH,16,8,10,8 и 7,1); 4,93д(1H) и 4,92д(1H)- = CH_2; 4,00кв(2H,OCH_2,7,0); 2,47д(2H,CH_2); 1,39т(3H, CH_3); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXXIII	12,18ш(1H,HCl); 4,50ш(1H,OH); 6,77д(2H,C_6H_4,8,7); 7,25д(2H,C_6H_4); 4,00кв(2H,OCH_2,7,0); 1,39т(3H, CH_3); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$); 0,75-1,95m(11H,C_6H_{11})
XXXVI	12,30ш(1H,HCl); 6,76д(2H, C_6H_4,8,7); 7,27д(2H,C_6H_4,8,7); 4,50m(1H,OCH); 1,67m(2H,CH_2); 1,51m(1H,CH); 1,32д(6H, CH_3,6,0); 0,87д(3H, CH_3,6,6); 0,60д(3H, CH_3,6,6); 2,2-4,1m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)
XXXIX	12,20ш(1H,HCl); 4,95ш(1H,OH); 6,76д(2H, C_6H_4,8,7); 7,27д(2H,C_6H_4,8,7); 5,63m(1H,=CH); 4,94д(1H, =CH,17,2); 4,93д(1H,=CH,10,8); 4,53m(1H,CH); 1,31д(6H, CH_3,6,0); 2,47д(2H, CH_2,7,3); 2,2-4,0m(12H,$CH_2CH_2NC_4H_8O$)

ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-3-ԱՄԻՆԱՊՐՈՊԱՆ-1-ՕԼԵՐԻ

Ն. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ և Հ. Հ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

պ-Տեղակալված ացետոֆենոնների ամինամեթիլացմամբ ստացվել են մի շարք β-ամինակետոններ: Վերջիններս փոխազդեցության մեջ դնելով Գրինյարի տարբեր ռեակտիվների հետ ստացվել են երրորդային ամինասպիրտներ՝ ցիկլոդոլի ածանցյալներ:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HYDROCHLORIDES OF 1-(N-ALKOXYPHENYL)-3-MORPHOLINOPROPAN-1-OLS

N. K. GASPARYAN, G. A. GEVORGYAN, G. S. HAMAZASPYAN and H. H. PANOSYAN

A series of β-amino ketones have been synthesized by the aminomethylation of substitution acetophenones. These compounds with Grignard reagents yielded the tertiary aminoalcohols (cyclodolum derivatives).

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Паносян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 78.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.816′827.07

СИНТЕЗ ОКТАГИДРО-1Н-ПИРАНО[4′,3′:4,5]ПИРИДО [2,3-d]ПИРИМИДИН-3,6-ДИТИОНА И ЕГО 3-S-АЛКИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ

А. П. МКРТЧЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН и А. С. НОРАВЯН

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

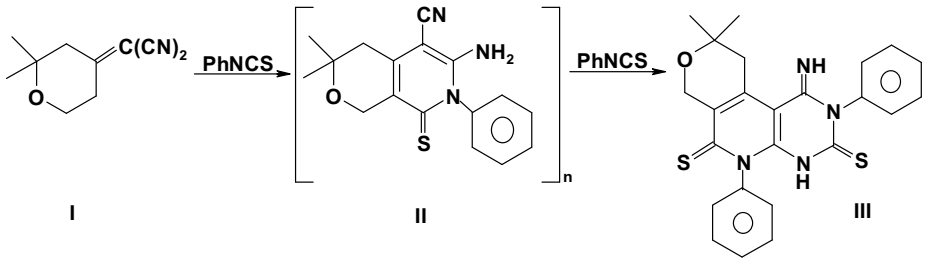
Поступило 19 III 2002

Установлено, что при взаимодействии динитрила 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилидена малоновой кислоты с двухкратным количеством фенилизотиоцианата в диоксане в присутствии металлического натрия происходит двойная гетероциклизация с образованием 1-имино-9,9-диметил-2,5-дифенил-2,3,4,5,6,7,9,10-октагидро-1Н-пирано [4′,3′:4,5]пиридо[2,3-d]пиримидин-3,6-дитиона. В мягких условиях получены также 3-S-алкилированные производные последнего.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

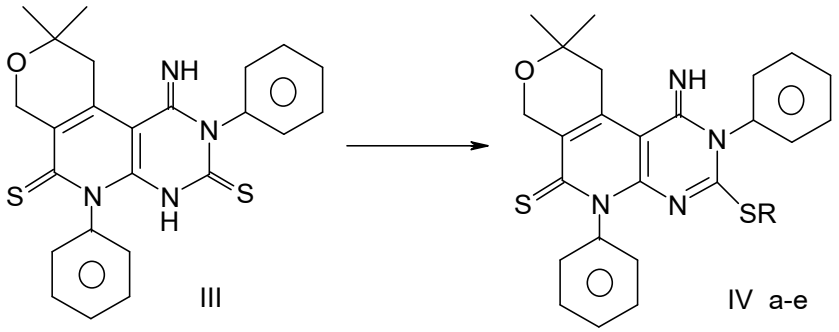
Ранее было показано, что взаимодействие динитрила 2,2-диметил-4-тетрагидропирараниліден малоновой кислоты [1] с эквимолярным количеством фенилизотиоцианата в присуствии триэтиламина приводит к образованию соответствующего пирано[3,4-c]пиридинтиона II [2].

В продолжение этих исследований найдено, что при применении двухкратного количества фенилизотиоцианата в диоксане в присутствии металлического натрия происходит двойная гетероциклизация с образованием пирано[4′,3′:4,5]пиридо[2,3-d]пиримидин-3,6-дитиона III.



I II III

Наличие в положении 3 тионной группы позволило осуществить реакцию алкилирования III различными алкилгалогенидами. В результате получен ряд 3-тиоалкильных производных пирано[4′,3′:4,5] пиридо[2,3-d]пиримидинов IV а-е.



$CH_2CH{=}CH_2$ (а); $CH_2C_6H_5$ (б); $CH_2C{-}NHC_6H_4(NO_2){-}O$ (в);

$CH_2C{-}NHC_6H_4(OCH_3){-}O$ (г); $CH_2C{-}N$ O (д);

$CH_2C{-}N$ (е).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре «Varian Mercury 300», с рабочей частотой 300 *МГц*. Растворитель – DMCO-d_6. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254». Проявитель — пары йода.

1-Имино-9,9-диметил-2,5-дифенил-2,3,4,5,6,7,9,10-октагидро-1Н-пирано[4′,3′:4,5]пиридо[2,3-d]пиримидин-3,6-дитион (III). Смесь 1,8 *г* (0,01 *моля*) динитрила I, 2,6 *мл* (0,02 *моля*) фенилизотиоцианата, 0,23 *г* (0,01 *моля*) металлического натрия в 30 *мл* сухого диоксана кипятят 3 *ч* с обратным холодильником. После охлаждения смесь разбавляют 50 *мл* воды и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы III отфильтровывают, промывают горячим этанолом. Выход 3,23 *г* (72,4%). Т. пл. 244-246°С. Rf 0,44 (пиридин-этилацетат, 1:2). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3360, 3450 (NH), 1650 (C=N), 1600 ($C{=}C_{аром.}$), 1210 (C=S).

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ, м. д.: 1,29 с (6Н, CH_3), 2,97 с (2Н, CH_2), 4,56 с (2Н, OCH_2), 7,05 ш (2Н, NH), 7,11 д (2Н), C_6H_5, 7,8 *Гц*, 7,26 д (2Н), C_6H_5, 7,68 *Гц*, 7,41 т (1Н, J=7,4); 7,47-7,62 м (5Н)-Ph. Найдено, %: N 15,38; S 17,11. $C_{18}H_{18}N_4OS_2$. Вычислено, %: N 15,12; S 17,30.

Таблица

3-Тиоалкилные-1-имино-9,9-диметил-2,5-дифенилоктагидро-1Н-пирано[4′,3′:4,5]пиридо[2,3-d]пиридин-6-тионы IV б-е

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Rf	Брутто-формула	Найдено, % N, S Вычислено, % N, S		Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м. д.
IV б	88,03	209—210	0,40	$C_{31}H_{28}N_4OS_2$	10,25 10,43	11,76 11,94	1,28 с (6Н, CH_3); 3,22 уш (2Н, CH_2); 3,57 с (2Н, S- CH_2); 4,59 уш (2Н, OCH_2); 6,84 м (2Н) и 7,11-7,68 м (14Н)-3* C_6H_5 + NH
IV в	76,51	210—212	0,46	$C_{32}H_{28}N_6O_4S_2$	13,08 13,45	10,08 10,26	1,28 с (6Н, CH_3); 3,22 уш (2Н, CH_2); 3,37 с (2Н, S- CH_2); 4,52 уш (2Н, OCH_2); 7,01 м (2Н); 7,25-7,33 м (4Н); 7,44 дд (2Н, J_1=7,8; J_2=2,2), 7,63-7,75 м (4Н); 8,14 дд (1Н, J_1=8,3; J_2=1,6); 8,39 дд (1Н, J_1=8,5; J_2=1,2)-C_6H_4 + 2* C_6H_5); 10,06 с (1Н, NH); 6,56 ш (1Н, = NH)
IV г	82,47	220—222	0,41	$C_{33}H_{31}N_5O_3S_2$	11,73 12,03	10,59 11,02	1,29 с (6Н, CH_3); 3,24 уш (2Н, CH_2); 3,28 с (2Н, S- CH_2); 3,86 с (3Н, OCH_3); 4,58 уш (2Н, OCH_2); 6,8 м (1Н, =NH); 6,85-7,11 м (5Н); 7,28-7,44 м (5Н); 7,62-7,73 м (3Н) и 8,02 д (1Н, J_1=7,8); 8,02 д (1Н, J=7,8)-C_6H_4 + * C_6H_5; 8,31 с (1Н, NH); 6,8 ш (1Н, =NH)
IV д	80,94	196—198	0,90	$C_{30}H_{31}N_5O_3S_2$	11,81 12,20	10,66 11,17	1,28 с (6Н, CH_3); 2,93 т (2Н, NCH_2, J=4,9); 3,22 уш (2Н, CH_2); 3,32 с (2Н, S-CH_2); 3,34 т (2Н, NCH_2, J=5,1); 3,51 т (2Н, OCH_2, J=5,0); 3,55 т (2Н, OCH_2, J=4,8); 4,57 уш (2Н, OCH_2); 7,17 д (2Н, J=7,6); 7,36-7,46 м (3Н); 7,53 т (2Н, J=7,8) и 7,66-7,74 м (3Н)-2* C_6H_5; 6,35 ш (1Н, NH);
IV е	83,00	219—221	0,49	$C_{31}H_{33}N_5O_2S_2$	11,80 12,20	10,55 11,17	1,27 с (6Н, CH_3); 1,43 м (2Н), 1,49 м (2Н) и 1,62 м (2Н)-$C_5H_{10}N$; 2,88 уш (2Н, NCH_2); 3,20 уш (2Н, CH_2); 3,29 с (2Н, S-CH_2); 3,31 т (2Н, NCH_2, J=5,8); 4,56 т (2Н, OCH_2, J=1,8); 6,43 ш (1Н, NH); 7,17 д (2Н, J=7,8); 7,35 дд (2Н, J_1=7,6; J_2=2,3); 7,40 т (1Н, J=7,4); 7,52 т (2Н, J=7,6); 7,65-7,74 м (3Н)-2* Ph

* *элюенты IV б, в (хлороформ-этилацетат, 2:1); IV г (этанол-этилацетат, 3:1); IV д, е (этанол-ацетон, 2:1)*

3-Тиоаллил-1-имино-9,9-диметил-2,5-дифенил-2,3,4,5,6,7,9,10-октагидро-1Н-пирано[4′,3′:4,5]пиридо[2,3-d]пиримидин-6-тион (IVa). К водно-спиртовому раствору едкого кали, полученному из 0,56 *г* (0,01 *моля*) едкого кали и 50 *мл* 60% этанола, при перемешивании прибавляют 1,85 *г* (0,005 *моля*) соединения III. К гомогенному раствору последнего при комнатной температуре и перемешивании по каплям добавляют раствор 0,85 *г* (0,007 *моля*) бромистого аллила в 10 *мл* этанола. Перемешивание продолжают в течение 1 *ч* и оставляют на ночь при комнатной температуре, затем прибавляют 10 *мл* воды. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой до pH 7, фильтруют и сушат. Выход 3,9 *г* (80,24%). Т. пл. 222-224°С. Rf 0,56 (этанол-этилацетат, 2:1). UK спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3355 (NH), 1660 (C=N); 1600 (C=C$_{аром.}$), 1216 (C=S).

Спектр ЯМР ^{1}H (DMCO-d$_6$), δ, м. д.: 1,28 с -6H, CH$_3$), 2,34 д (2H, S-CH$_2$, 6,9), 3,20 м (2H, CH$_2$, 1.8), 4,58 м (2H, OCH$_2$), 4,82(4,89 м (2H, =CH$_2$), 5,30 ддм (1H, =CH, 17.2, 9,7 и 6,9), 6,51 ш (1H, NH), 7,16 д (2H, 7,30 м (2H), 7,37 м (1H, 7,3), 7,50 м (2H, 8,0) и 7,61-7,69 м (3H)-2Ph). Найдено, %: N 11,40; S 13,03. C$_{27}$H$_{26}$N$_4$OS$_2$. Вычислено, %: N 11,51; S 13,17. Соединения IVб-е получены аналогично (табл.).

ՕԿՏԱՀԻԴՐՕ-1Հ-ՊԻՐԱՆՕ[4Բ,3Բ:4,5]ՊԻՐԻԴՕ[2,3-D]ՊԻՐԻՄԻԴԻՆ-3,6-ԴԻԹԻՕՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՎԵՐՋԻՆԻՍ 3-Տ-ԱԼԿԻԼԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հ. Պ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՕՆԻԿՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Հաստատվել է, որ 2,2-դիմեթիլ-4-տետրահիդրոպիրանիլիդենմալոնաթթվի դինիտրիլի փոխազդեցությունը կրկնակի մոլյար հարաբերությամբ ֆենիլիզոթիոցիանատի հետ դիօքսանի միջավայրում մետաղական նատրիումի ներկայությամբ հանգեցնում է կրկնակի հետերոցիկլացման: Արդյունքում ստացվում է 1-իմինո-9,9-դիմեթիլ-2,5-դիֆենիլ-2,3,4,5,6,7,9,10-օկտահիդրո-1Հ-պիրանո[4Բ,3Բ:4,5]պիրիդո[2,3-d]պիրիմիդին-3,6-դիթիոն: Մեղմ պայմաններում ստացված են վերջինիս 3-Տ-ալկիլացված ածանցյալները:

SYNTHESIS OF THE OCTOHYDROPYRANO[4',3':4,5]PYRIDO[2,3-D]PYRIDIN-3,6-DITHIO AND ITS 3S-ALKYLDERIVATIVES

A. P. MKRTCHYAN, E.G. PARONIKYAN and A. S. NORAVYAN

Interaction between of dinitrile 2,2-dimethil-4-tetrahydropyraniliden malonyc acid with double mole quantity of phenylisothiocyanate in dioxan medium in the presense metallic sodium take place heterocyclisation. As result 1-imino-9,9-dimethyl-2,5-diphenyl-2,3,4,5,6,7,8,9,10-octohydro-1H-pyrano[4',3':4,5]pyrido[2,3-d]pyrimidin-3,6-dithion is form. 3-S-alkyl deriva-tives of the latter are also obtained in mild conditions.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Норавян А.С., Мкртчян А.П., Джагацпанян И.А., Акопян Р.А., Акопян Н.Е., Вартанян С.А.* // Хим.-фарм. ж., 1977, №9, с. 38.

[2] *Пароникян Е.Г., Мирзоян Г.В., Норавян А.С., Вартанян С.А.* // ХГС, 1987, №7, с. 989.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (0.88.8)

O-, N-ПРОИЗВОДНЫЕ АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗИНОВ

**В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН, М. Г. ОГАНИСЯН,
А. П. ЕНГОЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН**

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 3 XII 2001

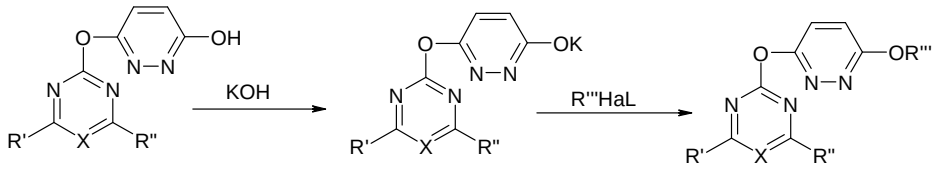
Показано, что в среде ацетона под действием едкого кали 6-/азинил(триазинил, пиримидинил)-2'/окси-3-оксипиридазины, реагируя в оксиформе, образуют соли, которые при взаимодействии с галогенидами в среде ДМФ образуют исключительно O-производные (II). Соответствующие N-замещенные производные соединений I синтезированы иным путем – реакицей хлоридов триметилазиниламмония (III) с 1--алкил(фенил)-3-оксипиридазонами-6 (IV), полученными гидразинолизом малеинангидрида посредством алкил(фенил)гидразинов.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

Замена атома водорода в окси-, меркапто- и аминогруппах азинов на алкильные радикалы обычно приводит к появлению или резкому увеличению биологической активности соединений по отношению к растениям. Например, 2-окси(меркапто)-4,6-бисалкиламино-*симм*-триазины совершенно лишены активности, а 2-метокси(метилтио)-4,6-бисалкиламино-*симм*-триазины проявляют высокую гербицидную активность [1]. Некоторые из этого ряда соединений представляют практический интерес. Препараты прометон и прометрин (2-метокси(метилтио)-4,6-бисизопропиламино-*симм*-триазин) нашли широкое применение в сельском хозяйстве для борьбы с сорняками в посевах ряда культур [2].

Исходя из этого с целью получения новых регуляторов роста растений было интересно синтезировать O,N-алкил(арил)производные ранее описанных азинилоксипиридазинов (I).

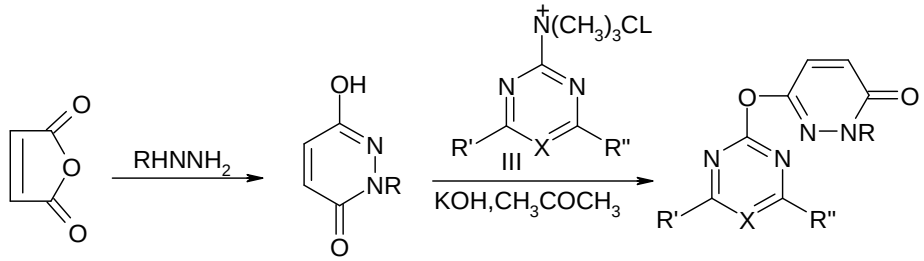
По данным литературы[3-5], незамещенный 3-оксипиридазон-6 в зависимости от условий алкилирования может образовать как N-, так и O-производные. Нами было показано, что в среде ацетона под действием едкого кали соединения I при взаимодействии с галогенидами в среде ДМФ образуют исключительно O-производные (II).



I а-д II а-о

I а,II а-в X = CH; R' = CH_3; R" = OCH_3; R''' = C_2H_5, $CH_2CH{=}CH_2$, $CH_2C_6H_5$. I б-д,II г-о X = N; R', R" = алкиламино; R''' = C_2H_5, $CH_2CH{=}CH_2$, $CH_2C_6H_5$.

Между тем, N-замещенные производные соединений I во избежание образования смесей N-O-производных синтезированы не путем алкилирования соединений I, а действием хлоридов триметилазиниламмония (III) с 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазонами-6 (IV), заблаговременно полученных гидразинолизом малеинангидрида посредством алкил(фенил)гидразинов.



IV а-в V а-н

IV а-в R = CH_3, C_3H_7, C_6H_5; V а-в X = CH; R'= CH_3; R"= OCH_3; R = CH_3, C_3H_7, C_6H_5; V г-н X = N; R', R" = алкиламино; R = CH_3, C_3H_7, C_6H_5.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-10” (в вазелиновом масле), спектры ПМР – на приборе “Mercury-300” с рабочей частотой 300 *МГц*, ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254”, проявление 2% $AgNO_3$ +2% БФС + 4% лимонной кислоты.

6-(Азинил(триазинил,пиримидинил)-2')окси-3-алкоксипиридазины IIа-о. К калиевой соли 0,01 *моля* азинилоксипиридазина I, полученной из 0,01 *моля* соответствующего азинилоксипиридазина и 0,7 *г* (0,01 *моля*) 84% порошкообразного едкого кали в 5 *мл* ацетона, добавляют 0,01 *моля* алкил(алкиларил)галогенида в 10 *мл* диметилформамида и продолжают перемешивание при 55-60°С до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола или смеси этанол:вода (2:1) (табл.1).

Таблица 1

6-(Азинил(триазинил,пиримидинил)-2')окси-3-алкоксипиридазины IIа-о

Соединение	X	R'	R"	R"'	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	ПМР спектр, ДМСО-d_6, δ, м.д.
IIа	CH	CH_3	OCH_3	C_2H_5	76	92 – 94	$C_{12}H_{14}N_4O_3$	1,15(3H,т,CH_3);2,3(3H,с,CH_3); 3,9(3H,с,OCH_3);4,33(2H,кв,CH_2); 6,46(1H,с,CH); 6,96(1H,д,CH); 7,35(1H,д,CH).
IIб	CH	CH_3	OCH_3	$CH_2CH=CH_2$	81	67 – 69	$C_{13}H_{14}N_4O_3$	2,3(3H,с,CH_3);3,9(3H,с,OCH_3); 4,58(2H, д,CH_2);5,2(2H,д,CH_2);5,58-6,0(1H,м, CH=CH_2); 6,4(1H,с,CH); 6,95(1H,д,CH); 7,3(1H,д,CH).
IIв	CH	CH_3	OCH_3	$CH_2C_6H_5$	89	118 – 120	$C_{17}H_{16}N_4O_3$	2,3(3H,с,CH_3);3,85(3H,с,OCH_3); 5,15(2H, с,CH_2); 6,4(1H,с,CH); 7,0(1H,д,CH); 7,2-7,4 (6H,м,CH и C_6H_5).
IIг	N	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	C_2H_5	78	148 – 150	$C_{13}H_{19}N_7O_2$	1,32(3H,т,CH_3);3,02 и 3,1(по 6H,с, 2$(NCH_3)_2$); 4,02(2H,кв,OCH_2); 6,84 и 7,23 (по 1H,д,CH=CH).
IIд	N	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$CH_2CH=CH_2$	84	124 – 126	$C_{14}H_{19}N_7O_2$	3,03 и 3,1(по 6H,с,2$(NCH_3)_2$); 4,57(2H,м, OCH_2); 5,2(2H,м,CH_2=);5,95(1H,м,CH=); 6,9 и 7,25(по 1H,д,CH=CH).
IIе	N	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$CH_2C_6H_5$	91	128 – 130	$C_{18}H_{21}N_7O_2$	3,02 и 3,1(по 6H,с,2$(NCH_3)_2$); 5,12(2H, с,OCH_2);6,64-7,43(7H,м,C_6H_5 и CH=CH).
IIж	N	NHC_2H_5	NHC_3H_{7-i}	C_2H_5	73	170 – 172	$C_{14}H_{21}N_7O_2$	1,15(9H,м,$(CH_3)_3$);1,23(3H,т,CH_3); 3,15-3,4(2H,м, NCH_2); 3,9-4,15(3H,м,NCH и OCH_2); 6,7-7,25 (4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH).

Таблица 1 (Продолжение)

IIз	N	NHC_2H_5	NHC_3H_{7-i}	$CH_2CH=CH_2$	82	162 – 164	$C_{15}H_{21}N_7O_2$	1,12(9H,м,$(CH_3)_3$);3,15-3,35(2H,м, NCH_2); 3,85-4,18(1H,м,NCH); 5,1(2H, уш.с,OCH_2);5,15-5,25(2H,м,CH_2=); 5,85 (1H,м,CH=); 6,65-7,42 (4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH).
IIи	N	NHC_2H_5	NHC_3H_{7-i}	$CH_2C_6H_5$	87	159 – 160	$C_{19}H_{23}N_7O_2$	1,12(9H,м,$(CH_3)_3$);3,15-3,35(2H,м,NCH_2); 3,85-4,18 (1H,м,NCH); 5,1(2H,уш.с, OCH_2); 6,65-7,42 (9H,м,C_6H_5,$(NH)_2$ и CH=CH).
IIк	N	NHC_3H_{7-i}	NHC_3H_{7-i}	C_2H_5	78		$C_{15}H_{23}N_7O_2$	1,12(12H,м,$(CH_3)_4$);1,25(3H,т,CH_3); 3,85-4,17 (4H, м, $(NCH)_2$ и OCH_2); 6,6-7,45 (4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH).
IIл	N	NHC_3H_{7-i}	NHC_3H_{7-i}	$CH_2CH=CH_2$	82	162 – 164	$C_{16}H_{23}N_7O_2$	1,15(12H,м,$(CH_3)_4$);3,85-4,2(2H,м, $(NCH)_2$);3,9-4,6(2H,уш.м,OCH_2);5,15-5,3 (2H,м,CH_2=);5,9(1H, м,CH=); 6,82-7,3 (4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH).
IIм	N	NHC_3H_{7-i}	NHC_3H_{7-i}	$CH_2C_6H_5$	85	186 – 187	$C_{20}H_{25}N_7O_2$	1,12(12H,м,$(CH_3)_4$);3,85-4,17(2H,м, $(NCH)_2$); 5,12 (2H,уш.м,OCH_2);6,6-7,45 (9H,м,C_6H_5,$(NH)_2$ и CH=CH).
IIн	N	NHC_2H_5	NHC_2H_5	C_2H_5	72	170 – 172	$C_{13}H_{19}N_7O_2$	1,12(6H,м,2.$NCH_2\underline{CH_3}$); 1,33(3H,т,$OCH_2\underline{CH_3}$);3,15-3,4 (4H,м,2.NCH_2); 4,0(2H,уш.м,OCH_2); 6,8-7,27(4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH).
IIо	N	NHC_2H_5	NHC_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	84	150 – 151	$C_{14}H_{19}N_7O_2$	1,12(6H,м,2.$NCH_2\underline{CH_3}$);3,12-3,4(4H,м, 2.NCH_2);4,56(2H,уш.м,OCH_2);5,22(2H,м,=CH_2);5,93(1H,м,CH=);6,83-7,3(4H,м, $(NH)_2$ и CH=CH).

Таблица 2

1-Алкил(арил)-3-/азинил(триазинил,пиримидинил-2')оксипиридазин-6-оны Va-н

Соединение	X	R'	R"	R	Выход, %	Т.пл., °C	Брутто-формула	ПМР спектр,ДМСО-d_6, δм.д.
Va	CH	CH_3	OCH_3	CH_3	65	106 – 108	$C_{11}H_{12}N_4O_3$	2,33(3H,с,CH_3);3,2(3H,с,NCH_3);3,9(3H,с, OCH_3); 6,4(1H,с,CH); 6,95 и 7,2(по 1H,д, CH=CH).
Vб	CH	CH_3	OCH_3	C_3H_7	81	48 – 50	$C_{13}H_{16}N_4O_3$	0,93(3H,т,CH_3); 1,8(2H,гек,CH_2); 2,36(3H,с, CH_3); 3,9(3H,с,OCH_3); 3,93(2H,т,CH_2); 6,4 (1H,с,CH); 6,9(1H,д,CH); 7,23(1H,д,CH).
Vв	CH	CH_3	OCH_3	C_6H_5	78	75 – 77	$C_{16}H_{14}N_4O_3$	2,36(3H,с,CH_3);3,93(3H,с,OCH_3); 6,4(1H,с, CH); 7,08(1H,д,CH);7,2(1H,д,CH);7,3-7,7(5H, м, C_6H_5).
Vг	N	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	CH_3	74	162 – 164	$C_{12}H_{17}N_7O_2$	3,03 и 3,1(по 6H,с,2.$N(CH_3)_2$); 3,62(3H, с,NCH_3); 6,87 и 7,08(по 1H,д,CH=CH).
Vд	N	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	C_3H_7	85	138 – 140	$C_{14}H_{21}N_7O_2$	0,95(3H,т,CH_3); 1,77(2H,м,CH_2); 3,02 и 3,1 (по 6H,с,2.$N(CH_3)_2$); 3,95(2H,т,NCH_2); 6,85 и 7,08(по 1H,д,CH=CH).
Ve	N	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	C_6H_5	79	188 – 189	$C_{17}H_{19}N_7O_2$	3,05 и 3,12(по 6H,с,2.$N(CH_3)_2$); 6,96-7,7(7H, м,C_6H_5 и CH=CH).
Vж	N	NHC_2H_5	NHC_3H_{7-i}	CH_3	79	236 – 238	$C_{13}H_{19}N_7O_2$	1,12 (9H,м,$(CH_3)_3$); 3,1-3,4 (2H,м,NCH_2); 3,6 (3H,уш.с,NCH_3);3,9-4,18(1H,м,NCH);6,65-7,28(4H, м,$(NH)_2$ и CH=CH).
Vз	N	NHC_2H_5	NHC_3H_{7-i}	C_3H_7	84	148 – 150	$C_{15}H_{23}N_7O_2$	0,95(3H,т,CH_3);1,15(9H,м,$(CH_3)_3$);1,8(2H,м, CH_2); 3,1-3,35(2H,м, $N\underline{CH_2}CH_3$);3,93(2H,м, NCH_2);3,9-4,18(1H,м,NCH);6,65-7,25(4H,м, $(NH)_2$ и CH=CH).
Vи	N	NHC_2H_5	NHC_3H_{7-i}	C_6H_5	82	170 – 172	$C_{18}H_{21}N_7O_2$	1,15(9H,м,$(CH_3)_3$); 3,2-3,42(2H,м,NCH_2); 3,9-4,2 (1H,м,NCH); 6,8-7,7 (9H,м,C_6H_5,$(NH)_2$ и CH=CH).
Vк	N	NHC_3H_{7-i}	NHC_3H_{7-i}	CH_3	76	249 – 250	$C_{14}H_{21}N_7O_2$	1,15 (12H,м,$(CH_3)_4$); 3,6(3H,ш.с,NCH_3); 3,9-4,15 (2H,м,2.NCH); 6,6-7,25(4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH)
Vл	N	NHC_3H_{7-i}	NHC_3H_{7-i}	C_3H_7	81	128 – 130	$C_{16}H_{25}N_7O_2$	0,95(3H,т,CH_3);1,15(12H,м,$(CH_3)_4$); 1,77(2H, м, CH_2); 3,9-4,15(4H,м,2.NCH и NCH_2); 6,6-7,25 (4H,м,$(NH)_2$ и CH=CH)
Vм	N	NHC_3H_{7-i}	NHC_3H_{7-i}	C_6H_5	84	165 – 167	$C_{19}H_{23}N_7O_2$	1,15(12H,м,$(CH_3)_4$);3,9-4,2(2H,м,2.NCH);6,6-7,65(9H,м,C_6H_5,$(NH)_2$ и CH=CH)
Vн	N	NHC_2H_5	NHC_2H_5	CH_3	78	226 – 227	$C_{12}H_{17}N_7O_2$	1,1(6H,м,2.$CH_2\underline{CH_3}$);3,15-3,35(4H,м, 2.$\underline{CH_2}CH_3$); 3,55(3H,с,NCH_3);6,82-7,13(4H,м, $(NH)_2$ и CH=CH).

1-Алкил(арил)-3-(Азинил(триазинил,пиримидинил)-2')окси-пиридазоны-6

Va-н. К смеси 0,01 *моля* калиевой соли 1-алкил(арил)-6-оксипиридазона-3 (IV) и 10 *мл* ацетона при 0-5°С порциями добавляют 0,01 *моля* хлорида триметилазиниламмония (III). Затем продолжают перемешивание при 50-55°С до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают, промывают водой (табл. 2).

ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻԴԱԶԻՆՆԵՐԻ O-, N-ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՑՅԱՆ, Մ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ և Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 6-/ազինիլ(տրիազինիլ,պիրիմիդինիլ)-2՝/օքսի-3-հիդրօքսիպիրիդազինները ացետոնի միջավայրում փոխազդում են կալիումի հիդրօքսիդի հետ օքսի ձևում, առաջացնելով համապատասխան կալիումական աղերը։ Վերջիններս դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ալկիլվում են ալկիլհալոիդներով՝ առաջացնելով համապատասխան O-ալկիլ ածանցյալներ (II)։ Իսկ ազինիլ(տրիազինիլ,պիրիմիդինիլ)օքսի-պիրիդազինների N-ալկիլ ածանցյալները ստացվել են ոչ թե ալկիլման ճանապարհով, այլ 1-ալկիլ(ֆենիլ)-3-օքսիպիրիդազոններ-6-ի (IV) և տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների (III) փոխազդեցությունից։

O-, N-DERIVATIVES OF AZINYLOXYPYRIDAZINES

V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN, M. H. HOVHANNISYAN, A. P. YENGOYAN and L. A. KHACHATRYAN

It has been shown that 6-/azinyl(triazinyl,pyrimidinyl)-2'/oxy-3-hydroxypyridazines react with potassium hydroxide in the oxy-form. The laters are alkylated with alkylhalides in the mediume of dimethylformamide forming corresponding O-alkyl derivatives (II). N-Alkyl derivatives of azinyl(triazinyl,pyrimidinyl)oxypyridazines are obtained not the way alkylation, but by intereaction of 1-alkyl(phenyl)-3-oxypyridazones-6 (IV) with chlorides of trimethylazinylammonia (III).

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Мельников Н.Н.* Пестициды.М., Химия, 1987, с. 640.
[2] *Мельников Н.Н.* Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 89.
[3] *Andre Le Berre, Jean Godin, Robert Garreau* // C. R. Acad. Sci., Paris, Ser.C, 1967, v. 10, №265, p. 570. // C.A., 1968, v. 68, №68948z.
[4] *John A.King, Freeman H. McMillan* // J. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3222.
[5] *Freeman H.Mcmillam, Kenneth A.Kun, Carol B. McMillam* // J. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 407.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 0.88.8

5-АРИЛОКСИПИРИМИДИНЫ

**В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН,
Э. А. КАЗАРЯН и А. П. ЕНГОЯН**

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

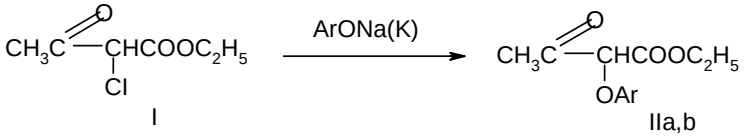
Поступило 3 V 2001

Действием фенолятов на α-хлорацетоуксусный эфир получены α-арилоксиацетоуксусные эфиры, образующие с гуанидином, циангуанидином и тиомочевиной 2-амино(цианамино, меркапто)-4-окси-5-арилокси-6-метилпиримидины. Осуществлены некоторые превращения полученных соединений. Аминопиримидины ацилированы, а меркаптопроизводные окислены до 2,4-диоксипиримидинов. Последние с оксихлоридом фосфора образуют 2,4-дихлорпроизводные, которые под действием метилата натрия переведены в 2-хлор-4-метоксипроизводные.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

Введение в а-положение ацетоуксусного эфира группировок, являющихся основными структурными фрагментами многих пестицидов, представляется перспективным в плане их эффективного поиска.

В продолжение исследований по изучению действия различных O,N,S-нуклеофилов на а-хлорацетоуксусный эфир [1] нами установлено, что при действии фенолятов на соединение I в среде диоксана или бензола образуются α-арилоксиацетоуксусные эфиры IIа,б, которые, помимо самостоятельного интереса в качестве возможных гербицидов, оказались удобными исходными веществами для синтеза мало изученных 5-арилоксипиримидинов.



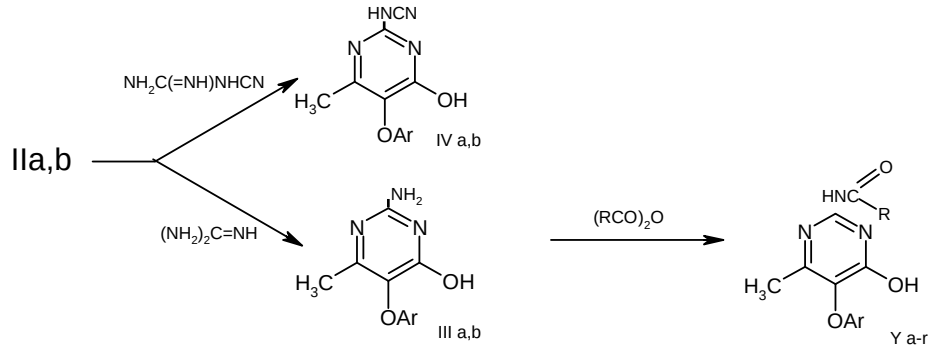
I IIa,b

a. Ar= C_6H_5

b. Ar=2.4- $Cl_2C_6H_3$

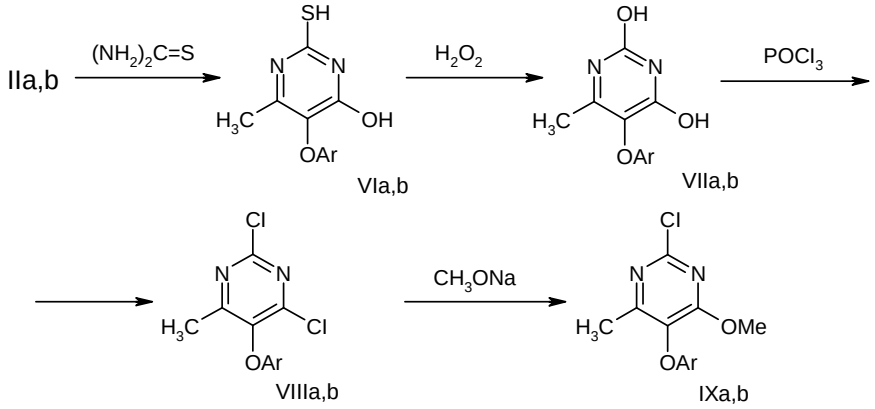
Взаимодействием гуанидина и циангуанидина с эфирами IIа,б получены соответствующие 2-амино- и 2-цианаминопиримидины III и IV. С учетом

высокой гербицидной активности анилидов карбоновых кислот [2] соединения III а,б ацилированы ангидридами кислот и переведены в 2-ациламино-5-арилоксипиримидины V а-г.



Va-b R=CH_3, Ar=C_6H_5, Vb-r R=CH_2CH_3, Ar=2,4-$Cl_2C_6H_3$

В продолжение работ по функционализации 5-арилоксипиримидинов синтезированы меркапто-, хлор- и метоксипроизводные этих систем. Путем циклоконденсации соединений IIа,б с тиомочевиной [3] получены 2-меркапто-4-окси-5-арилокси-6-метилпиримидины VI а,б, которые действием на них перекиси водорода превращены в 2,4-диокси-5-арилокси-6-метилпиримидины VII а,б. Реакцией последних с хлорокисью фосфора [4] синтезированы соответствующие 2,4-дихлорпроизводные VIII а,б, которые с метилатом натрия в мягких условиях образуют 2-хлор-4-метокси-5-арилокси-6-метилпиримидины IX а,б.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений записаны на приборе “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР^{1}Н – на спектрометре “Mercury-300” в ДМСО-D_6. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе ацетон-гексан (1:2), проявление 2% $AgNO_3$ +2% БФС+ 4% лимонной кислоты.

α-Арилоксиацетоуксусные эфиры IIа,б. Соединение IIа. К 11,6 *г* (0,1 *моля*) фенолята натрия в 50 мл диоксана добавляют 19,75 *г* (0,12 *моля*) соединения I и несколько кристаллов хлорхолинхлорида, реакционную смесь нагревают 7 *ч* при 100-110 ◦С. Приливают 150 *мл* воды, отделяют слой масла, который растворяют в 30 мл эфира и сушат $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 14,4 *г* (65 %) соединения II а, т. кип. 128-130 °/2 *мм*, $n_д^{20}$ 1,5030, d_4^{20} 1,1277. Найдено, %: С 65,30; Н 6,59. $C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 64,86; Н 6,31.

Соединение IIб. К 0,1 моля 2,4-дихлорфенолята калия, полученного из 16,45 *г* (0,1 *моля*) 2,4-дихлорфенола и 6,6 *г* (0,1 *моля*) 84 % порошкообразного КОН в 50 *мл* диоксана, добавляют 19,75 *г* (0,12 *моля*) соединения I, несколько кристаллов хлорхолинхлорида и смесь нагревают 7 *ч* при 100-110◦С. После обработки аналогично вышеописанной получают 20 *г* (69 %) соединения II б, т.кип. 159-160°/2 мм, $n_д^{20}$ 1,5158, d_4^{20} 1,2863. Найдено, %: С 50,27; Н 4,48; Cl 24,00. $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$. Вычислено, %: С 49,48; Н 4,12; Cl 24,40.

2-Амино-4-окси-5-арилокси-6-метилпиримидины IIIа,б. Смесь 1,5 *г* (0,012 *моля*) гуанидин нитрата, 0,82 *г* (0,01 *моля*) пропилата натрия и 0,01 *моля* соединения II а,б при перемешивании нагревают при 120°С 3-3,5 *ч*. Отгоняют пропанол, остаток растворяют в 10 *мл* теплой воды, фильтруют и фильтрат подкисляют CH_3COOH. Выпавший осадок соединений III а,б отфильтровывают, промывают 10 *мл* воды. Выход соединения III а 1,95 *г* (90 %), т. пл. 260-261° С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1580, 1560(C=N, C=C), 3500-3100 (OH, NH_2). Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 2,05 с (3Н, CH_3); 6,5с (2Н, NH_2); 6,85-7,4 м (5Н, Ar); 11,2 ш.с. (1Н, OH). Найдено, %: С 60,48; Н 5,36; N 19,61. $C_{11}H_{11}N_3O_2$. Вычислено, %: С 60,83; Н 5,05; N 19,35. Выход соединения III б 2,03 г (71 %), т. пл. >280°С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1580, 1550(C=N, C=C), 3530-3100 (OH, NH_2). Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 2,07 с (3Н, CH_3); 6,6с (2Н, NH_2); 7,0-7,5 м (3Н, Ar); 11,1 ш.с. (1Н, OH). Найдено, %: Cl 25,27; N 14,24. $C_{11}H_9Cl_2N_3O_2$. Вычислено, %: Cl 24,83; N 14,68.

2-Цианамино-4-окси-5-арилокси-6-метилпиримидины IVа,б. Смесь 0,84 *г* (0,01 *моля*) циангуанидина, 0,7 *г* (0,01 *моля*) 84 % порошкообразного КОН и 0,01 *моля* соединения IIа,б нагревают 2 *ч* при 145-150 (С. Добавляют 15 *мл* воды, фильтруют от мути и фильтрат подкисляют CH_3COOH. Выпавший осадок соединений IV а,б отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 1,7 *г* (70 %) соединения IV а, т. пл. 246-247(С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1575, 1550 (C=N, C=C), 2220 (CN), 3500-3200 (OH, NH). Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д.: 2,1 с (3Н, CH_3); 6,85-7,3 м (5Н, Ar); 7,35 с (1Н, NH); 10,90 о.ш.с. (1Н, OH). Найдено, %: С 59,07; Н 4,43; N 23,48. $C_{12}H_{10}N_4O_2$. Вычислено, %: С 59,50; Н 4,13; N 23,14. Выход соединения IV б 2,33г (75 %), т. пл. 256-258 °С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1580, 1560 (C=N, C=C), 2230 (CN), 3500-3200 (OH, NH). Спектр ПМР, δ, м.д.: 2,08 с (3Н, CH_3); 7,0-7,45 м (3Н, Ar); 7,50 с (1Н, NH); 10,85 о.ш.с. (1Н, OH). Найдено, %: Cl 22,98; N 17,67. $C_{12}H_8Cl_2N_4O_2$. Вычислено, %: Cl 22,83; N 18,00.

2-Ациламино-4-окси-5-арилокси-6-метилпиримидины Vа-г. Смесь 0,01 *моля* соединения IIIа,б в 6 *мл* ангидрида карбоновой кислоты нагревают 6 *ч* при

95-100 ° С. При охлаждении выливают в воду, нейтрализуют $NaHCO_3$ до pH 6 и отфильтровывают. Получают соединения Va-г, данные которых представлены в таблице.

2-Меркапто-4-окси-5-арилокси-6-метилпиримидины VIa,б. К 1,62 *г* (0,03 *моля*) метилата натрия в 14 *мл* метанола при перемешивании добавляют 0,76 *г* (0,01 *моля*) тиомочевины, затем 0,01 *моля* соединений II а,б. Смесь кипятят 7-8 *ч*, отгоняют метанол, остаток растворяют в 10 *мл* воды, фильтруют от мути, фильтрат подкисляют CH_3COOH. Выпавший осадок соединений VIa,б отфильтровывают, фильтр промывают 5 *мл* воды. Получают 2,28 *г* (97 %) соединения VIa, т.пл. > 270 ° С. ИК-спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1560 (C=N, C=C), 1680 (C=O), 2550-2600 (SH), 3500-3300 (OH). Найдено, %: N 11,48; S 13,94. $C_{11}H_{10}N_2O_2S$. Вычислено, %: N 11,97; S 13,68. Выход соединения VI б 2,82 г (93 %) т.пл. > 270°С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1580, 1555 (C=N, C=C), 1680 (C=O), 2550-2600 (SH), 3600-3300 (OH). Найдено, %: Cl 23,08; N 8,88; S 10,89. $C_{11}H_8Cl_2N_2O_2S$. Вычислено, %: Cl 23,43; N 9,24; S 10,56.

2,4-Диокси-5-арилокси-6-метилпиримидины VII а,б [5]. К раствору 1,6 *г* (0,04 *моля*) NaOH и 0,01 *моля* соединений VI а,б в 10 *мл* воды при 50-60◦С порциями добавляют 9 *мл* 17 % H_2O_2. Реакционную смесь нагревают 40 *мин* при 60◦С и после охлаждения раствор подкисляют конц. HCl. Выпавший осадок соединений VIIa,б отфильтровывают, фильтр промывают 15 *мл* воды. Получают 1,6 *г* (73 %) соединения VII а, т.пл. > 270° С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1585, 1550 (C=N, C=C), 1675 (C=O), 3500-3300 (OH, NH). Найдено, %: С 60,85; Н 4,21; N 13,07. $C_{11}H_{10}N_2O_3$. Вычислено, %: С 60,55; Н 4,59; N 12,84. Выход соединения VII б 2,0 г (69 %) т.пл. > 270 ° С. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1580, 1560 (C=N, C=C), 1670 (C=O), 3500-3320 (OH, NH). Найдено, %: Cl 24,39; N 10,05. $C_{11}H_8Cl_2N_2O_3$. Вычислено, %: Cl 24,74; N 9,76.

В спектрах ЯМР^{1}Н соединений VI и VII сигналы SH и OH групп проявляются в виде очень широких сигналов и вследствие их низкой растворимости трудно различимы.

2,4-Дихлор-5-арилокси-6-метилпиримидины VIII а,б. К суспензии 0,01 *моля* соединения VII а,б в 7 *мл* $POCl_3$ добавляют 2 *мл* диметиланилина и смесь нагревают при 120° С 5-6 *ч*. Отгоняют избыток $POCl_3$, остаток выливают на колотый лед и нейтрализуют NH_4OH до pH 7. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 10 *мл* воды. Получают 1,68 *г* (66%) соединения VIII а, т.пл. 127-129° С (гептан). R_f 0,43. Спектр ЯМР^{1}Н,

Таблица

Данные физико-химического анализа соединений V а-г

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено,% / Вычислено,%		Спектр ЯМР^{1}Н, δ, м.д. (ДМСО)
				Cl	N	
Va	80	237-238	$C_{13}H_{13}N_3O_3$	–	16,50 / 16,21	2,10с (3Н, С(=О)СН$_3$); 2,15с (3Н, СН$_3$); 6,80-7,40 м (5Н, С$_6$Н$_5$); 8,90 ш.с. (1Н, NH); 11,20 ш.с. (1Н, ОН).
Vб	79	193-195	$C_{14}H_{15}N_3O_3$	–	15,03 / 15,38	1,35т (3Н, СН$_2$СН$_3$, I=6,2 Гц); 2,15с (3Н, СН$_3$); 2,40 к (2Н, СН$_2$,СН$_3$, I=6,2 *Гц*); 6,75-7,40 м (5Н, С$_6$Н$_5$); 8,80 ш.с.(1Н, NH); 11,20 ш.с. (1Н, ОН).
Vв	65	283-285	$C_{13}H_{11}Cl_2N_3O_3$	21,48 / 21,64	12,48 / 12,80	2,10с (3Н, С(=О)СН$_3$); 2,20с (3Н, СН$_3$); 7,30-7,60 м (3Н, С$_6$Н$_3$); 8,80 ш.с. (1Н, NH); 11,25 ш.с. (1Н, ОН).
Vг	84	275	$C_{14}H_{13}Cl_2N_3O_3$	21,05 / 20,76	12,53 / 12,28	1,35т (3Н, СН$_2$СН$_3$, I=6,2 *Гц*); 2,35 к (2Н, СН$_2$,СН$_3$, I=6,2 *Гц*); 7,40-7,70 м (3Н, С$_6$Н$_3$); 8,90 ш.с.(1Н, NH); 11,20 ш.с. (1Н, ОН).

δ, м.д.: с (3H, CH_3); 6,85-7,35 м (5H, C_6H_5). Найдено, %: Cl 27,37; N 11,25. $C_{11}H_8Cl_2N_2O$. Вычислено, %: Cl 27,84; N 10,98. 1,95 г (60%) соединения VIII б, т.пл. 87-89 ° С (гептан). R_f 0,40. Спектр ЯМР^{1}H, δ, м.д.: 2,27 с (3H, CH_3); 6,92-7,40 м (3H, C_6H_3). Найдено, %: Cl 44,20; N 9,00. $C_{11}H_6Cl_4N_2O$. Вычислено, %: Cl 43,82; N 8,64.

2-Хлор-4-метокси-5-арилокси-6-метилпиримидины (IXа,б). К метилату калия, полученного из 0,66 *г* (0,01 *моля*) 84 % порошкообразного KOH в 25 *мл* метанола, добавляют 0,01 *моля* соединения VIII а,б и реакционную смесь нагревают при 80 ° С в течение 4 *ч*. Отгоняют метанол, остаток обрабатывают 10 *мл* воды и отфильтровывают выпавший осадок IX а,б. Получают 2,05 *г* (82%) соединения IX а, т.пл. 86-88° С (гептан). R_f 0,38. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1585, 1560 (C=N, C=C), 1160-1250 (C-O-C). Спектр ПМР, δ, м.д.: 2,25с (3H, CH_3); 3,72с (3H, OCH_3), 6,80-7,32 м (5H, C_6H_5). Найдено, %: Cl 14,55; N 10,84. $C_{12}H_{11}ClN_2O_2$. Вычислено, %: Cl 14,17; N 11,18. 1,8 *г* (56%) соединения IX б, т.пл. 103-105 ° С (гептан-бензол, 1:1). R_f 0,41. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1555 (C=N, C=C), 1150-1240 (C-O-C). Спектр ПМР, δ, м.д.: 2,28с (3H, CH_3); 3,70с (3H, OCH_3), 6,90-7,40 м (3H, C_6H_3). Найдено, %: Cl 32,92; N 8,55. $C_{12}H_9Cl_3N_2O_2$. Вычислено, %: Cl 33,33; N 8,76.

5-ԱՐԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ, Է. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

α-Քլորացետոքացախաթթվային եթերի և ֆենոլատների փոխազդմամբ ստացվել են α-արիլօքսիացետոքացախաթթվային եթերներ, որոնք գուանիդինի,ցիանգուանիդինի և թիոմիզանյութի հետ առաջացնում են համապատասխան 2-ամինա/ցիանամինա, մերկապտա/-4-հիդրօքսի-5-արիլօքսի-6-մեթիլպիրիմիդիններ։ Իրականացված են ստացված միացությունների որոշ փոխարկումներ։Ամինապիրիմիդինները ացիլվել են, իսկ մերկապտաածանցյալները օքսիդացվել են մինչև 2,4-դիօքսիպիրիմիդինների, իսկ այնուհետև՝ քլորացվել։ 2,4-Դիքլորածանցյալները մեթիլատի առկայությամբ առաջացնում են 2-քլոր-4-մեթօքսիածանցյալները։

5-ARYLOXYPYRIMIDINES

V. V. DOVLATYAN, K. A. ELIAZYAN, V. A. PIVAZYAN, E. A. GHAZARYAN and A. P. ENGOYAN

By interaction of α-chloroacetoacetic ethyl esters and phenolates α-aryloxyacetoacetic ethyl esters have been obtained, which reacted with guanidine, cyanoguanidine and thiourea and gave corresponding 2-amino(cyanamino, mercapto)-4-hydroxy-5-aryloxy-6-methylpyrimidines. Some transformations of the obtained compounds have been realized. Aminopyrimidines have been acylated, and mercaptoderivatives have been oxidated till to 2,4-dioxypyrimidines, and afterwards have becn chlorated. By interaction of 2,4-dichloroderivatives with sodium methylate 2-chloro-4-methoxyderivatives have been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Довлатян В.В., Элиазян К.А., Пивазян В.А., Казарян Э.А., Енгоян А.П., Григорян Р.Т., Мирзоян Р.Г.* // ХГС, 2000, №5, с. 677.

[2] *Мельников Н.Н., Новожилов К.А., Белан С.Р., Пылова Т.Н.* Справочник по пестицидам, М., Химия, 1985, с. 238.

[3] *Ароян А.А., Крамер М.С.* // Синтезы гетероциклических соединений, АН Арм. ССР, вып IX, 1972, с. 56.

[4] *Yamaoka N., Aso K.* // J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1462.

[5] *Ароян А.А., Крамер М.С.* // Синтезы гетероциклических соединений, АН Арм. ССР, вып IX, 1972, с. 57.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 615.778.25 + 547

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(П-АМИНОБЕНЗОЛ-СУЛЬФАМИДО)-ТИАЗОЛА И 2,3-ДИГИДРО-2-МЕТИЛ-1,4 - НАФТОХИНОН-2-СУЛЬФОНАТА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, А. А. АВЕТИСЯН и М. Г. САРГСЯН

Ереванский государственный университет

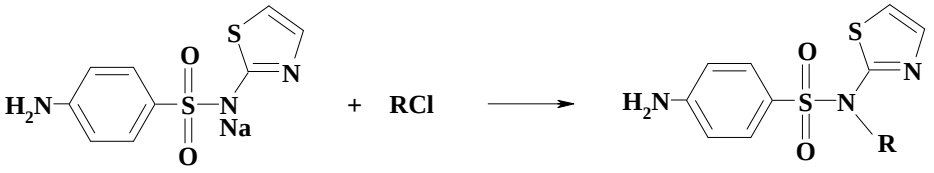
Поступило 4 V 2001

Взаимодействием натриевых производных 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазола и 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфоната с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты, этиленхлоргидрином, эпихлоргидрином, N-хлорметилпирролидином и бензоилхлоридом синтезирован ряд новых производных 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазола и 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфоната – потенциально биологически активных веществ.

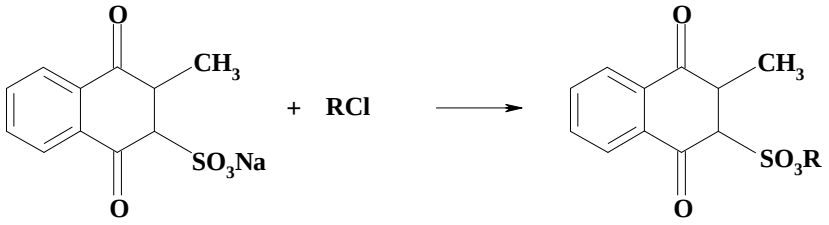
Табл. 1, библ. ссылок 5.

Общеизвестна роль сульфамидных препаратов для лечения инфекционных заболеваний [1-5].

Целью данной работы является синтез новых водорастворимых производных 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазола (I) и 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфоната (II), являющихся исходными веществами для синтеза гетероциклических соединений, представляющих интерес для фармацевтической и биологической химии. Изучено взаимодействие натриевых производных I и II с галогенсодержащими соединениями различных классов. Разработаны оптимальные условия реакции и установлено, что хорошие выходы продуктов реакции получаются в случае бензсульфамидного препарата в диметилформамиде, а в случае сульфонатного – в абсолютном этаноле (VIII), водном этаноле (VI) и водной среде (VII, IX).



I III-V



II VI-IX

(IV, VII) R = -CH_2CH_2OH; (V, VI) R = -$CH_2COOC_2H_5$;

(III) R = -CH_2-CH-CH_2; (VIII) R = -CH_2N-$(CH_2)_3$-CO); (IX) R = -CO-C_6H_5 (IX).

O

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировались на приборе “Tesla BS-497 (100 *МГц*)”, внутренний стандарт – ГМДС. ИК спектры сняты на спектрофотометре “UR-20”. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системах четыреххлористый углерод-хлороформ (2,5:1) для соединений III-V и этанол-бензол (3:1) для соединений VI-X, проявление – парами йода.

2-[п-Аминобензол-N-(глицидил)сульфамидо]-тиазол (III). К 10 *ммолям* I добавляли 20 *мл* абслютного диметилформамида и 10 *ммолей* мелко нарезанного металлического натрия. Смесь нагревали на водяной бане в течение 1 *ч*, затем по каплям добавляли 10 *ммолей* эпихлоргидрина. Смесь нагревали на водяной бане 5-6 *ч*. Полученное после удаления осадка (NaCl) и отгонки растворителя кристаллическое вещество III (табл.) хорошо растворяется в диметилформамиде, этаноле, не растворяется в воде, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, диоксане.

Аналогично получены соединения IV, V (табл.) с использованием вместо диметилформамида абсолютного этилового спирта. Вещество IV

Таблица

Выходы, температуры плавления, данные ТСХ и элементного анализа соединений III-IX

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				R_f
			C	H	N	S		C	H	N	S	
III	63	190	48,00	3,96	13,08	20,09	$C_{12}H_{13}N_3O_3S_2$	48,30	4,02	13,00	19,81	0,50
IV	67	143	43,93	3,87	13,81	21,00	$C_{11}H_{13}N_3O_3S_2$	44,15	4,35	14,05	21,40	0,54
V	69	183	45,69	3,97	11,99	18,49	$C_{13}H_{15}N_3O_4S_2$	45,75	4,40	12,32	18,77	0,47
VI	50	90	52,46	4,29	–	9,00	$C_{15}H_{16}O_7S$	52,94	4,71	–	9,41	0,60
VII	80	177–178	51,89	4,49	–	10,29	$C_{13}H_{14}O_6S$	52,35	4,70	–	10,74	0,60
VIII	53	–	54,31	4,35	3,51	8,99	$C_{16}H_{17}NO_6S$	54,70	4,84	3,99	9,12	0,65
IX	63	72–75	59,79	3,85	–	8,63	$C_{18}H_{14}O_6S$	60,34	3,91	–	8,94	0,65

хорошо растворяется в горячем спирте, воде, диметилформамиде, не растворяется в эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде. Вещество V растворяется в горячем спирте, диметилформамиде, не растворяется в воде, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде.

ИК спектр для III-V, ν, *см*$^{-1}$: 1480 (>C=N-); 1605 (Ar); для III 860 (эпоксидное кольцо); 1150 (-SO_2-N<); 3350 (-NH_2): для IV 3100-3500 (-NH_2, -OH).

ЯМР ^{1}H спектры для III-V ((, м. д.): 5,71шс(2H, $\underline{NH_2}$); 6,48д, 7,08д(2H, в тиазоле); 7,31-7,86м(4H, Ar); 3,54д(2H, -CH-$\underline{CH_2}$-O) (III); 3,74м(H, -$\underline{CH}$-CH_2-O) (III); 4,20д(2H, -$\underline{CH_2}$-N<)(III); 2,16шс(2H, -CH_2-CH_2-$\underline{OH}$) (IV); 3,40т(2H, -$\underline{CH_2}$-CH_2-OH) (IV); 3,72т(2H, -CH_2-$\underline{CH_2}$-OH) (IV); 1,13т (3H, -$OCH_2\underline{CH_3}$) (V); 2,80к(2H, -$O\underline{CH_2}CH_3$) (V); 4,02с(2H, -$\underline{CH_2}$-N<)(V).

2,3-Дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфонат уксусной кислоты (VI). К 10 *мл* 1% водного раствора (0,4 *ммоля*) 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфоната натрия добавляли 0,4 *ммоля* этилового эфира монохлоруксусной кислоты в 5 *мл* этанола. Смесь нагревали на водяной бане 8 *ч*, затем экстрагировали несколько раз эфиром. После удаления эфира получено соединение VI.

Аналогично получены вещества VII-IX. Для получения VIII реакционную смесь нагревали на водяной бане 2 *ч*, а для получения IX смесь перемешивалась при комнатной температуре 24 *ч* (табл.). Вещества VI-VIII растворяются в воде, диметилсульфоксиде, спирте, не растворяются в хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде.

ИК спектр для VI-IX, ν, *см*$^{-1}$: 1380-1470 (-0-$S0_2$-); 1600 (Ar); 1700-1740 (C=0); 3200-3500 (-OH).

ЯМР ^{1}H спектр для VI-IX (δ м.д.): 2,02с(3H, CH_3); 4.23к(H, в хиноне); 6,52с(H, в хиноне); 7,77-8,07м(4H, Ar); 1,21т (3H, -$OCH_2\underline{CH_3}$) (VI); 2,86к(2H, -$O\underline{CH_2}CH_3$) (VI); 4,53с(2H, $\underline{CH_2}$-N<)(VI); 2,24шс(2H, -CH_2-CH_2-$\underline{OH}$) (VII); 3,46т(2H, -$\underline{CH_2}$-CH_2-OH) (VII); 3,77т(2H, -CH_2-$\underline{CH_2}$-OH) (VII); 2,82-2,99м(6H, лактам) (VIII); 4,54т(2H, $\underline{CH_2}$-лактам) (VIII); 7,37с(5H, -CO$\underline{Ph}$) (VIII).

2-(Պ-ԱՄԻՆՈԲԵՆԶՈԼՍՈՒԼՖԱՄԻԴՈ)-ԹԻԱԶՈԼԻ ԵՎ 2,3-ԴԻՀԻԴՐՈ-2-ՄԵԹԻԼ-1,4-ՆԱՎԹՈՔԻՆՈՆ-2-ՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Մ. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

2-(պ-Ամինոբեզոլսուլֆամիդո)-թիազոլի և 2,3-դիհիդրո-2-մեթիլ-1,4-նավթոքինոն-2- սուլֆոնատի նատրիումական ածանցյալների փոխազդեցությունը մոնոքլորքացախաթթվի էթիլէսթերի, էթիլենքլորհիդրինի, էպիքլորհիդրինի, N-քլորմեթիլպիրրոլիդոնի և բենզոիլքլորիդի հետ բերում է համապատասխանաբար 2-[պ-ամինոբենզոլ-N-էթօքսիկարբոնիլմեթիլ) սուլֆամիդո]-, 2-[պ-ամինոբենզոլ-N-օքսիէթիլ)սուլֆամիդո]-, 2-պ-ամինոբենզոլ-N-(գլիցիդիլ)սուլֆամիդո]-թիազոլի և 2,3-դիհիդրո-2-մեթիլ-1,4-նավթոքինոն-2-սուլֆոնատքացախաթթվի էթիլէսթերի, 2,3-դիհիդրո-2-մեթիլ-1,4-նավթոքինոն-2-((-օքսիէթիլ)սուլֆոնատի, 2,3-դիհիդրո-2-մեթիլ-1,4-

նավթոխինոն-2-(պիրրոլիդինոմեթիլ) սուլֆոնատի և 2,3-դիհիդրո-2-մեթիլ-1,4-նավթոխինոն-2-(բենզոիլ)սուլֆոնատի:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 2-(P-AMINOBENZENESULFAMIDO)-THIAZOL AND 2,3-DIHYDRO-2-METHYL-1,4-NAPHTOQUINONE-2-SULFONATE

E. G. MESROPYAN, G. B. HAMBARDZUMYAN, A. A. AVETISSYAN and M. G. SARGSYAN

The interaction of sodium derivatives of 2-(p-aminobenzenesulfamido)-thiazol and 2.3-dihydro-2-methyl-1,4-naptoquinone with monochloracetic acid ethyl ester, ethylenechlorhydrine, epichlorhydrine, N-chlormethylpyrrolidine and benzylchloride lead to formation of 2-[p-aminobenzene-N-(ethoxycarbonylmethyl)]-, 2-[p-aminobenezene-N-(oxyethyl)sulfamido)]-thiazol, and 2,3-dihydro-2-methyl-1,4-naphtoquinone-2-sulfonate ethylacetate, 2,3-dihydro-2-methyl-1,4-naphtoquinone-2-(β-oxyethyl)-sulfonate, 2,3-dihydro-2-methyl-1,4-naphtoquinone-2-(pyrrolidinomethyl)-sulfonate, 2,3-dihydro-2-methyl-1,4-naphtoquinone-2-(benzoyl)-sulfonate.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Медицина, 1972, т. 2, с. 320.
[2] *Мелентьева Г.А.* Фармацевтическая химия. т.1, М., Медицина, 1976, с. 312.
[3] *Ушаков С.Н., Богомова Л.Г., Давиденков В.В.* Актуальные вопросы переливания крови. М., Медгиз, 1954. вып. 3, с. 107.
[4] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 1, с. 118.
[5] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г,Б., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 3, с. 462.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ N,N'-ДИМЕТИЛАМИНО-(R)-АЛАНИНА И N,N'-ДИЭТИЛАМИНО-(R)-АЛАНИНА ЧЕРЕЗ ХИРАЛЬНЫЙ Ni^{2+} КОМПЛЕКС ОСНОВАНИЙ ШИФФА ДЕГИДРОАЛАНИНА

А. С.САГИЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЯН, К. А. МАНГАСАРЯН, В. С. МИРЗОЯН, С. М. ВАРДАПЕТЯН, ЛОНГ ТАО, ЦУИ ВЕЙДОНГ, ШИ Ю-ХУ и ВЕЙ ДОНГ

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван

Институт прикладной биотехнологии
Синцьзянской сельскохозяйственной АН КНР, г. Урумчи

Поступило 25 II 2002

Разработан эффективный метод стереоселективного синтеза оптически активного N,N'-диметиламино-(R)- и N,N'-диэтиламино-(R)-аланинов присоединением диметиламина и диэтиламина к активированной двойной C=C связи дегидроаланина в хиральном комплексе иона Ni^{2+} оснований Шиффа с хиральным индуцирующим реагентом (R)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном. Стереоселективность нуклеофильного присоединения превышает 96%. Оптическая чистота целевых аминокислот N,N'-диметиламино-(R)- и N,N'-диэтиламино-(R)-аланинов после непосредственного разложения реакционной смеси превышает 98%.

Библ. ссылок 5.

Оптически активные β– N-аминозамещенные производные аланина успешно применяются в медицине и фармакологии для синтеза физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1,2]. Особый интерес представляют β-N-аминозамещенные производные (R)-аланина, которые являются чужеродными для организма как по химической структуре, так и по абсолютной конфигурации.

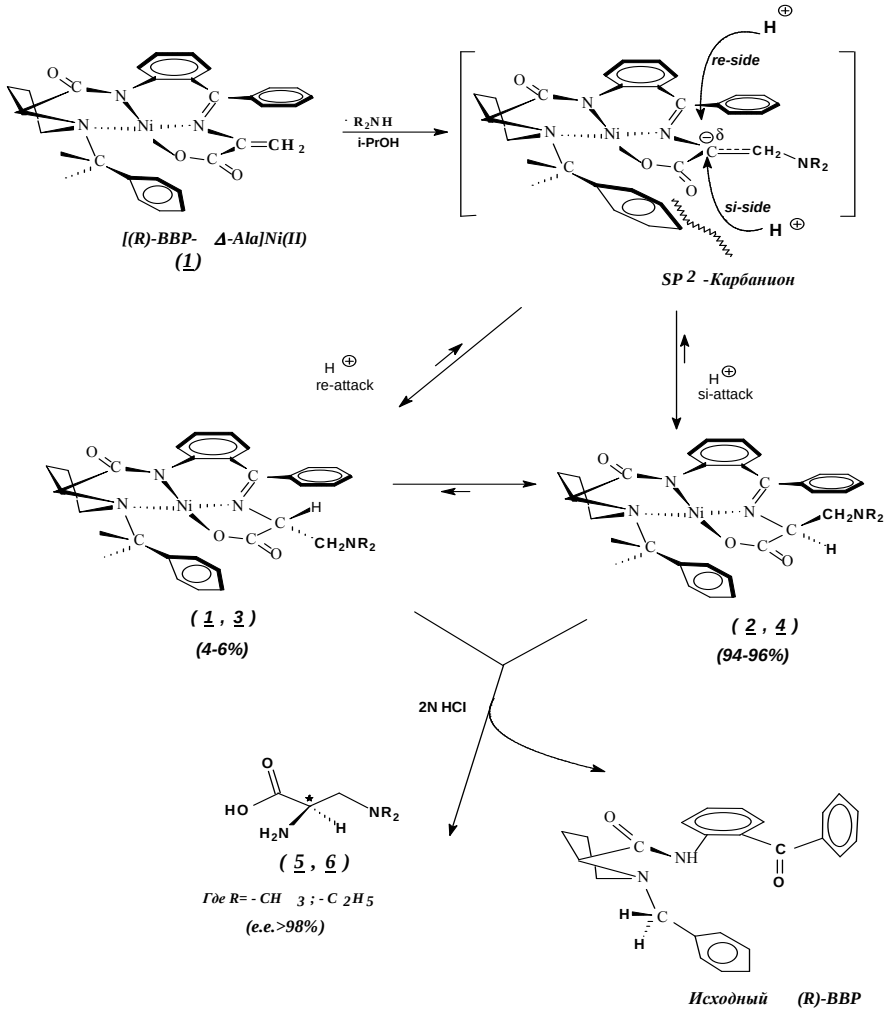
Ранее был разработан метод асимметрического стереоселективного синтеза -N-аминозамещенных производных (S)-аланина присоединением соответствующих аминов к хиральному комплексу иона Ni^{2+} оснований Шиффа дегидроаланина и (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона с последующим разложением продуктов присоединения и выделением целевых аминокислот. В частности, были синтезированы (S)-β- (N,N' – диметиламино) –

, (S)−β−(N,N'−диэтиламино)−, (S)−β−(N,N'− диэтаноламино)- и (S)-β-(N-этаноламино)аланины с высокой стереоселективностью (90-94%) [2].

В настоящей работе сообщается об асимметрическом присоединении диметиламина и диэтиламина к двойной C=C связи дегидроаланина в хиральном комплексе иона Ni^{2+} основания Шиффа с хиральным карбонильным соединением (R)-2-N-(N'-бензилпролил)-аминобензофеноном с образованием небелковых аминокисβ-(N,N'-диметиламино)- и β-(N,N'-диметиламино)аланинов (R)-абсолютной конфигурации с высокой оптической чистотой.

Хиральный плоско-квадратный комплекс иона Ni^{2+} основания Шиффа дегидроаланина с хиральным карбонильным соединением (R)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном ([(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II)) был синтезирован согласно [4]. Комплекс [(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) (**1**) вступает в реакцию асимметрического нуклеофильного присоединения с диметиламином в изопропаноле при комнатной температуре (схема).

Схема



За ходом реакции нуклеофильного присоединения удобно следить методом ТСХ на SiO_2 в системе растворителей ацетон-хлороформ (1:2), т. к. продукты реакции присоединения отличаются от исходного комплекса ***1*** значением R_f.

Присоединение нуклеофила происходит в условиях основного катализа. При этом на начальных участках реакции избыток основного диастереомера с меньшим значением R_f на SiO_2 (R,R)-абсолютной конфигурации (***2***, ***4***) составляет 55-60%, что является следствием кинетической стереоселективности. Затем постепенно количество этого диастереомера увеличивается вследствие установления термодинамического равновесия. Равновесное соотношение диастереомеров (R,S)- и (R,R)-абсолютной конфигурации достигается до 95:5%.

После завершения реакции присоединения (~48 *ч*) реакционную смесь разлагают 6N HCI при комнатной температуре, упаривают, исходный хиральный реагент (R)-BPB фильтруют, фильтрат упаривают и кристаллизуют целевую аминокислоту из смеси вода-изопропанол (1:1). Выходы дигидрохлорида (R)-N,N'-диметил- (***5***) и (R)-N,N'-диэтиламиноаланинов (***6***) составляют 75-80% из расчета на исходное количество комплекса дегидроаланина (***1***). Значения удельного вращения ($[\alpha]_D^{25}$) полученных образцов свидетельствуют о высокой оптической чистоте синтезированных дигидрохлоридов (R)-N,N'-диметил- и (R)-N,N'-диэтиламиноаланинов (см. экспер. часть).

Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота "Reanal" (Будапешт), $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, i-PrOH, HCl, ионообменная смола Ку-2х8, C_2H_5OH "Реахим" (СССР). Спектр ЯМР ^1H снимали на приборе "Mercury 300 BB" (300 *МГц*), удельное вращение ($[\alpha]_D^{25}$) измеряли на спектрополяриметре "Perkin-Elmer-241". Исходный хиральный реагент (R)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенон ((R)-BPB) синтезировали согласно [5], используя (R)-пролин взамен (S)-пролина. Исходный комплекс [(R)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) был синтезирован согласно [4].

Синтез (R)-N,N'-диметиламиноаланина (5) и (R)-N,N'-диэтиламиноаланина (6). Асимметрическое присоединение аминов к комплексу [(R)-BBP-Δ-Ala]Ni(II) и выделение оптически активных аминокислот (R)-N,N'-диметил- (**5**) и (R)-N,N'-диэтиламиноаланинов (**6**) проводили по следующей общей методике.

Смесь 20 *г* (39 *ммоля*) комплекса [(R)-BPB-Δ-Ala]Ni(II), 17 *мл* 4,1 N $(CH_3)_2NH$ (или 19 *мл* 3,8 N $(C_2H_5)_2NH$) в изопропаноле и 40 *мл* изопропанола перемешивают при комнатной температуре до образования гомогенной смеси и оставляют при такой же температуре в течение 48 *ч*. За ходом реакции присоединения можно следить методом ТСХ на SiO_2 в системе растворителей $CHCI_3$:CH_3COCH_3 (3:1). Затем к смеси медленно при комнатной температуре добавляют 6N HCl и перемешивают в течение 30 *мин*. Осадок гидрохлорида исходного (R)-BPB фильтруют, фильтрат концентрируют под вакуумом,

добавляют H_2O и остаток (R)-ВРВ·HCl повторно фильтруют. Кристаллы объединяют и сушат под вакуумом при 50°С. После сушки получают 16 *г* (R)-ВРВ·HCl (97,2%). Водный фильтрат концентрируют под вакуумом до маслообразной смеси, добавляют этанол, нагревают до полного растворения и кристаллизуют при -5°С. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора и перекристаллизуют из этанола. Получают 4,6 *г* (52,6%) (R)-N,N'-диметиламиноаланина·2HCl·H_2O (***5***) или 5,4 *г* (68%) (R)-N,N'-диэтиламиноаланина· 2HCl·H_2O (***6***).

(R)-N,N'-Диметиламиноаланин·2HCl·H_2O(5). Найдено, %: С 27,11; Н 7,43; N 12,64. $C_5H_{12}N_2O_2$·2HCl. Вычислено, %: С 26,91; Н 7,23; N 12,56. Спектр ЯМР ^{1}Н (300 *МГц*, D_2O, δ, м.д.): 2,91 с (6 Н, $(CH_3)_2$-); 3,42 2д (1Н, β-H_A, J=13,7 и 4,8 *Гц*); 3,65 2д (1 Н, β-H_B, J=13,7 и 9,7 *Гц*); 4,35 2д (1 Н, α-Н, J=9,7 и 4,8 *Гц*). $[\alpha]_D^{25}$= -16,68° (с=1; 6N HCl). (Лит. $[\alpha]_D^{25}$ для (S)-N,N'-диметиламиноаланин·2HCl =+16,5° (с=1,5; 6N HCl) [3]).

(R)-N,N'-Диэтиламиноаланин·2HCl·H_2O(6). Найдено, %: С33,68; Н 8,26; N 11,28; $C_7H_{16}N_2O_2$·2HCl·H_2O. Вычислено, %: С 33,47; Н 8,02; N 11,15. Спектр ЯМ Р ^{1}Н (300 *МГц*, D_2O, δ, м.д.): 1,28 т (6 Н, $(CH_3)_2$-); 3,34 к (4 Н, N-$\underline{CH_2}$-CH_3, J=7,4 *Гц*); 3,48 2д (1 Н, β-H_A, J=13,9 и 4,9 *Гц*); 3,71 2д (1 Н, β-H_B, J=13,9 и 8,9 *Гц*); 4,43 2д (1 Н, α-Н, J=4,9 и 8,9 *Гц*). $[\alpha]_D^{25}$= -9,78° (с=1,0; 6N HCl). (Лит. $[\alpha]_D^{25}$ для (S)-N,N'-диэтиламиноаланин·2HCl·H_2O =+9,7° (с=1,0; 6N HCl) [3]).

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно- технического центра (Грант ISTC №А-356).

N,N'-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ-(R)-ԱԼԱՆԻՆԻ ԵՎ N,N'-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆՈ-(R)-ԱԼԱՆԻՆԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ Ni^{2+} ԻՈՆԻ ՀԵՏ ԴԵՀԻԴՐՈԱԼԱՆԻՆԻ ՇԻՖԻ ՀԻՄՔԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈՒՉԱՆՑԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ,Վ. Ս. ՄԻՐՋՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ, ԼՈՆԳ ԹԱՈ, ՅՈՒԻ ՎԵՅԴՈՆԳ, ՇԻ ՅՈՒ-ՀՈՒ և ՎԵՅ ԴՈՆԳ

Մշակված է (R)-բացարձակ կոնֆիգուրացիայով β-(N,N'-դիմեթիլամինո)- և β-(N,N'-դիէթիլամինո)ալանինների ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդ՝ Ni(II) իոնի հետ դեհիդրոալանինի և (R)-2-N-(N(-բենզիլպրոլիլ)ամինոբենզոֆենոն քիրալային ռեագենտի Շիֆի հիմքի առաջացրած հարթ քառակուսային քիրալային կոմպլեքսի ակտիվ դեհիդրոամինոթթվային C=C կապին դիմեթիլ- և դիէթիլամինների նուկլեոֆիլային միացմամբ և առաջացած դիաստերեոմերային կոմպլեքսների խառնուրդի հետագա քայքայմամբ և նպատակային ամինաթթուների անջատմամբ: Սինթեզի ստերեոսելեկտիվությունը գերազանցում է 96%, իսկ անջատված նպատակային (R)-β-(N,N'-դիմեթիլամինո)- և (R)-β-(N,N'-դիէթիլամինո)ալանինների ամինաթթուների օպտիկական մաքրությունը առանց դիաստերեոմերների լրացուցիչ մաքրման գերազանցում է 98%:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (R)-β-(N,N′-DIMETHYLAMINO)ALANINE AND (R)-β-(N,N′-DIETHYLAMINO)ALANINE VIA A CHIRAL Ni(II) COMPLEX OF SCHIFF BASE OF DEHYDROALANINE

A. S. SAGHIYAN, A. V. GEOLCHANYAN, K. H. MANGASARYAN, V. S. MIRZOYAN, S. M. VARDAPETYAN, LONG TAO, CUI WEIDONG, SHI YU-HU and VEI DONG

Ad oficient method for asymmetric synthesis of β-N,N′-dimethylaminoalanine and β-N,N′-diethylaminoalanine (R)-absolute configuration via Michael addition of dehydroalanine by dimethylamine and diethylamine in Ni^{2+} complex of Shiff's bases by a chiral reagent (R)-2-N-(N′-benzylprolyl)aminobenzophenone with following decomposition of the alkylated complexes and isolation of the resulting amino acids has been developed. A symmetric addition results in high stereoselectivity (up to 98%) and good chemical yields. The obtained diastereoisomeric complexes with (R,R)- and (R,S)-absolute configuration were separated on SiO_2 and determined by the usual chemical and physical methods. After the mixture of diastereoisomeric complexes had been decomposed in 6N HCl, optically active N,N′-dimethylaminoalanine and N,N′-diethylaminoalanine (R)-absolute configuration and initial chiral reagent with initial chiral reagent with initial optical purity were isolated. Thus N,N′-dimethylaminoalanine and N,N′-diethylaminoalanine (R)-absolute configuration in high optical purity (>98%) were synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Spatola A.* // In Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins, Ed.B.Weinstein, Marcel Dekker. New York Basel, 1983, v. 7, p. 267.

[2] *Brewster J.H., Ciotti C.J.* // J. Amer. Chem, Soc., 1955, v. 7, p. 6214.

[3] *Sagiyan A.S., Avetisyan A.E., Djamgaryan S.M., Djilavyan L.R., Gyulumyan E.A., Grigoryan S.K., Kuz'mina N.A., Orlova S.A., Ikonnikov N.S., Larichev V.S., Tararov V.I., Belokon' Yu.N.* // Russian Chemical Bulletin, 1997, v. 46, №3, p. 483.

[4] *Белоконь Ю.Н., Джамгарян С.М., Сагиян А.С., Иванов А.С., Беликов В.М.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, №7, с. 1616.

[5] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Savel'eva T.F., Ryzhov M.G.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p. 4249.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.496.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ. НОВЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ДЛЯ ДУБЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

А. В. ПЕТРОСЯН и С. М. МАРКАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

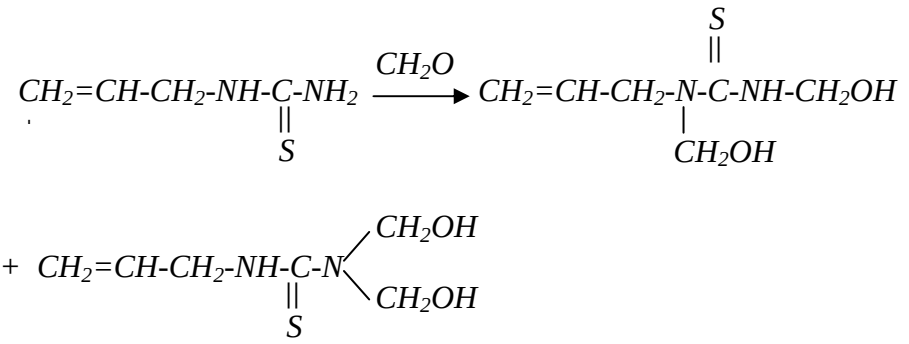
Поступило 11 I 2001

С целью получения стабилизаторов для дубящих соединений алюминия изучено взаимодействие аллилтиомочевины с формальдегидом. Полученный продукт, содержащий два неразделимых вещества – N,N(N,N')-диметилолаллилтиомочевины, можно использовать для алюминиевого и алюмохромового дубления натуральной кожи.

Библ. ссылок 3

Ранее нами были синтезированы метилольные производные мелема и меламинцианурата, оказавшиеся хорошими дубителями и стабилизаторами для дубящих соединений алюминия[1,2].

С целью расширения арсенала дубящих веществ в настоящей работе получены метилольные производные аллилтиомочевины и исследованы их дубящие свойства. В литературе описаны метилольные производные тиомочевины, полученные ее взаимодействием с формальдегидом в слабо щелочной среде[3]. Нами установлено, что аллилтиомочевина образует с формальдегидом изомерную смесь N,N- и N,N'-метилольных производных по схеме:



Полученную смесь не удается разделить обычными методами. Она хорошо растворяется в этиловом спирте и не растворяется в воде. Наилучшие результаты получаются при соотношении аллилтиомочевины и формальдегида 1:3, pH реакционной смеси 8 и температуре 50^0. Строение полученных соединений установлено на основании данных ИК и ЯМР^{1}H спектров, а также определением молекулярной массы продукта.

Испытания показали, что полученная смесь изомерных метилолтиомочевин является хорошим стабилизатором для дубящих соединений алюминия. Ее без разделения можно использовать для алюминиевого и алюмохромового дубления натуральной кожи. Новый продукт дает возможность получать натуральную кожу с ценными свойствами – наполненность, мягкость, придает полуфабрикату белый цвет, повышает термо- и водостойкость и т.д.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "Specord UR-75" в вазелиновом масле, спектры ЯМР^{1}H – на приборе "Mercury-300" в ДМСО-d_6.

К 61,25 *г* (0,528 *моля*) аллилтиомочевины при перемешивании добавляют 47,25 *г* (1,584 *моля*) 32% раствора формалина. Перемешивание продолжают в течение 30 *мин*. Реакционную смесь нагревают 2 *ч* на водяной бане, охлаждают до комнатной температуры, в техническом вакууме удаляют воду и избыток формальдегида. После отгонки половины смеси воды и формальдегида раствор мутнеет и продукт осаждается в виде прозрачного водного вещества, которое отделяют от воды и сушат. Выход 70,6 *г* (76%). Найдено, %: C 41,05; H 6,80; N 15,87; S 18,10. $C_6H_{12}N_2SO_2$. Вычислено, %: C 40,97; H 6,81; N 15,91; S 18,18. ИК спектр, γ, *см*$^{-1}$: 3100-3550 (OH), 1540 (C=S), 1640 (C=C). Спектр ЯМР^{1}H, (, м.д.: 4,1 м.с. (2H, C-CH_2-N), 4,2-4,5 м (4H, N-CH_2-O), 5,1 м (2H, CH_2=), 5,8 м (1H, =CH), 7,7-8,2 м (1H, NH). Молекулярная масса продукта (эбулиоскопически в C_2H_5OH) 174, рассчитанная 176.

ԱԼԻԼԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՐՄԱԼԴԵՀԻԴԻ ՀԵՏ: ՆՈՐ ԿԱՑՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ԴԱԲԱՂՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ա. Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ս. Մ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ալիլթիոմիզանյութի և ֆորմալդեհիդի փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են N,N(N,N՝) դիմեթիլոլալիլթիոմիզանյութի արգասիքներ, որոնց իսկությունը ապացուցվել է քիմիական և ֆիզիկաքիմիական անալիզներով:

THE INTERACTION OF ALLYLTHIOUREA WITH FORMALDEHYDE. NOVEL STABILIZATOR FOR TANNING ALUMINIUM COMPOUNDS

A. V. PETROSYAN and S. M. MARKARYAN

The intersction of allylthioured whit formaldehyde resulted in N,N(N,N′) dimethylallylthiourea, the originality of which was proved by the chemical and phisical-chemical analyses.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Մարգարյան Ս.Մ., Պետրոսյան Ա.Վ., Երիցյան Մ.Լ., Քինոյան Ֆ.Ս.* // Ագրոգիտություն, 2000, №3, էջ 138:

[2] *Շահվերդյան Ա.Գ., Պետրոսյան Ա.Վ., Մարգարյան Ս.Մ.* // Հայաստանի շինարարների տեղեկագիր, 2001, №10, էջ 15:

[3] *Вирпша З., Бжезинский Ян.* Аминопласты. М., Химия, 1973, с. 86.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК: 541.64.534

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

А. А. МАТНИШЯН, Т. Л. АХНАЗАРЯН и Г. В. АМБАРЦУМЯН

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Поступило 20 III 2001

Исследованы закономерности синтеза и механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов. Химическим и электрохимическим окислением в неводных средах получены полимеры анилина, его п-хлор-, бром-, иод- и нитропроизводных, дифениламина, бензидина и фенилендиаминов. На основании кинетических и электрохимических исследований и анализа литературы предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов, согласно которому, окисление начинается с отрыва одного электрона от амина с образованием на первой стадии катион-радикала, который стабилизируется в кислых средах в результате образования комплекса с исходным амином. Образование димеров осуществляется отнятием второго электрона и двух протонов от полученного комплекса. Продолжение этого процесса последовательным окислением олигомерных аминов с присоединением на каждой последующей стадии исходного амина приводит к росту макромолекул. Предложена схема образования ”дефектных” структур в средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и образованию ариламинных радикальных центров. Эти процессы приводят к появлению азо- и дифенильных фрагментов в основной цепи полимера и предопределяют возможности образования олигомерных продуктов. Рассмотрены реакции, приводящие к разветвлению цепей и образованию циклических, в частности, феназиновых структур.

Рис. 7, табл. 3, библ. ссылок 49.

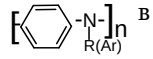
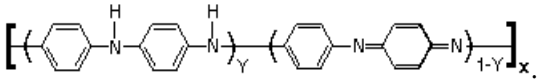
Полимеры анилина (ПАН) и некоторые их производные, полученные еще в 1856 г. Перкиным, до настоящего времени широко применялись в качестве красителей. На смену эпохе красителей, длившейся более ста лет, пришла

эпоха применения этих полимеров в электронике. Исследования структуры и свойств полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), обладающих полупроводниковыми свойствами, начались в шестидесятые годы [1-4]. В настоящее время, в связи с широкой перспективой применения органических полимерных полупроводниковых материалов, интерес к этим продуктам значительно вырос, в частности, к полимерам, полученным из ароматических аминов [5-12]. Полимеры анилина и его производных уже нашли применение в электронике, электротехнике, приборостроении и других областях [13-17]. На их основе изготовлены химические источники тока, различные датчики и сенсоры, фотодиоды, композиционные материалы, поглощающие высокочастотные излучения, антикоррозионные покрытия и т.д. В связи с интенсивным расширением области применения ПАН для нелинейной оптики (лазеров, дисплеев, светодиодов) важное место приобретают растворимые полимеры, получаемые из производных анилина [18-20]. Дешевизна, доступность, легкость получения и некоторые другие специфические для полимеров свойства делают их одним из наиболее перспективных материалов не только для современных технологий, но и для развития нового направления молекулярной электроники. Эти задачи предъявляют новые требования к структуре и свойствам полимеров и переосмыслению полученных ранее результатов, связанных с составом изомеров, макромолекулярными характеристиками, микроструктурными особенностями и морфологией, что, в свою очередь, зависит как от условий синтеза, так и от формирования твердой фазы [2,12,18-21]. Несмотря на огромное число работ по получению и исследованию структуры и свойств этих полимеров за последние годы [15-22] остался нерешенным ряд вопросов, связанных с закономерностями формирования полисопряженной системы и механизмом процесса полимеризации. Практически очень мало исследованы реакции, приводящие к нарушению регулярной структуры сопряженных полимеров. В основном эти исследования для большинства ароматических аминов были проведены в 60-70-х гг. В настоящее время для полупроводниковых полимеров необходимо изучать микроструктурные особенности, морфологию, макромолекулярные характеристики и многие другие свойства.

Целью нашей работы является исследование закономерностей синтеза и характеристик некоторых ароматических полиаминов, анализ и обобщение полученных результатов и данных литературы для выяснения структуры и механизма формирования ПСС при окислительной поликонденсации ароматических аминов в органических средах.

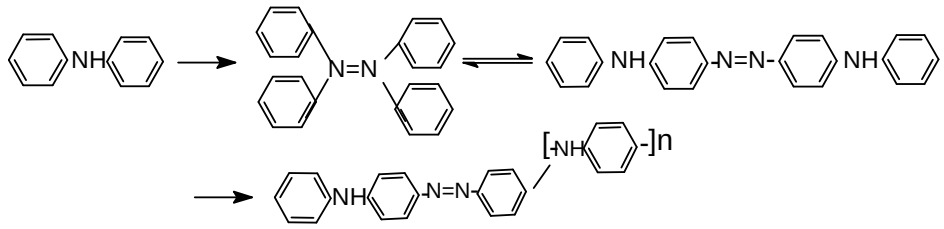
Результаты и их обсуждение

Нами исследовано электрохимическое и химическое окисление анилина и его йод-, бром-, хлор- и нитро- *п*-замещенных производных: фенилендиаминов, бензидина, дифениламина в органических средах.

Химическое окисление указанных аминов в среде алифатических кислот и их смесей с различным содержанием воды приводит к образованию полимеров и олигомеров с высоким выходом. Анализ ИК спектров полученных продуктов (табл. 1) подтверждает наличие моно- и *п*-замещенных ароматических ядер, аминных, хинониминных групп – основных структурных фрагментов, известных из литературы [2,4,9,25,34,35]:  в частности, для анилина  . Однако полученные нами результаты и анализ литературы за последние годы [17,19,26,36-38] показали, что структура этих полимеров достаточно сложная и упрощенные результаты не могут характеризовать все особенности свойств ароматических полиаминов, используемых в электронике. При окислении *п*-замещенных ароматических аминов происходит частичное вытеснение заместителей, увеличивается вероятность атаки в *о*-положение и образование азогрупп, что приводит к дезактивации реакционного центра. Замещенные *п*-галоид- и нитроанилины как при химическом окислении, так и в электрохимическом процессе образуют в основном растворимые олигомерные продукты с проводимостью 10^{-5}-10^{-8} $(ом \cdot см)^{-1}$. В ИК спектрах продуктов, полученных из п-производных анилина (табл. 1), все же присутствуют поглощения, C-Cl, C-I, C-Br, C-NO_2, C-N, N= N, C=N- и полизамещенных Ph групп в области 650-820 $см^{-1}$, что свидетельствует о частичном *о*-присоединении и образовании азоариленовых фрагментов. В результате в структуре полимера присутствуют следующие фрагменты: [-Ph-NH-]n: [-Ph-N=N-]n: [-(X)Ph-NH-]n, где X=Cl, Br,: I, NO_2. В кислых средах, как показано на модельных соединениях, происходит частичное отщепление *п*-заместителей с образованием азо- и гидразоариленов и замещение в *о*-положении к аминогруппе [23,24]. Частичное вытеснение *п*-заместителей из ароматического ядра при поликонденсации подтверждается данными элементного анализа (по уменьшению их содержания по сравнению с мономером). Сравнительный анализ ИК спектров в области 620-700 $см^{-1}$ для полимеров анилина, лишенных вышеуказанных недостатков (полученных по ранее разработанной методике [10]), подтверждает наши предположения. В случае арил- и алкильных производных, замещение которых затруднено, увеличивается содержание дифенильных фрагментов в полимерной цепи. Эта электрохимическая реакция достаточно подробно исследована на модельных системах и является одним из основных методов получения бензидиновых производных [23,24]. Перспективны, на наш взгляд, полимеры дифениламина, которые с высоким выходом можно получать как химическим, так и электрохимическим окислением.

nPh-NH-Ph ---→ [-Ph-N(Ph)-]n.

Хотя эта структура принята в литературе, но, исходя из ранних работ [23,24], следует учитывать и другие направления реакции, приводящие к появлению следующих структурных фрагментов в полимерной цепи.



Эти направления реакций создают предпосылки образования сшитых структур.

Закономерности окислительной поликонденсации ароматических диаминов также мало исследованы. В литературе предлагается следующая схема образования полиазоариленов [2,25,35]: n H_2N-Ar-NH_2 --→ (-Ar-NH-NH-)n --→ (-Ar-N=N-)n

Мы предполагаем, что наряду с этим поликонденсация может осуществляться присоединением в *о*-положение и конденсацией образующихся гидразоарильных групп, как это происходит при окислительной поликонденсации дифениламина, поэтому полимеры, полученные из бензидина, в основном не растворимы.

Растворимость продуктов поликонденсации бензидина, анилина, дифениламина, полученных в муравьиной кислоте, выше по сравнению с продуктами, полученными в воде.

Скорость окисления анилина в пределах до 50°С слабо зависит от температуры, выше 50°С растет пропорционально температуре (рис.1), однако электропроводность и растворимость полученных продуктов падают, полимеры анилина, бензидина и фенилендиамина, синтезированные при 80°С, теряют проводимость. Это связано с реакциями, приводящими к нарушению сопряжения в цепи полимера. По данным ИК спектров, при этом происходит уменьшение количества NH-групп в в области 3200 $см^{-1}$. Как было показано в ранних работах по синтезу ПАН, при повышении температуры синтеза и в присутствии катализаторов – солей переходных металлов получаются конденсированные продукты, содержащие фентиазиновые циклы [1,2,23-25]. Окисление аминов легко осуществляется как в чистой муравьиной кислоте, так и в ее смесях с ДМФА и NMП, однако скорость окисления в этих средах ниже, чем в воде. В указанных средах выход полимеров падает, ширина сигнала ЭПР для ПАН уменьшается, что связано с удалением растворимой, низкомолекулярной фракции из полимера. Электропроводность ПАН, синтезированного в муравьиной кислоте и в указанных выше смесях растворителей, выше, чем у ПАН, полученных в водных средах, что связано с благоприятными условиями роста цепи и затруднением гидролиза иминных связей. Проводимость низкомолекулярных фракций, растворимых в

муравьиной кислоте, ниже (табл. 2,3). Закономерности синтеза ПАН в органических средах в основном соответствуют результатам, полученным в водных средах [4,13,19,26]. Добавки минеральных кислот в реакционную смесь увеличивают индукционный период реакции и выходы полимеров. При окислении анилина серной, азотной кислотами, персульфатом калия и аммония выход полимера растет в указанном ряду окислителей с увеличением соотношения окислителя к анилину (рис. 2). Оптимальной по выходу является смесь персульфата аммония и хлорной кислоты в муравьиной кислоте. В ряду исследованных кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая) выход полимеров падает как при электрохимическом, так и при химическом синтезе и несколько повышается в присутствии каталитических количеств ДМФА, солей меди и железа. Условия проведения синтеза при химическом окислении аминов и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

ИК спектры продуктов окислительной полконденсации ароматических аминов

Волновое число, $см^{-1}$					Литература
анилина	дифенил-амина	бензидина	броманилина	нитроанилина	
–	–	–	540	–	C-Br
505	560	510	–	–	Внепл.деф.колебания кольца [28,31]
680 740 820 830	640 700 810 –	670 – 800 840	625 740 810 840	690 750 – 840	Внепл.вал.колебания C-H [28,31] Моно-замещ.фенил Ди-замещ.фенил
1140	1100 1170	1000 1180	1110	960	Плоск. вал. колебания C-H [28,31]
1230	1260	–	1250	–	C-N раст. 9,25,28,31]
				1300 и 1440	$C\text{-}NO_2$
1310 1380	1340 1360	1320 1410	1300 1350	1300 1420	C= N раст. [9,25,28]
1490 1570	1490 1560	1500 1580	1500 1590	1510 1570	Колебания кольца бензоидного хиноидного [9-11,28,29] N= N [32,33]
1170	2000 2400	1640 1900 2000	1800 2700	1670 2700	Сопряженные C=O, N-H [9,25,28,31]
3050	3090	–	–	3100	Асим.аром. C-H [28]
3300	3650			3500	Сим.раст $N\text{-}H_2$ [28]

Таблица 2

Условия получения и характеристики продуктов окисления ароматических аминов

Мономер/*моль*	Среда/*мл*	Окислит./*моль*	Выход, *г*	σ, $(ом \cdot см)^{-1}$	Примечания
Анилин /0,01	Вода/25	АТ/0,01	0,7 н.р	0,2	зеленый
Анилин /0,01	Мк/25	АТ/0,01	0,8 н.р	1,4	зеленый
Анилин/0,02	Мк+ ДМФА	КТ/0,01	1,1 н.р	0,15	Зелено-синий
Анилин/0,03	Мк/40	КТ/0,01 $HClO_4$/0,1	2,4 н.р	1,8	Зелено-синий
Бензидин/0,01	Мк/25	АТ/0,01	1,4 н.р. 0,9 р.	10^{-8} $<10^{-9}$	15°С, коричневый
Дифениламин/ 0,01	Мк/50	КТ/0,01	0,3 н.р. 0,4 р.	10^{-3} 10^{-6}	коричневый
о-фенилендиамин/ 0,01	Мк/25	АТ/0,01	0,6 н.р. 0,3 р.	$<10^{-9}$	черный, р.ДМФА, хлороформе
м-Фенилендиамин/ 0,01	Мк/25	АТ/0,01	1,4 р.	10^{-8}	черный, *о*- и *м*- дают пленку
п-Броманилин/0,01	Мк/25	АТ/0,01	0,6 р.	10^{-5}	коричневый
п-иоданилин/0,005	Мк/20	АТ/0,005	0,4 р.	10^{-5}	черный

Таблица 3

Условия получения и характеристики продуктов электрохимического окисления ароматических аминов

Мономер/*моль*	Среда, *мл*	Фоновый электролит	Выход, *г*	σ, $(ом \cdot см)^{-1}$	Примечания
Анилин /0,03	Вода/50	$HClO_4$	2,7 н.р.	0,4	зеленый
Анилин/0,05	Мк/50	–	0,5 р.	0,02	зеленый
Анилин0,05	Мк/50	–	0,4 р.	10^{-5}	60°С, зеленый
Анилин/0,03	Мк/25	$HClO_4$	1,6 н.р.	1,9	зеленый
Анилин/0,04	Мк/35 NMП/15	HCl	2,1 н.р. 0,8 р.	10^{-1} $5\ 10^{-3}$	15°С, зеленый
Анилин/0,03	Мк/25 Пк/25	$LiClO_4$	2,1 н.р.	4,5	15°С синий
Дифениламин/ 0,01	Мк/50	–	0,4 н.р. 0,3 р.	10^{-3} 10^{-8}	сине-зеленый
Дифениламин/ 0,01	Мк/25	$HClO_4$	2,2 н.р. 0,4 р.	$2\ 10^{-2}$ 10^{-4}	синий
Бензидин/0,01	Мк/50	$HClO_4$	1,6 р.	10^{-8}	коричневый
п-Фенилен-диамин/0,01	Мк/25	$HClO_4$	0,5 р.	$<10^{-9}$	коричневый
п-Броманилин/0,01	Мк/60	$HClO_4$	0,6 р	10^{-5}	сине-черный

Скорость электрохимического синтеза в органических средах ниже, чем в воде (рис. 3). При окислении анилина в муравьиной кислоте скорость окисления увеличивается с повышением концентрации мономера до значения 0,3 *моль/л* и далее не меняется вплоть до 2 *моль/л*. Вольтамперометрические исследования показали, что разность потенциалов, при которой происходит окислительная поликонденсация, падает в ряду аминов – анилин, дифениламин, бензидин, броманилин, *п*-фенилендиамин (рис. 4). Выход полимера и скорость процесса увеличиваются в присутствии хлоридов лития, натрия и железа, а потенциал окисления уменьшается. В отличие от водных сред [27] начальная скорость окисления анилина в муравьиной кислоте мало зависит от скорости перемешивания реакционной среды. При увеличении концентрации анилина эта зависимость становится ощутимой, для других аминов эти закономерности не наблюдаются (рис. 5). Электрохимический синтез полимеров фенилендиаминов и *п*-замещенных анилинов приводит в основном к растворимым олигомерным продуктам с проводимостью в пределах 10^{-8}-10^{-10} $(ом \cdot см)^{-1}$. Выход полимеров в электрохимическом процессе ниже, особенно в случае *п*-замещенных производных. Полимеризация дифениламина в муравьиной кислоте приводит к частично растворимым продуктам с высоким выходом, добавки хлорной кислоты увеличивают выход и удельную электропроводность полученных полимеров от 10^{-8} до 10^{-2} $(ом \cdot см)^{-1}$ (табл. 2,3), но растворимость при этом падает. Так же, как и при химическом синтезе, наблюдается индукционный период, что выражается в увеличении тока от времени при постоянном потенциале (рис.6). Электропроводность и молекулярная масса ПАН (оцененная из соотношения интенсивностей поглощения в ИК области моно- и дизамещенных фенильных ядер l_{820}/l_{740}), полученных электрохимическим синтезом, несколько выше по сравнению с полимерами, полученными химическим окислением анилина. Продукты, полученные электрохимическим окислением анилина, имеют более регулярную структуру, π-π^* поглощения в электронных спектрах для ПАН сдвинуты в область 349 *нм*, что является следствием уменьшения торсионного угла между фенильными ядрами и увеличения молекулярной массы полимера [17,18,28-30].

Кинетические исследования процесса синтеза полианилина методом ЭПР показали (рис.7), что после небольшого индукционного периода появляется сигнал ЭПР, который быстро растет и в дальнейшем медленно падает. Асимметрия, наблюдаемая в спектрах ЭПР олигомеров и полимеров, обусловлена высокой проводимостью полимера и поглощением в диапазоне СВЧ излучения [39]. Анализ литературы позволяет нам предположить, что наблюдаемый начальный сигнал шириной ΔG=7-8 *Гс* и концентрацией порядка 10^{18} *спин/г*

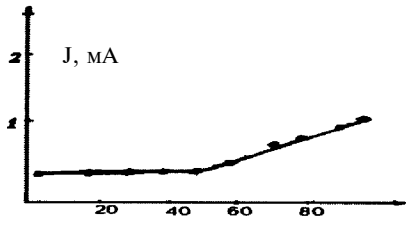


Рис. 1. Зависимость тока от температуры при электрохимическом окислении анилина в муравьиной кислоте на графитовых электродах (С=0,01 *моль/л*, Е=2 *В*).

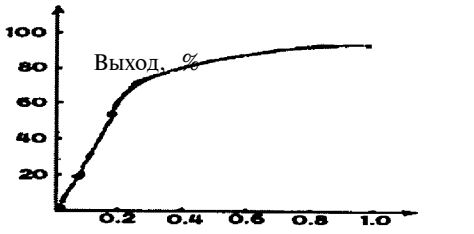


Рис. 2. Выход ПАН от количества и концентрации окислителя (С=0,1 *моль/л*).

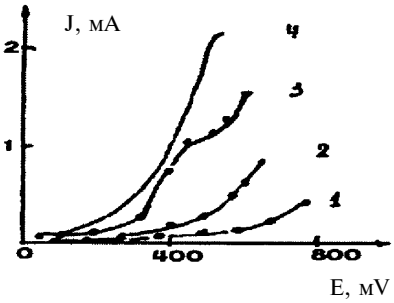


Рис. 3. Вольтамограмма процесса окисления анилина на графитовом электроде: 1) – в HCOOH, 2) – в смеси HCOOH и ДМФА, 3) – в воде 0,1М HCl +0,1М KCl , 4) – в воде 0,1М HCl и 0,1 М LiCl.

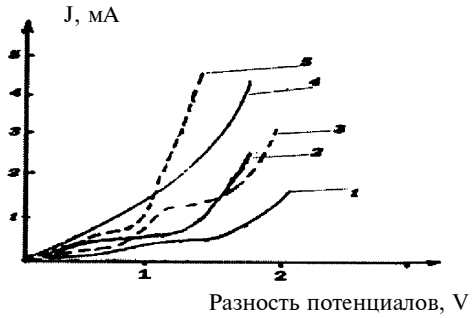


Рис. 4. Вольтамограмма окисления: 1) анилина, 2) дифениламина, 3) бензидина, 4) *п*-броманилина, 5) *п*-фенилендиамина (С= 0,01 *моль/л* в муравьиной кислоте на графитовых злектродах).

Рис. 5. Зависимость интенсивности электрохимического окисления аминов от скорости перемешивания на начальной стадии окисления: 1) – дифениламина, 2) – анилина, 3) – анилина через 4 *ч* (С=0,01 *моль/л*).

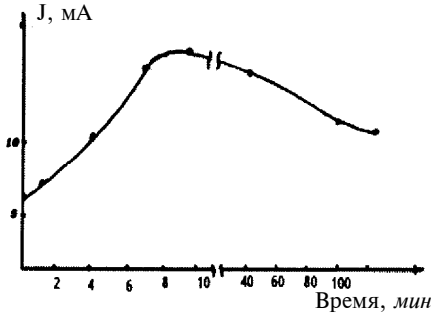


Рис. 6. Скорость изменения тока при электрохимическом окислении анилина на графитовых электродах (С=0,02 *моль/л*, 0,1 М NaCl Е=2 *В*).

характеризует кинетику образования олигомерных продуктов. Последние уже могут давать сигнал ЭПР из-за образования устойчивых катион-радикалов [40-43] – скорее всего, солей типа Вюрстера ”Wurster” или “Starburst” [51-54]. Это подтверждается также появлением поглощения в области 440 *нм* в электронных спектрах, характерных для катион-радикалов [45]. Дальнейшее медленное падение сигнала связано с ростом цепи при рекомбинации образовавшихся олигомерных катион-радикалов, это подтверждается и очень медленным сужением ширины сигнала от начального значения $\Delta G \sim 7\text{-}8$ *Гс* до значения $\Delta G \sim 1$ *Гс*, характерного для полимеров анилина [40-43]. Эти результаты позволяют нам предположить, что рекомбинация аминных радикалов в основном приводит к дезактивации концевых групп, а не к росту цепи полимера.

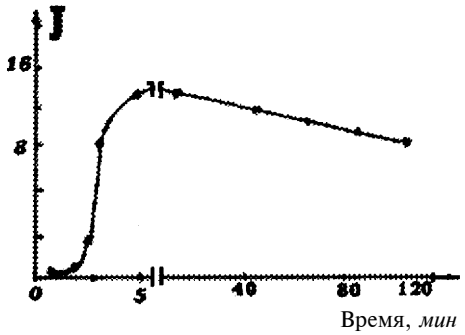
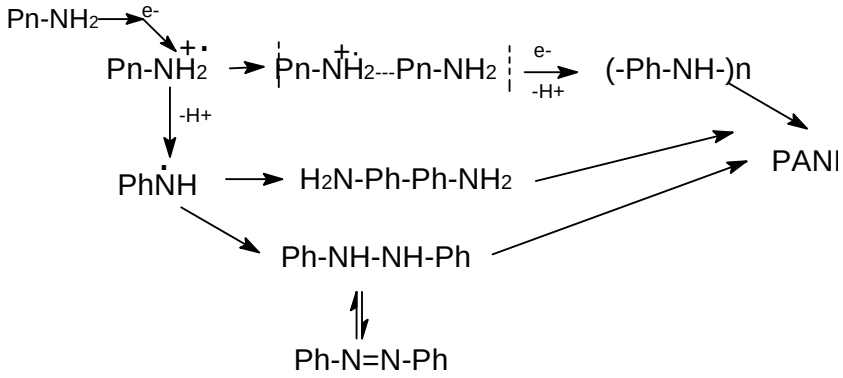


Рис. 7. Кинетика изменения сигнала ЭПР при окислении анилина $(NH_4)_2S_2O_8$.

На основании кинетических и электрохимических исследований и анализа литературы может быть предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов, согласно которому, окисление начинается с отрыва одного электрона от амина с образованием на первой стадии катион-радикала, который стабилизируется в кислых средах в результате образования комплекса с исходным амином. Образование димеров осуществляется при отнятии второго электрона и двух протонов от полученного комплекса. Этот путь энергетически более выгоден и может происходить при более низких значениях ОВ потенциала, чем окисление исходного амина. Продолжение этого процесса последовательным окислением олигомерных аминов с присоединением на каждой последующей стадии исходного амина приводит к росту макромолекул. Подтверждением этого служат многочисленные экспериментальные результаты, в частности, показано, что электрохимическая поликонденсация анилина осуществляется при потенциале 0,7 *В*, хотя для окисления анилина необходимо 1,04 *В* [48]; такие же закономерности выявлены и для N-алкиламинов [49]. В средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и образованию ариламинных радикальных центров, возрастает вероятность их рекомбинации. Эти процессы приводят к образованию ”дефектов” азо- и дифенильных фрагментов в основной цепи

полимера и предопределяют возможности обрыва цепи. Возможно, эти реакции приводят и к разветвлению цепей с образованием циклических, в частности, феназиновых структур. Сказанное выше для полианилина можно проиллюстрировать следующей схемой:



На первой, медленной стадии реакции происходит отрыв электрона от амина с образованием катион-радикала. Последний в кислой среде образует стабильный комплекс с исходным амином, который окисляется при более низком значении потенциала, чем исходный амин, и с потерей протона образует димер. Далее этот процесс продолжается с уменьшением потенциала окисления по мере роста олигомерной цепи. Получающиеся параллельно побочные продукты – производные бензидина, гидразобензола, циклические олигомеры вовлекаются в полимерную цепь. Замещение в *о*-положение приводит к сшитым структурам.

Экспериментальная часть

Окислительную поликонденсацию ароматических аминов проводили в муравьиной кислоте (мк) марки "х.ч." в основном при температуре 0-5°С медленным прибавлением эквимолярного количества окислителя к раствору амина в мк при интенсивном перемешивании. Отклонения условий синтеза от стандартных и сравнительные синтезы в смесях растворителей или в воде указаны в таблицах. Реакционную смесь перемешивали при заданной температуре 10 *ч*. Полученные продукты, осаждающиеся из реакционной среды (н.р.), фильтровали, промывали муравьиной кислотой, дистиллированной водой и метанолом до бесцветного элюата 5 *ч*. Растворимые продукты (р.) из реакционной среды осаждали водой, промывали от солей водой и сушили при остаточном давлении 50 *Торр* и температуре 30-50°С 7 *ч*. Для получения основной формы полимера перед сушкой продукт промывали 5 *ч* в колонке десятикратным избытком 10% аммиачной воды, затем водой в токе азота и сушили. Выходы рассчитывали на исходный амин. Зависимость выхода ПАН от молярного соотношения персульфата аммония к анилину получали при 15 °С (рис. 2).

Электрохимическое окисление аминов проводили в растворе муравьиной кислоты на графитовых электродах с площадью 1 *см*^{2} и расстоянием между электродами 1 *см* без разделительной мембраны или с применением пористой стеклянной диафрагмы при разности потенциалов на электродах 1,7 *В* в потенциостатическом режиме. Температура синтеза 15°C, время электросинтеза 70 *ч*, концентрация фонового электролита 0,02 *моль/л*. Продукты реакции выделяли, очищали и сушили по описанной выше методике. Кинетические измерения тока проводили при постоянной разности потенциалов на графитовых электродах с постоянной площадью при потенциале анода 2 *В*. Условия получения и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1 и 2. Анилин марки "ч." перегоняли под вакуумом, n_d = 1,5857. Бензидин $т_{пл}$ = 128°C и *п*-фенилендиамин, $т_{пл}$ = 140 ^{o}C марки "ч." предварительно очищали переосаждением солянокислых солей из воды, сушили в инертной атмосфере. Дифениламин марки "х.ч." очищали возгонкой, $т_{пл}$ 54°C. *п*-Йод-, *п*-бром- и *п*-нитроанилины марки "х.ч.", а также персульфаты аммония (АТ) и калия (КТ), ДМФА и N-метилпирролидон использовали без дополнительной очистки.

Для потенциометрических исследований в органических средах использовали платиновый индикаторный электрод в паре со стеклянным электродом сравнения, для водных растворов применяли насыщенный каломельный электрод сравнения [46,47].

Кинетические исследования проводили на модифицированном приборе "ЭПР-В" (Институт химической физики, Москва) с рабочей частотой 9,4 *ГГц*, с частотой модуляции 100 *КГц*, амплитуда модуляции составляла 0,3 *Гц*. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов (0,3 *моль/л*) анилина и (0,15 *моль/л*) персульфата аммония в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле, помещали в резонатор ЭПР за 10-15 *с* и проводили измерения.

ИК спектры продуктов окислительной поликонденсации ароматических аминов (табл. 3) снимались в таблетках КВг или для пленок на Фурье-спектрометре "Perkin Elmer 1600", для порошков – методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR) на приборе "Nicolet/NEXUS".

Спектры продуктов в видимой и УФ области получали в растворе ДМФА на приборе "Becman 6401".

Измерения электропроводности проводили по методике [47], для эмеральдиновой формы полимера, степень окисления 0,5 на таблетках диаметром 0,4 *см* и толщиной 0,01 *см*, полученных прессованием очищенных порошков при давлении 10 *Т/см*^{2}. Значения проводимости рассчитывали по уравнению $\sigma = L / RS$, где L – толщина, S – площадь и R – сопротивление образца.

Авторы выражают благодарность академику НАН РА И.А.Варданян и доктору хим. наук Л.А.Тавадяну за помощь в экспериментальных исследованиях ЭПР и обсуждении полученных результатов.

ԱՌՈՄԱՏԻԿ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են առոմատիկ ամինների օքսիդացման պոլիկոնդենսացիայի օրինաչափությունները: Քիմիական և էլեկտրոքիմիական եղանակներով օքսիդացնելով սինթեզվել է մի շարք պոլիմերներ ոչ ջրային միջավայրում անիլինի և նրա քլոր-, բրոմ-, յոդ- և նիտրո- ո-տեղակալված ածանցյալների, դիֆենիլամինի, բենզիդինի և ֆենիլենդիամինների: Կինետիկական և էլեկտրաքիմիական ուսումնասիրության և գրականության տվյալների համաձայն առաջարկվել է առոմատիկ ամինների օքսիդացման պոլիկոնդենսացիայի մեխանիզմը: Ուսումնասիրվել են պրոցեսները, որոնք բերում են դեֆեկտների առաջացմանը շղթայում:

LAWS OF SYNTHESIS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION OF AROMATIC AMINES

H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHNAZARYAN and G. V. HAMBARTSUMYAN

The laws of oxidizing polycondensation of aromatic amines are investigated. A number of polymers by chemical and electrochemical oxidation of aniline and its chlorine, bromine, iod and nitro-, n-replaced derivatives, diphenylamine, benzidine and phenylene diamines in non-aqueous solutions is synthesized. On the basis of kinetic and electrochemical researches and analysis of the literature the mechanism of oxidizing polycondensation of aromatic amines is offered. At oxidation of amines there is a carry of one electron to formation at the first stage cation - radical, the formation of dimers is carried out at carry of the second electron from a complex of starting amine with obtained cation - radical. The continuation of this process results to propagation of macromolecules. The circuit of formation of defect structures in soluions promoting deprotonation of cation-radicals and formation of arilamin radical centres is offered. These processes result to formation of azo- and difenil fragments in a basic chain of polymer and predetermine opportunities of breakage of chain. The reactions, which resulting a branching of chains and formation cyclic, in particular phenasine structures, are considered.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Паушкин Я.М.* Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1966.
[2] *Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин Г.П., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В.* Химия полисопряженных систем. М., Химия, 1972.
[3] *Pohl H.A., Engeenardt E.H.* // J. Phys. Chem., 1963, v. 66, p. 2085.
[4] *Jozefowich M., Bologrey G., Buvet R.* // C.r. Acad. Sci., 1965, v. 260, p. 2037.
[5] *Cui Sheng-Yun, Park Su-Moon* // Synthetic Metals, 1999, v. 105, №2, p.91.

[6] *Криничный В. И.* // Изв. АН, сер. хим., 2000, №2, с.205.
[7] *Jang S.H.* // Synthetic Metals, 2000, v. 110, №1, p.17.
[8] *Ding L., Wang X., Gregory R.V.* // Synthetic Metals, 1999, v. 104, №2, p. 73.
[9] *Арзуманян А.М., Матнишян А.А., Федоров М.И., Мелконян Ш.Р.* // Высокомолек. соед., 1991, А 33, №4, с. 797.
[10] *Арзуманян А.М., Арутюнян И.Л., Стародуб В.А., Сенкевич А.И., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., 1988, А 30, №11, с. 2372.
[11] *Матнишян А.А., Арутюнян И.Л., Григорян Л.С., Овчинников А.А.* // ДАН СССР, 1984, т. 277, №5, с. 1149.
[12] *Folch S., Regis A., Gruger A., Colomban Ph.* // Synthetic Metals, 2000, v. 110, №3, p. 219.
[13] Polymer News // 1996, v. 21, №10, p. 346.
[14] *Turner J.,Chjan O. M.,Wrighton J.* // J.Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, №18, p. 5526.
[15] *Kane-Maguire L.A.P., MacDiarmid A.G.* // Synthetic Metals, 1999, v. 106,№3, p. 171.
[16] *Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Seong-Gu Kang, Gye Joong Lee, Jinsoo Joo Soon Ho Chang* // Synthetic Metals, 2000, v. 110, №3, p. 213.
[17] *Muzaffer Can, Kadir Pekmez, Attila Yildiz* // Synthetic Metals,1999, v. 104, №1, p. 17.
[18] *Guo R., Barisci J.N., Innis P.C., Too C.O., Wallace G.G., Zhou D.* // Synthetic Metals 2000, 114, №3, p.267.
[19] *Raghunathan A.* // Synthetic Metals 1999, v. 100, №2, p.205.
[20] *Strounina E.V., Kane-Maguire A.P., Wallace G.G.* // Synthetic Metals, 1999, v.106, №2, p.129.
[21] *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 100, №1, p. 131.
[22] *Malinauska A., Holre R.* // Electrochem. Acta, 1998, v. 43, №16-17, p. 2413.
[23] Органическая электрохимия // под ред. Петросяна В.А. и Феоктистова Л.Г. т. 1, М., Химия, 1988.
[24] Органическая электрохимия // под ред. Петросяна В.А. и Феоктистова Л.Г. т. 2, М., Химия,1988.
[25] *Берлин А.А.* // Высокомолек. соед., А, 1973, т. 15, №2, с. 256.
[26] *Stejska J., Sapurina I., Prokeљ J., Zemek J.* // Synthetic Metals,1999, v. 105, №3, p. 195.
[27] *Байрачный Б.И., Васильченко А.В., Ляшко А.В.* // Укр. хим. ж., 1998, т. 64, №7-8, с. 38.
[28] *Lee K.K., Vohs J.M., DiNardo N.J.* // Synthetic Metals, 2000, v. 113, №3, p. 231.
[29] *Kobryanskii V.M., Kotova S.L.* // Chem.Phys.Reports, 1998, v. 17(4), p. 801.
[30] *Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G.* // Synthetic Metals, 2000, v. 113, №1-2, p. 19.
[31] *Kinlen P.J., Frushour B.G., Ding Y., Menon V.* // Synthetic Metals, 1999, v. 101, №1-3, p. 758.
[32] *Tanaka M., Watanabe A.* // Chem. Letters, 1980, p. 907.
[33] *Berlin A.A., Liogonkii B.I., Parini V.P.* // J.Polym.Sci., 1961, v. 55, p. 675.
[34] *Guay J., Ye S., Dao L.* // Synthetic Metals, 1995, 73, №2, p.157.
[35] *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 225.
[36] *Bhattacharya A., De A., J. M.S.* // Rev. Macromol. Chem.Phys., 1999, C39, p. 57.
[37] *Wei Y., Jang Guang-Way, Chan Chi-Cheung, Hsueh K.F., Ramakrishnan H.* // J. Phys.Chem. 1990, v. 94, №19, p. 7716.
[38] *Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L.* // J. Phys. Chem. 1992, v. 96, №16, p. 6777.
[39] *Куликов А.В., Богатырев О.В.* // Изв. АН, сер.хим., 2000, №12, с. 2293.
[40] *Wnek G. E.*, Am. Chem. // Soc. Polymer Prepr. 1986, v. 27, №1, p. 277.
[41] *Wink M. M., Janssen R.A.* // J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, №19, p. 4492.

[42] *Boyer M.I.* // Electrochem. Acta, 1999, v. 44, №12, p. 1981.
[43] *Watanabe A., Mori K., Iwasaki Y., NakamuraY., Niizuma S.* // Macromolecules, 1987, v. 20, p. 1793.
[44] *Hall H.K., Jr. Polis D. W.* // Polymer Bulletin, 1987, v. 17, p. 409.
[45] *Cushman R.J., McManus P.M., Yang S.C.* // Makromol. Chem. Rapid Commun., 1987, v. 8, p. 69.
[46] *Кассиди Г.Дж., Кун К.А.* Окислительно-восстановительные полимеры. М., Химия, 1967.
[47] *Langer J.J.* // Material Science, 1984, v.1 0, №1-2, p. 173.
[48] *Gospodinova N., Terlemezyan L.* // Prog. Polym. Sci., 1998, v. 23, p.1443.
[49] Anjali A. Athawalea, Somaji F. Patil // Polymer, 1999, v. 40, №17, p. 4929.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №1 – 2, 2003 Химический журнал Армении

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.1 + 547.3 + 547.7

ИОННЫЙ ХАРАКТЕР СВЯЗИ С-МЕТАЛЛ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и К. А. ПЕТРОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 26 II 2002

В свете принципов донорно-акцепторного взаимодействия, предполагающих зарождение и расходование трех типов ионных пар, анализирована стереоселективность присоединения металлоорганических реагентов по карбонильной группе. Выявлены доводы в пользу того, что ионный характер ковалентной связи С-М (С-металл) является движущей силой стереоконтроля этой реакции. Это, по-видимому, решает давний спор, существующий между сторонниками и противниками пространственных факторов в определении направления и стереохимии органических реакций. Данное обстоятельство может послужить предпосылкой для привлечения в интерпретациях и предсказаниях наравне с другими, оправдавшими себя теоретическими концепциями органической химии.

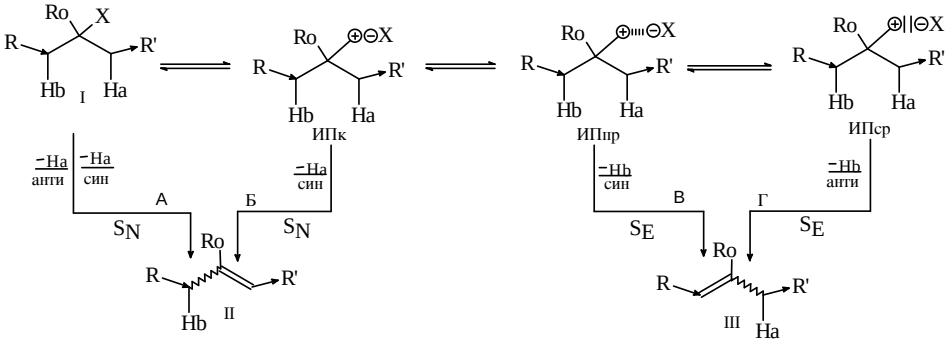
Табл. 1, библ. ссылок 48.

Одной из важных характеристик ковалентной связи является частичный ионный характер [1-4]. Эта концепция была введена в науку Л. Полингом в 30-х годах [1]. Однако после того, как в середине ушедшего столетия она была подвергнута критике [5,6], использование этих принципов в органической химии в основном пошло по малоинформативному пути определения групповых электроотрицательностей [3,7-9]. В результате затормозилось, а потом и почти остановилось применение представлений ионного характера ковалентной связи для интерпретации или предсказания поведения

органических молекул [8-13]. В значительной степени этому способствовало и то обстоятельство, что не был найден диагностический тест, при помощи которого возможно было бы оценить (хотя бы на качественном уровне) то влияние ионного характера связей соседних групп, которое могло бы отражаться на регио- или стереохимическом поведении органической молекулы.

Как нам кажется, нам удалось найти решение этой проблемы. Выяснилось, что роль такого диагностического теста могут играть принципы донорно-акцепторного взаимодействия, выявленные нами в обобщенном правиле элиминирования (ОПЭ). Согласно этому правилу [14,15], ковалентная молекула I в зависимости от строения и условий реакции может участвовать в элиминировании как таковая (схема 1, путь А) или после превращения в ионные пары по связи С-Х (С-нуклеофуг) (пути Б-Г). Причем в ходе элиминирования ковалентная молекула I и каждая из ионных пар проявляет только для них характерные свойства: ковалентная молекула и контактная ионная пара (ИПк) образуют алкены II, а пространственно- и сольватно-разделенная ионные пары (соответсвенно ИПпр и ИПср) – алкены III. Такая дихотомия поведения молекул I и ее ионных пар обусловлена тем, что на стадии превращения ИПк в ИПпр происходит радикальное изменение в механизме реакции: скрытая электрофильность карбкатионоидного центра ковалентной молекулы и ее ИПк у ИПпр и ИПср становится явной. Именно из-за этого превращение ковалентной молекулы и ее контактной ионной пары в алкены (II) контролируется признаками нуклеофильного замещения, а ИПпр и ИПср в алкены III – признаками электрофильного замещения. Соответственно в первом случае в депротонировании участвует более протоноактивный H_a, а во втором – более гидридноактивный H_b атом водорода вицинального углерода связи С-Х. На этой стадии, когда указанные выше факторы уже предопределили направление реакции, эффект сопряжения или термодинамические характеристики будущей этиленовой связи не могут играть и не играют ту роль, которую принято приписывать им [8-13].

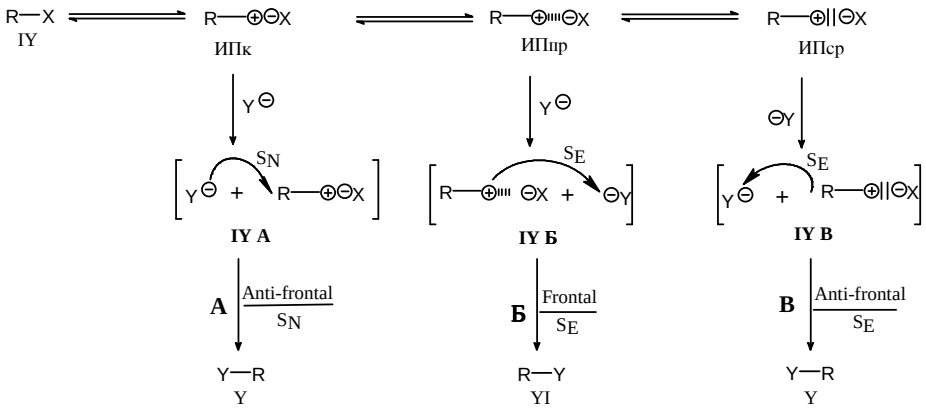
Схема 1



R – электронодонорный заместитель; R’ – электроноакцепторный заместитель; R_o – электронодонорный или электроноакцепторный заместитель; X – нуклеофуг; S_N и S_E соответственно нуклеофильно- и электрофильно-контролируемая реакции.

Это обобщение, в отличие от правил Зайцева и Гофмана или теории переменного переходного состояния, почти не знает исключений. Другая особенность правила в том, что почти все следствия, вытекающие из него, оправдываются, а те немногие факты, в которых обнаруживаются несоответствия с этими принципами, становятся путеводителями для обнаружения новых деталей в регио- или стереохимическом поведении молекул. Поэтому, руководствуясь принципами ОПЭ, удается исключить те сомнения, которые обычно возникают в случае применения других альтернативных подходов. Но самое примечательное и оправдывающееся на практике следствие то, что эти принципы приложимы не только к реакциям элиминирования, но и к любым другим. Иными словами, *независимо от типа субстрата и химического превращения зарождение ионных пар и их превращение в продукты реакции происходят в условиях и по признакам, описанным выше для реакций элиминирования*. Эта зависимость иллюстрирована на схеме 2, из которой следует, что независимо от типа связи С-нуклеофуг зарождающаяся по ней *контактная ионная пара с нуклеофилами дает (должна давать) антифронтальную нуклеофильно-контролируемую реакцию, а пространственно-разделенная и сольватно-разделенная ионные пары – соответственно фронтальную и антифронтальную электрофильно-контролируемую реакции* (схема 2). В результате в первом и третьем случаях получается продукт реакции строения V *через переходные состояния (ПС) IVA и IVB;* (в случае ИПк атакует нуклеофил, а в случае ИПср – электрофил], а во втором – VI *(через ПС IVБ).*

Схема 2



Благодаря существованию такой взаимосвязи между строением молекулы, условиями реакции и свойствами промежуточных частиц легко удается

выявить и решить задачи, о существовании которых в рамках классических подходов не всегда можно даже подозревать. Иллюстрацией тому является решение проблемы пространственного строения ионных пар, зарождающихся по связи С-нуклеофуг [15]; предположение о существовании и доказательство скрытого альфа-эффекта – общего и широко распространенного явления в органической химии [16]; выявление доводов в пользу зарождения двух типов электрофильных частиц в реакциях элиминирования [17]; выявление неточности в классификации реакций и реагентов по Ингольду [18]; предложение нового механизма межфазного катализа [19,20] и, отталкиваясь от него, предсказание и осуществление синтеза суперактивных катализаторов межфазного катализа [21]; предложение ионно-парной версии хемо- и стереоселективности галогенирования этиленовых соединений и т.д. [22-24].

Как сказано выше, очередная нетривиальная задача, которую также, кажется, удается решить путем учета и использования этих принципов ионно-парной версии донорно-акцепторного взаимодействия – обнаружение признаков связи между стереохимией присоединения металлоорганических соединений по карбонильной группе и ионным характером ковалентной связи С-М реагента.

С этой проблемой мы столкнулись в ходе поиска фактов, противоречащих приведенным выше обобщенным принципам (схема 2). Выяснилось, что таких примеров множество в ряду реакций кетонов с металлоорганическими соединениями [11,13,25-40] .

Суть их в том, что, несмотря на множество примеров и специальных доказательств отсутствия зависимости между стереохимическим результатом этой реакции и стерическими характеристиками заместителей реагента и субстрата или термодинамической характеристикой продукта реакции [32-34], стереохимическая версия Даубена и сотр. [35] продолжает широко применяться в органической химии. Положение особенно усугубилось после того, как в 70-х годах была установлена ранее не известная закономерность – изменение стереоселективности реакции в зависимости от соотношения кетон:металлоорганическое соединение [31,36-40]. Например, обнаружилось, что в реакциях 4-третбутилциклогексанона с аланами наблюдается странная на первый взгляд закономерность: стереоселективность алкилирования изменяется при изменении соотношения как реагента и субстрата, так и растворителя и заместителей реагента (табл.) [36-38]. Например, при соотношении реагентов 1:1 высокая стереоселективность (образование большего количества аксиального спирта) наблюдается не у трифенилалана, стерические требования фенильной группы которого по [41] существенно превосходят эту величину метильной и этильной групп (конформационные энергии, соответственно 3,0, 1,70 и 1,75 *ккал/моль*), а у триметил- и триэтилаланов. Существование аналогичной зависимости в ряду множества других производных циклогексанонов, циклопентанонов и декалонов [31], очевидно, в очередной раз ставит под большое сомнение ранние выводы о том,

что движущие силы этой и родственных ей реакций обусловлены пространственными препятствиями подходу реагентов [35]. Поскольку это далеко не первый пример противоречия между теорией и реальными фактами, приходится констатировать, что представления о стерических препятствиях до сих пор имеют хождение в органической химии лишь потому, что не была найдена электронная версия движущей силы стереоселективности этой реакции.

Таблица

Алкилирование 4-трет.бутилциклогексанона аланами [31,36-38]

AlR_3	Бензол			Эфир		
	Выход спирта, %			Выход спирта, %		
R	AOC:C=O	a−OH*	e−OH*	AOC:C=O	a−OH	e−OH
Me	1:1	76	24	1:1	85	15
	3:1	12	88	3:1	87	13
Et	1:1	88	12	1:1	88	12
	2:1	17	83	3:1	88	12
Me_2CHCH_2	1:1	39	61	1:1	35	65
	2:1	40	60	2:1	36	64
Ph	1:1	51	49	1:1	44	56
	2:1	27	73	3:1	44	56
	4:1	8	92	—	—	—

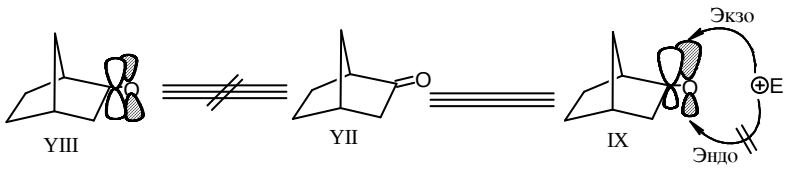
AOC – алюминийорганическое соединение; C=O – карбонильное соединение; a-OH – аксиальный спирт (аксиальная гидроксильная группа); e-OH – экваториальный спирт (экваториальная гидроксильная группа).

В ходе поиска причины наблюдаемой стереоселективности мы обратили внимание на то, что снижение доли "стерически незатрудненного" изомера (аксиального спирта) происходит не регулярно, по мере роста "стерических" характеристик заместителей реагента, а нерегулярно (табл.). Сходное влияние оказывает также замена растворителя (в таблице это бензол и серный эфир). Поскольку все это напоминало ситуацию с поведением молекул, содержащих классический [8-15] и неклассический [22] типы связей C-нуклеофуг, возникло подозрение, что, возможно, и в данном случае причиной наблюдаемой стереоселективности является зарождение частиц, имеющих признаки описанных выше ионных пар. Иными словами, можно было предположить, что, как и в случае классической связи C-нуклеофуг [14,15], каждому из стереоизомерных спиртов соответствует "своя" предшественница – ионная пара, а следовательно, и наиблее благоприятные условия ее зарождения и превращения в соответствующий ей продукт реакции. Учитывая то обстоятельство, что в такой реакции роль реагента-индуктора гетеролиза и зарождения ионных пар мог играть атом металла металлоорганического соединения RM, возникло подозрение о существовании взаимосвязи между ионным характером связи C-M реагента и стереоселективностью этой реакции.

В ходе поиска доказательств существования предполагаемой зависимости возникла необходимость сделать ряд уточнений и допущений. Прежде всего, это то, что карбонильную группу рассматривают как систему, в которой имеются фрагменты связи С-нуклеофуг – карбонильные углерод и кислород, а роль уходящей пары электронов играют р-электроны двойной связи. Второе уточнение касается механизма реакции карбонильной группы с металлоорганическими соединениями. Как известно, принято считать, что это взаимодействие имеет нуклеофильную природу [8-13,25-31]. Однако выяснилось, что в действительности оно контролируется признаками электрофильной реакции – реакция начинается и происходит не благодаря нуклеофильности анионоидного, а электрофильности катионоидного фрагмента реагента. Выбор между этими двумя альтернативами нам удалось сделать после того, как стало возможным обнаружить неточность в общепринятой классификации реакций и реагентов [18] и внести соответствующее уточнение. Как известно, согласно мнению К. Ингольда [10], получившем всеобщее признание [8-13,42], якобы "можно лишь чисто условно считать одно из двух взаимодействующих веществ реагентом, а другое субстратом". Суть предлагаемого уточнения в том, что такая произвольность в установлении механизма реакции *категорически недопустима*; это равносильно легализации приписания нуклеофильным частицам электрофильных свойств, а электрофильным частицам – нуклеофильных.

Аналогичная неточность прокралась и в теорию определения стереотопной стороны атаки реагента. Оказывается, вопреки общепринятому мнению [8-13,43], некоторые квантохимические расчеты показывают, что α-электроны двойной связи С=О по стереотопным сторонам имеют различные плотности [44,45]. Но самое интересное то, что к такому же выводу можно прийти, проанализировав экспериментальные данные, касающиеся стереохимии как алкилирования карбонильной группы металлоорганическими соединениями, так и электрофильного присоединения по двойной связи циклогексенов и родственных им соединений. Отметим, что нам удалось найти простое правило установления стереотопной стороны наибольшей плотности: она обнаруживается с той стереотопной стороны двойной связи, где находится электроноакцепторный заместитель. Иначе говоря, в наглядной модели норборнанона VII двойная связь С=О имеет не симметричное строение орбиталей, как изображено формулой YIII, а асимметричное IX, обусловленное тем, что по электронодонорности этиленовая группа превосходит метиленовую ($CH_2CH_2>CH_2$). Поэтому наибольшая орбитальная плотность обнаруживается с экзо-, а не с эндо-стороны молекулы, а атака электрофила E^+ происходит не с эндо-, а с экзо-стороны бицикла [31].

Схема 3



По всей видимости, это обусловлено тем, что кратные связи наделены довольно большой долей поперечной поляризуемости (60 % от продольной поляризуемости у карбонильной группы и около 25 % у этиленовой связи) [10], направление которой зависит от электронных свойств заместителей, оказывающихся в стереотопных сторонах двойной связи.

Рассмотрим эти уточнения более подробно, обратив внимание на то, что ситуация напоминает ту, что недавно была описана для ионно-парной версии механизма хемо- и стереоселективности галогенирования углерод-углеродной двойной связи [22]. Различие лишь в том, что до того, как вовлекутся в реакцию α-электроны связи C=O, по всей видимости, происходит координация p-электронов карбонильного кислорода (схема 4, взаимодействие *а* состояния XI*а*) с электрофильным атомом M (металла) реагента. После этой стадии, очевидно, возникает дефицит электронов на кислороде, приводящий к смещению облака π-электронов связи C=O в сторону кислорода и зарождению предполагаемых ионных пар. Причем под влиянием фактов приходится учитывать, что вовлечение π-электронов в реакцию происходит не в одну, а в две стадии: сначала в реакции как бы участвуют “электроны одной половинки орбитали (одной гантели)”, а затем только второй (второй гантели). Иначе говоря, “гетеролиз” неклассической связи C-нуклеофуг в группировке C=O предполагается идущим в три стадии (схемы 4-7).

Выясняется, что если учитывать последнее обстоятельство и считать, что предварительное растяжение орбиталей связи C=O соответствует зарождению состояния ИПк, а две последующие стадии – ИПпр и Ипср, то удается обнаружить логически обоснованную взаимосвязь между стереоселективностью реакции и электронными свойствами заместителей субстрата и реагента. Раскроем суть подхода более подробно. С этой целью отличим (схемы 4-7) электронодонорную орбиталь β-g (как и в схеме 3, она заштрихована) связи C=O от электроноакцепторной α-g, а изменения электронной плотности орбиталей – путем увеличения и уменьшения площадей гантелей орбиталей.

Предполагается, что если в группировке C=O обнаруживаются свойства связи C-нуклеофуг, то, как и в классических превращениях, такая координация (т. е. взаимодействие α) должна привести к растяжению связи и зарождению дискретных состояний, называемых ионными парами. Анализ ситуации

показывает, что если принять, что в случае карбонильной группы такими тремя дискретными состояниями являются следующие три, то обнаруживается ожидаемая логическая связь. Первое из этих состояний возникает при растяжении орбиталей до прекращения перекрывания малых гантелей π- связи (схема 4, превращение XI(XII*a*), а второе и третье – после того, как прекращается также перекрывание больших гантелей (схемы 4-7). Рассмотрим каждое из этих состояний более подробно, поскольку они имеют признаки предполагаемых ионных пар ИПк, ИПпр и ИПср.

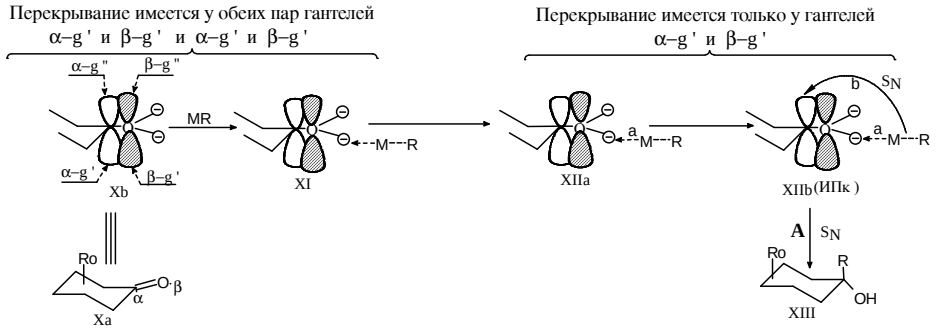
Зарождение переходного состояния, наделенного признаками свойств ИПк

По мере того, как реагент координируется по атому кислорода реагента X и на карбонильном атоме кислорода индуцируется положительнй заряд [переходное состояние (ПС XI, взаимодействие a)], очевидно, начинается растягивание связи C=O (т.е.растяжение p-орбиталей квазисвязи C-нуклеофуг). Первый, заслуживающий внимания момент в этом процессе то, что из-за неравноценности двух половинок (гантелей) орбиталей (схема 4) их растяжение приводит к тому, что со стереотопной стороны, где находятся маленькие половинки орбиталей (на рисунке это верхняя часть орбитали), перекрывание гантелей прекращается раньше, чем это возможно для больших половинок орбиталей. Эта ситуация схематически изображена превращением XI(XII*a* (схема 4).

Другой ключевой момент, который позволяет понять природу этого донорно-акцепторного взаимодействия, то, что координация реагента по кислороду приводит к изменению также электронной ситуации вокруг связи C-M в фрагменте реагента в ПС XI. По мере того, как в погашении электронного дефицита атома M реагента начинают участвовать электроны кислорода карбонильной группы, его (реагента) углеводородный заместитель “приобретает” (по существу повышая свою нуклеофильность) некоторую долю электронов, доставшуюся атому M в результате взаимодействия с карбонильным кислородом. Таким образом, в переходном состоянии XII возникает ситуация, сходная с той, что имеет место при зарождении ИПк по связи C-нуклеофуг: возникает катионоидная частица (карбонильный углерод), противоион которой (углеводородный фрагмент реагента, находящийся в связанной с карбонильным кислородом форме) наделен повышенной нуклео-фильностью. Строение переходного состояния XII подсказывает также, что атака такой нуклеофильной частицы может быть направлена только на малую электроноакцепторную гантель α-g” ПС XII*b*, приводя к образованию продукта антифронтального взаимодействия XIII [превращение (XII*b*((XIII)]. Обусловлено это тем, что гантель α-g”, хотя и мала по сравнению с гантелью α-g’, но из-за того, что лишена возможности прямого контакта (т.е. перекрывания)

со своим “противоионом”(с гантелью β-g”), наделена большей электрофильностью.

Схема 4



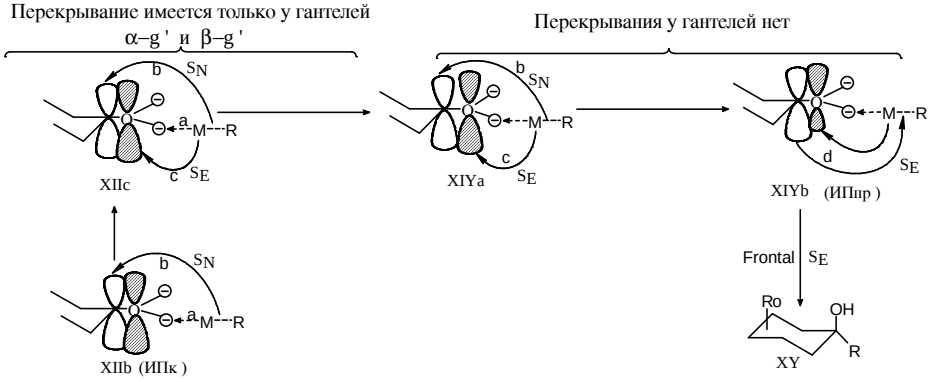
Очевидно, что эти свойства роднят переходное состояние (XII) с ИПк, имеющей аналогичные (антифронтальную реакционную способность с нуклеофилами) свойства.

Зарождение переходного состояния, наделенного признаками свойств ИПпр

Следующий важный момент в этом взаимодействии то, что в возникшем ПС-XII*b* донорная сила нуклеофильного фрагмента аддукта (взаимодействия *b*) может оказаться недостаточно большой для осуществления нуклеофильного замещения [превращения XII*b*(XIII].

Иными словами, из вышеизложенного нельзя сделать вывод о том, что взаимодействие *b* всегда завершается образованием продукта реакции XIII. В таких случаях реакция либо может остановиться на стадии зарождения аддукта XII, либо в реакцию вовлекутся электроны гантели β-g’ (схема 5, превращения XII*c*(XIY*a*(XIY*b*). Использование электронов резервной гантели α-g” [превращение XIY*a* (XIY*b* – увеличение электрофильности гантели *(*-g’] происходит в том случае, если электрофильное сродство реагента погашается недостаточно эффективно электронами гантели β-g’. По всей видимости, вовлечение электронов этой гантели происходит через канал гантели α-g’. В результате происходит превращение XIY*a*→XIY*b*, приводящее к увеличению электрофильности гантели α-g’. Отличительная особенность состояния XIYb в том, что по мере расхода нуклеофильной силы гантели β-g’ у “ее противоиона” – гантели α-g’, возникает электрофильность (β–g′<α–g′), в результате реализации которой (взаимодействие *d*) происходит фронтальное электрофильное алкилирование углерода и образование спирта XV, т.е. реализуется реакция, свойственная ИПпр.

Схема 5



Зарождение переходного состояния, наделенного признаками свойств ИПср

Однако, как и в случае нуклеофильной реакции (ПС XIIb), если электрофильная сила *d* ПС XIY*b* оказывается недостаточно большой для перетягивания анионного фрагмента реагента R (реакция образования аксиального спирта XY по пути A), реакция приостанавлиявается. Она может идти дальше лишь при условии повышения электрофильности карбонильного углерода. Очевидно, что условием повышения электрофильности карбонильного углерода является использование по возможности всей донорной способности π-связи, т.е. вовлечение в реакцию электронов как первой, так и второй половинок электродонорной возможности *β*-орбитали. Вовлечение в реакцию второй половинки орбитали (электронов гантели *β*-g" ПС XYI; превращение XYI→XYII*a*) приводит к возникновению переходного состояния XYII*b*, в котором устанавливается неравенство *α*–g"*>β*–g". Таким образом у *α*-g" обнаруживается электрофильность, сходная с электрофильностью гантели *α*-g', но с антифронтальной стороны гантели *β*-g'. При использовании этого сродства (взаимодействие *e*) происходит электрофильное антифронтальное алкилирование углерода (S_E-реакция) и образование спирта XIII. Таким образом, выясняется, что ПС XYII*b* обнаруживает свойство, характерное для ИПср.

Схема 6

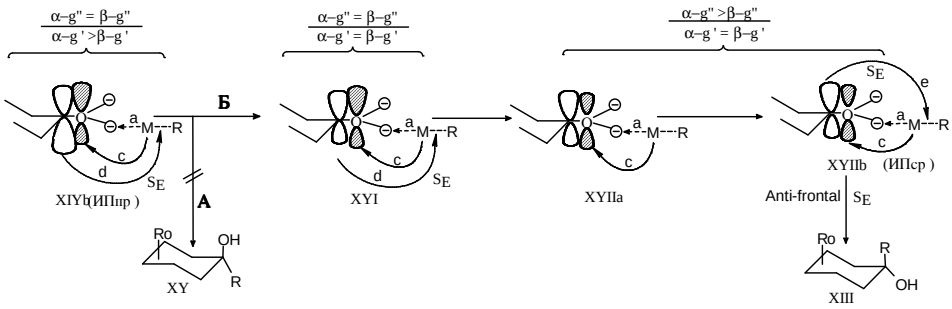
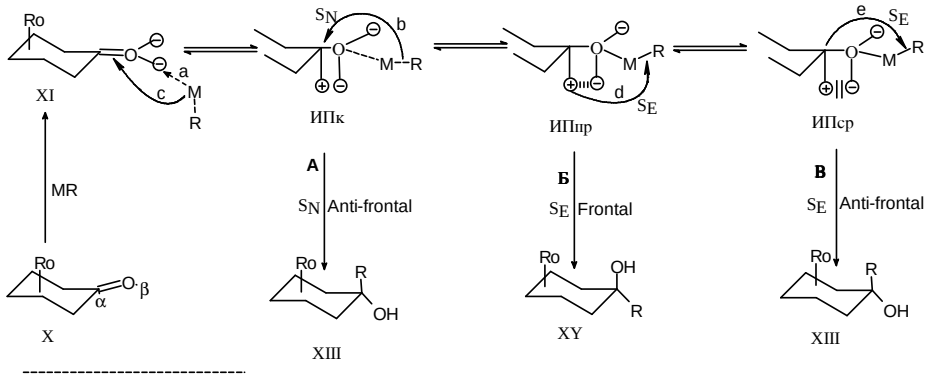


Схема 7



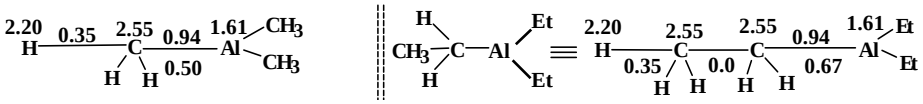
Взаимодесвтие *b* имеет нукдеофильную, а *a, c* и *d* - электрофильную природу.

Конечно, было бы опрометчиво утверждать, что ситуация с указанными выше переходными состояниями складывается именно так, как она описана. Но учитывая то обстоятельство, что эта версия имеет довольно большую предсказательную силу, надо полагать, что предлагаемый принцип близок к действительности. Поэтому для практических целей можно руководствоваться обобщенной схемой 7.

Нетрудно заметить, что эта схема предполагет также существование прямой зависимости между сродством атома М к электрону (т.е. по существу ионным характером связи С-М в реагенте) и степенью гетеролиза квазисвязи С-нуклеофуг. Поэтому с целью проверки предлагаемой версии в качестве меры ионного характера были использованы их оценочные (усредненные) значения. Они получаются при усреднении значений ионных характеров связей во всех

группах, связанных с углеродом связи C-M. При этом считалось, что "гетероатомом" является любой отличный от углерода атом [1-5], а ионный характер связи C-C равен нулю. Кроме этого, пренебрегалось тем обстоятельством, что влияние связей C-H углеводородного радикала ослабляется по цепи углерод-углеродных связей по мере их отдаления от связи C-M. Для иллюстрации ниже приводится пример такой оценки (расчета) относительной величины ионного характера связей C-M первых двух членов гомологического ряда аланов R_3Al (над атомами приведены их электроотрицательности, на связях – табличные данные ионного характера связи – 0,35 и 0,94), а под связями – оценочные (расчетные) величины ионного характера (0,50 и 0,67) связи C-Al) [4]. Обращение к столь простому (и неточному) способу оценки ионного характера ковалентной связи мотивируется тем, что не исключается возможность существования варианта, при котором разница в расчетных и реальных значениях ионных характеров будет не слишком большой для искажения картины наличия предполагаемой закономерности. Как будет показано ниже, эти ожидания оправдываются полностью. Например, анализ данных литературы [8-13,25-40] (в том числе данных таблицы) показывает, что в изменении соотношения спиртов XIII и XV ожидаемая именно по этой версии (схемы 2 и 7) закономерность и наблюдается. Например, при соотношении реагентов 1:1 в ряду указанных аланов при переходе от триметилалана к триэтилалану (т.е. при росте ионного характера от 0,50 до 0,67) растет доля спирта XIII (88 против 76%), а затем при переходе к триизобутилалану, т.е. по мере создания более благоприятных условий гетеролиза (т.е. при повышении ионного характера связи Al-C до величины 1,02) происходит смещение равновесия ионных пар вправо, снижение доли продукта реакции ИПпр (39 против 88%) и повышение количества продукта реакции ИПср – спирта XIII (61 против 12 % в случае триэтилалана), но уже по механизму электрофильно-контролируемого механизма (схема 7, путь **B**).

Схема 8



(3x0.35 + 0.94) : 4 = 1.99 : 4 = 0.4975 **(5x0.35 + 0.94) : 4 = 0.6725**

В ожидаемом направлении действует также другой важный признак зарождения и расходования ионных пар – молярная доля применяемого реагента. Как и в случае соединений, содержащих классический тип связи C-нуклеофуг, при увеличении соотношения алан:кетон возникают благоприятные условия для изменения соотношения стереоизомерных спиртов XIII:XV. Например, в бензольном растворе (табл.) при увеличении соотношения

алан:кетон растет доля экваториального спирта XV, а при уменьшении – доля аксиального спирта XIII. Возможен также противоположный порядок влияния растворителя на соотношение спиртов XIII и XV. В существовании такой закономерности мы также усмотрели признак зарождения и расходования частиц типа ионных пар, поскольку, как и в реакциях элиминирования, гетеролиз связи C-нуклеофуг не всегда развивается до зарождения ИПср – этот процесс может как ограничиваться зарождением ИПк и ИПпр, так и развиваться до образования пары ионов ИПпр и ИПср. Иными словами, при анализе поведения соединения следует учитывать две области спектра зарождения ионных пар. Одна из них – это ИПк и ИПпр, другая – ИПпр и ИПср. Ориентиром для определения степени гетеролиза является продукт превращения ИПпр, поскольку он образуется по одному пути – после продукта реакции ИПк и до образования продукта реакции ИПср. Поэтому, если в благоприятствующих гетеролизу условиях растет доля продукта превращения ИПпр, то это считается признаком реакции, происходящей в области зарождения ионных пар – ИПк и ИПпр, а если эта доля падает в смеси стереоизомеров – признаком того, что гетеролиз дошел до зарождения ИПср и в реакции принимают участие ИПр и ИПср. Со справедливостью этой точки зрения ниже мы столкнемся неоднократно.

Так, в бензольном растворе при переходе от триметилалана к триэтилалану происходит увеличение доли аксиального спирта XV (88 против 76%) при использовании соотношения реагентов 1:1. Иными словами, увеличение ионного характера связи C-Al приводит к увеличению доли продукта превращения ИПпр, что является свидетельством того, что в этой реакции функционируют ионные пары ИПк и ИПпр. В направлении содействия гетеролизу связи C=O влияет также увеличение доли реагента. Но это приводит к дальнейшему увеличению количества не аксиального спирта XY, а экваториального спирта XIII (88 против 24% и 83 против 12%, соответственно для триметилалана и триэтилалана), предшественником которого могла быть соответствующая ИПср. Очевидно, что это признак того, что в этих условиях гетеролиз развивается до зарождения ионных пар ИПпр и ИПср. При переходе к триизобутилалану в соотношении спиртов XIII и XY происходит радикальное изменение. Уже при соотношении реагентов 1:1 основным продуктом реакции становится экваториальный спирт XIII, а дальнейшее увеличение доли реагента не приводит к изменениям. Это признак того, что в этом соединении ионный характер связи C-M становится достаточно большим для того, чтобы уже при соотношении реагентов 1:1 гетеролиз связи C=O достиг области зарождения ИПпр и ИПср.

Особого упоминания заслуживает случай реакции с трифенилаланом. Как следует из данных таблицы, увеличение доли этого реагента от 1:1 до 4:1 приводит к росту доли экваториального спирта XIII от почти 50% до 92:8, т.е. в результате реакции образуется именно наименее выгодный с точки зрения общепринятых представлений стереоизомер. Такой факт еще раз говорит о том,

что движущая сила направления этой реакции не имеет ничего общего со стерическими затруднениями подхода реагента или с устойчивостью продукта реакции; он может быть истолкован и понят лишь в рамках предлагаемой версии. По всей видимости, и в данном случае предшественниками продуктов реакции являются катионоидные ионные пары, взаимодействие которых с донорами электронов не зависит от стерических затруднений субстрата или стабильности образующейся молекулы – реакция идет в области зарождения ИПпр и ИПср, равновесие которых удается сместить вправо путем изменения соотношения реагентов.

В этом контексте не кажется неожиданным также влияние растворителя на соотношение стереоизомерных спиртов XIII:XY. Замена малополярного бензола на эфир приводит к ожидаемому по предлагаемой версии изменению в соотношении спиртов XIII и XY: в серном эфире влияние избытка алана почти не обнаруживается (табл.). Это обусловлено, видимо, тем, что в серном эфире существенным образом погашаются электрофильные свойства атома металла (в данном случае алюминия), снижая силу координации реагента с p-электронами кислорода карбонильной группы[38]. В результате происходит снижение гетеролизующей способности реагента и затруднение зарождения ИПср, а соответственно, и образования продукта ее превращения – экваториального спирта XIII.

В полном соответствии с вышеизложенным происходит и влияние на ход реакции природы металла. При изменении величины ионного характера связи C-M путем замены одного металла на другой наблюдается увеличение доли того из изомерных спиртов, предшественником которого в области зарождения ионных пар ИПк и ИПпр могла быть только ИПпр, а в области зарождения ионных пар ИПпр и ИПср – только ИПср. Действительно, в серном эфире, в котором из-за основных свойств эфирного кислорода погашается электрофильная сила металла в реагенте RM, гетеролиз связи C=O уменьшается, ограничиваясь стадией зарождения ИПпр. В результате наблюдается [31] падение доли продукта превращения ИПср – спирта XIII по мере падения электроотрицательности (1,65, 1,69, 1,31 и 0,98 [4]) металлов в металлоорганическом соединении, т.е. антибатно росту ионного характера связи C-металл: $ZnMe_2$>$CdMe_2$>MeMgX>LiMe. По той же причине реакции цинк- и кадмийорганических соединений происходят в области зарождения и расходования ионных пар ИПк и ИПпр, а магний- и литийорганических соединений – ИПпр и ИПср. Исходя из сказанного становится понятным также то, что MeMgBr (из-за большего ионного харктера связи C-Mg) в одинаковых условиях [46]) дает больше аксиального спирта (XY), чем MeMgJ (68.4 против 61.7 %). Аналогично при применении MeMgJ доля аксиального спирта (XY) в смеси стереоизомеров составляет 53.8, а MeLi – 63.7 %. При применении цинк- и кадмийорганических соединений, у которых ионный характер связи C-металл недостаточно большой, не удается осуществить инверсию стереоселективности из области зарождения ионных пар ИПк и ИПпр в

область зарождения ИПпр и ИПср так легко, как это удается, например, в случае аланов и т.д. В этом отношении еще более интересную информацию удается выявить, сопоставив данные реакции триметилалана с 4-трет-бутилциклогексаноном и цис- и транс-2-метил-4-трет.бутилциклогексанонами XYIII и XIX [39]. Так, если при соотношении реагентов 1:1 базовый 4-трет-бутилциклогексанон дает смесь аксиального и экваториального спиртов XIII и XV в соотношении 76:24 (табл.), то введение метильного заместителя в его 2-экваториальное положение приводит к изменению соотношения аксиальных и экваториальных спиртов XXI и XXII до 96:4 (33:67 при соотношении реагентов 2:1). Тот факт, что увеличение соотношения алан:кетон до 2:1 приводит к уменьшению доли аксиального спирта (от 96 до 33%) говорит о том, что, как и в случае 4-трет-бутилциклогексанона, реакция происходит в области зарождения ИПпр и ИПср. Следовательно, появление электронодонорного заместителя (метильной группы) содействует гетеродизу связи C=O и увеличению доли ионной пары ИПпр (96 против 76%).

Еще более разительно отражается на соотношении стереоизомерных спиртов появление 2-аксиальной метильной группы в той же 4-трет-бутилциклогексаноновой системе. Уже при соотношении реагентов 1:1 из транс-4-трет-бутилциклогексанона XXIII основным продуктом реакции становится экваториальный спирт XXV (соотношение 19:81), причем дальнейшее увеличение доли триметилалана, хотя и приводит к увеличению этой разницы до 13:87, но не доводит реакцию до инверсии стереоселективности. Совокупность этих фактов с достаточной очевидностью свидетельствует о том, что с появлением 2-аксиальной метильной группы гетеролиз связи C=O этого кетона настолько облегчается, что механизм его превращения смещается в крайне правую область спектра зарождения ИПпр и ИПср даже при эквимолярном соотношении реагентов.

Схема 9

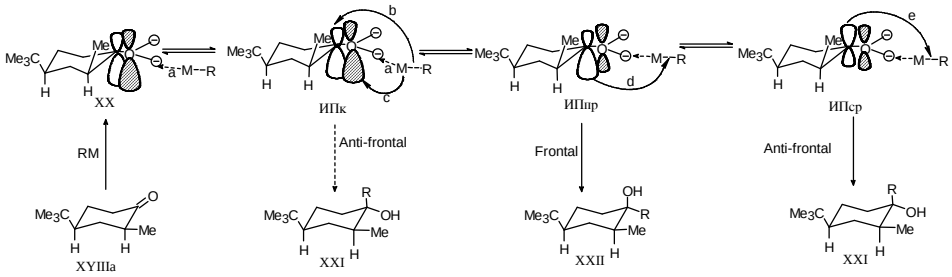
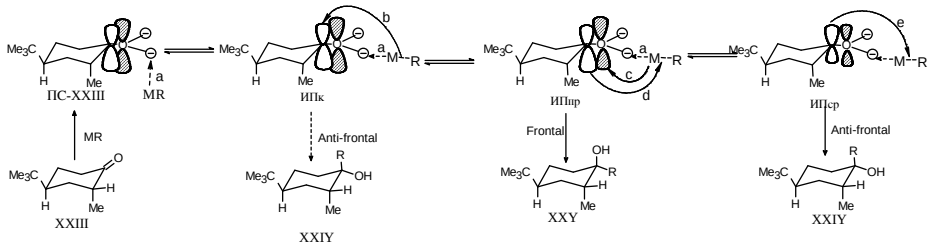


Схема 10

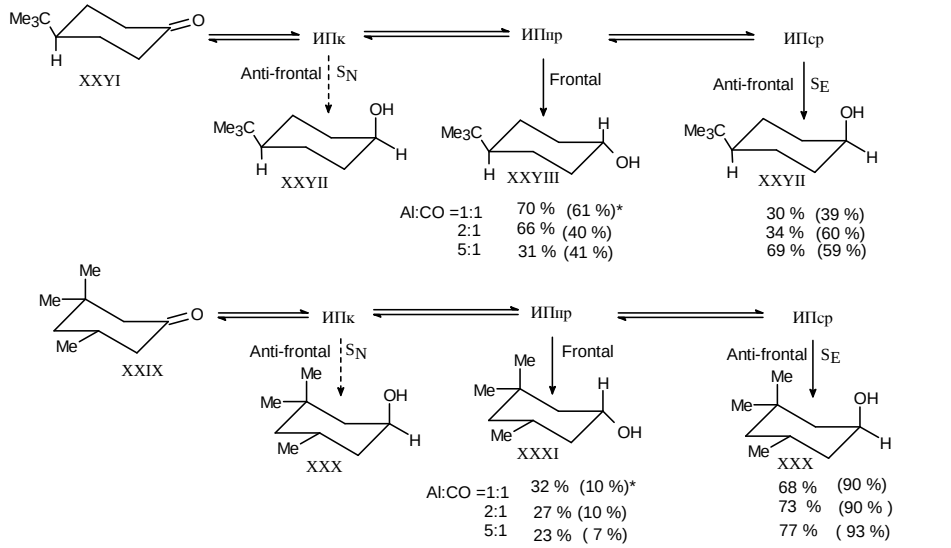


В чем причина столь разительного отличия двух стереоизомерных кетонов и как предлагаемая ионно-парная версия интерпретирует эту разницу в поведении стереомеров? Предполагается, что это обусловлено тем, что в кетоне XVIII 2-метильная группа и фрагмент молекулы, “выходящий из плоскости” кетопропильной группировки C-CO-C, находятся в одной плоскости, а у кетона XIX – в разных. Поэтому в случае экваториального кетона XVIII обнаруживается большая асимметризация α-электронов, чем возможна она в случае кетона XIX, в котором та же группа уже становится фактором, противодействующим асимметризации орбиталей. В результате в первом случае влияние метильной группы приводит к увеличению, а во втором, – к снижению плотности электронов на гантели β—g′, подвергающейся атаке электрофила. Теперь, если в соответствии с вышеизложенным учесть, что при взаимодействии молекулы карбонильного соединения с электрофилами p-электроны двойной связи используются не в одну, а в две стадии, то станет очевидным, что у 2-аксиального изомера XYIII порог вовлечения электронов второй гантели β—g″ наступит на гораздо более ранней стадии взаимодействия (т.к. там ассимметрия гантелей мала), чем аналогичный порог в случае 4-трет.бутилциклогексанона, а тем более, 2-метил-4-трет.бутилциклогексанона XIX (обратите внимание: $(\mathrm{XYIII})-\beta-\mathrm{g}' < (\mathrm{XIX})-\beta-\mathrm{g}'$). Поэтому нет ничего удивительного в том, что в случае этой молекулы уже при соотношении реагентов 1:1 наступает инверсия направления реакции и предпочтительно образуется именно продукт с вовлечением второй половинки гантели электронодонорной орбитали связи C=O.

В ожидаемом направлении происходит также влияние электронных свойств заместителей субстрата и реагента на стереохимию восстановления кетонов XXVI и XIX. Например, при восстановлении кетонов XXVI и XIX диизобутилалаком больше экваториального спирта образуется из 4-трет.бутилциклогексанона, а не из триметилциклогексанона (70 против 32 % при соотношении реагентов 1:1). Напротив, если в качестве восстановителя применяется триизобутилалан, в котором ионный характер связи C-Al больше, чем у диизобутилалана, доля экваториального спирта меньше именно в последнем случае. Причем, если в случае восстановления 4-трет.бутилциклогексанона XXVI количестсво экваториального спирта все еще превалирует над аксиальным изомером (соотношение 61:39), то при восстановлении триметилциклогексанона XIX это соотношение становится

равным 10:90 уже при соотношении реагентов 1:1 и достигает стереоселективности 7:93 при использовании пятикратного избытка алана [38].

Схема 11



Вне скобки -- данные по восстановлению кетона с диизобутилаланом, а в скобках - триизобутилаланом.

Примеров реакций, в которых подтверждаются предлагаемые принципы, огромное множество. Поэтому ограничимся приведенным и сделаем общий вывод, вытекающий из всего вышеизложенного: между стереохимией присоединения и ионным характером связи С-М обнаруживается ожидаемая по теории [14,15] взаимосвязь; по всей видимости, ионный характер ковалентной связи является движущей силой стереоселективности этого и родственных превращений.

Как нам кажется, проливается свет на роль пространственных и иных факторов [8-13,25-31,36,47,48] в определении стреохимии реакции карбонильной группы с металлоорганическими реагентами. В таком случае становится очевидным также, что ионный характер ковалентной связи признак, который можно использовать для предсказания регио- и стереохимии молекул наравне с другими фундаментальными концепциями органической химии.

Публикуемая "в порядке дискуссии" статья А.А.Геворкяна и др. затрагивает вопросы реакционной способности и рассматривает различные модели реакций на качественном уровне. Все приводимые доводы построены на общих качественных представлениях о химической связи без привлечения каких-либо количественных термодинамических и других физико-химических характеристик и данных.

C-ՄԵՏԱՂ ԿԱՊԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԻԼ ԽՄԲԻՆ ՄԵՏԱՂՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Մետաղօրգանական միացությունների և ցիկլիկ կետոնների միացման ռեակցիայի ստերեոքիմիայի տարածական դժվարություններով պայմանավորող վարկածների անճարակությունն այսօր անառարկելի է: Նրանց սնանկությունը առավել ակնառու է դարձել այն բանից հետո, երբ պարզվել է, որ գոյացող ստերեոիզոմերային սպիրտների հարաբերությունը կախված է (և՝ ոչ հօգուտ հայտնի մոտեցումների) ռեակցող նյութերի ելային հարաբերությունից: Այդ տեսակետից առավել ակնառու է 4-երրորդ. բուտիլցիկլոհեքսանոնի և տրիֆենիլալանի ռեակցիայի ստերեոքիմիան: Պարզվում է, որ ապոլյար լուծիչներում, երբ այդ մետաղօրգանական միացությունները գտնվում են ասոցված վիճակում, տրիֆենիլալան:կետոն հարաբերության մեծացմանը զուգընթաց մեծանում է հատկապես էկվատորիալ հիդրօքսիլ խումբ ունեցող սպիրտի բաժինը (ռեագենտների 5:1 հարաբորության դեպքում մինչև 93:7): Գրականական տվյալների վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ նման առեղծվածների էությունը հնարավոր է հասկանալ և իրատես կանխատեսումներ անել, եթե նրանք մեկնաբանվեն իոնական զույգային ընդհանրական վարկածի լույսի տակ: Մոտեցման առանձնահատկությունն այն է, որ նրանում կարևորվում է C-նուկլեոֆուգ կապի հետերոլիզվելու ունակությունը, այսինքն՝ նկատի է առնվում, որ միջանկյալ գոյացող երեք տեսակի իոնական զույգերից յուրաքանչյուրն ունի փոխարկման □իր□ ինքնատիպ մեխանիզմն ու արգասիքը և՝ հակառակը: Ավելի կոնկրետ՝ հպակցված իոնական զույգը բացահայտում է նուկլեո-ֆիլությամբ հարուցվող անտի-ֆրոնտալ ռեակցիա, իսկ տարածականորեն և լուծիչով տարազատված իոնական զույգերը՝ էլեկտրոֆիլությամբ հարուցվող ֆրոնտալ և անտի-ֆրոնտալ ռեակցիաներ՝ համապատասխանաբար: Բացի դրանից պետք է նկատի առնել նաև հետևյալ չորս հանգամանքները: Առաջինը, որ իոնական զույգեր են գոյանում նաև ոչ դասական C-նուկլեոֆուգ կապ ունեցող C=O կապի երկանքով, երկրորդը՝ հետերոլիզի վրա իր անդրադարձն ունի C-մետաղ կապի իոնական բնույթը (նրա արժեքը մեծանալու հետ զուգընթաց մեծանում է C=O կապի հետերոլիզը), երրորդը՝ ռեագենտի գրոհի ստերեոտոպ կողմի ընտրությունը C=O կապի վրա կախված է վերջինիս հակազուգահեռ բևեռայնությունից և չորրորդը՝ ռեակցիայի պայմաններում (որպես կանոն) գոյանում և ծախսվում են միայն երկու տեսակի իոնական զույգեր. մի դեպքում դա հպակցված և տարածականորեն տարազատված իոնական զույգերն են, մյուս դեպքում՝ տարածականորեն տարազատված և լուծիչով տարազատված իոնական զույգերը: Այս փաստերից բխում է նաև, որ ըստ էության քիմիական կապի Պոլինգյան իոնական բնույթը արժանացել է Բերցելիուսի էլեկտրոքիմիական և Դյումայի տեղակալման տեսությունների ճակատագրին, վաղ թե՝ ուշ այն իր արժանի

տեղը կզտնի օրգանական մոլեկուլների հատկությունների մեկնաբանման և կանխատեսման զինանոցում:

THE IONIC CHARACTER OF THE BOND C-METALL AND THE STEREOCHEMISTRY OF THE ADDITION OF ORGANOMETALLICS ONTO CARBONYL GROUP

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN and K. A. PETROSYAN

The fiasco of the stereochemical theory in explanation and prediction of the stereochemistry of addition reaction of the organometallics onto the double bonds of ketones is well known. The problem becomes even more complicated after the finding, according to which the stereochemistry of the reaction depends on the proportions of reactants. Proceed from this point of view more spectacular are the data, according to which in non polar conditions, that is if the association (and subsequently the spatial hindrances) of the organometallics have the maximal values, from the triphenylalane and 4-tert.butylcyclohexanone the corresponding equatorial alcohols predominantly are produced (in proportion 93:7). Although this mode of alteration is the general phenomenon, it remained practically inexplicable for the currently used principles of organic chemistry.

For the first time in this investigation it was demonstrated, that the most literature data become understandable, if they are considered in the light of the donor-acceptor interaction, recently described for the eliminations and electrophilic addition reactions upon the C=C bond. It is an ion pair version, according to which within the transformation of the bond C-leaving group the three types of ion pairs, having the inherent regio- and stereochemical properties are considered. The intimate (contact) ion pair shows nucleophile-assisted (nucleophile-lead) anti-frontal reactivity, whereas the spatially-separated and solvent-separated ion pairs demonstrate the electrophile-assisted (electrophile-lead) frontal- and anti- frontal reactivity, correspondingly. In other words, it is shown, that each ion pair has “its own” mode of reaction and the product of transformation and vise versa. However, the more intriguing is the fact, that the deviations from this generalization (the electronic version without the any attraction of the spatial properties of reactants!) earlier were used repeatedly as the guidance tool for the solution of many problems of theory and synthesis. Namely in this way we can demonstrate, that the literature data become predicable, if it is assumed, that (i) within the interaction of organometallics and carbonyl group the same ion pairs are generated also across the non-classical bond C-leaving group of the C=O groupings; (ii) the extension of this bond occurs under the influence of the cationic centers of the bond C-metal in reagent (in organometallics): the more is the value of the ionic character of the bond C-metal in the reagent, the more is the extension of the bond in substrate, and subsequently the more is proceeded the shifting of the equilibrium of ion pair to the right, and vise versa; (iii) the stereotopical side of the attack by reagent depends on the anti-transversal polarization of the bond C=O and, at last, (iv) in given conditions only the couples of ion pairs are consumed in transformation: in the starting region (in the beginning stage I of the heterolysis) the intimate and spatially separated ion pairs, whereas in the second region (in the final stage II) the same (once more) spatially separated and the solvate separated ion pairs are operated.

There are the voluminous literature data, which may be successfully explained in the light of this generalization. From these facts also follows, that the Pauling's principles on the ionic character a sad fate of electrochemical theory of Berzelius and substitution theory of Dumas befalls; sooner or later these principles will be restorted in their own right and be widely used for the interpretation and predictions of the properties of organic molecules.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М.,Мир, 1978, с. 684.
[2] *Барнард А.* Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 168, с. 361.
[3] *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд. Сиб.отд. АН СССР, 1962, с. 196.
[4] *DeKock R.L., Gray H.B.* Chemical Structure and bonding, University Science Bo, Mill Valey, California, 1989, p.491.
[5] *Pritchard H.O., Skinner H.A.* // Chem.Revs., 1955, v. 55, №4, p. 745.
[6] *Хюккель В.* Химическая связь. М., ИЛ, 1960, с. 88.
[7] *Верещагин А.Н.* Индукционный эффект. М., Наука, 1988, с. 110.
[8] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические принципы органической химии., Л., Химия, 1979, с. 520.
[9] *Пальм В. В.* Основы количественной теории органических реакций, Л., Химия, 1967, с. 356.
[10] *Ингольд К.*Теоретические основы органической химии, М., Мир, 1973, с. 1056.
[11] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций, М.,Мир, 1977, с. 688.
[12] *Марч Дж.* Органическая химия. М.,Мир,1987-1988, т. 1-4.
[13] *Lowry T.H.,Richardson K.S.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry,Harper and Row,1981, p. 991.
[14] *Gevorkyan A. A., Arakelyan A. S., Cockerill A. F.* // Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
[15] *Геворкян А. А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А. Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, вып. 5, с. 776.
[16] *Геворкян А. А., Саргсян М. С.* //ЖОрХ 1990, т. 26, вып. 8, с. 1810.
[17] *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Авакян О.В. Обосян Н.П. //* ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 2, с. 315.
[18] *Геворкян А. А., Маргарян А. Х, Обосян Н.П. //* Тезисы конференции "Органический синтез", Ереван, 1997, с. 33.
[19] *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Обосян Н.П.*// ЖОрХ, 1997, т. 67, №6, с. 1050.
[20] *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Обосян Н. П., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 2, с. 315.
[21] *Геворкян А. А., Аракелян А. С.,Петросян К.А., Есаян В.А.* // ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 10, с. 1757.
[22] *Геворкян А. А., Аракелян А. С.,Петросян К.А.*,// ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 5. с. 821.
[23] *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Симонян Э. С.* // ХГС, 1989, №3, с. 309.
[24] *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Хлопузян Ю. Г., Дворянчиков А. И.* // ЖОрХ,1996,т.32, №6, с. 947.
[25] *Eliel E. L., Wilen S. H., Mander L. N.* Sterochemistry of Organic Compounds, J. Viley & Sons, INC., 1994, p. 1495.
[26] *Atta-ul-Rahman, Zahir Shah.* Steroselective Synthesis in Organic Chemistry. Springer-Verlag, 1993, p. 552.

[27] *Atkinson R. S.* Stereoselective Synthesis. J.Wiley & Sons, 1997, p. 529.
[28] *Потапов В. М.* Стереохимия, М., Химия, 1988, с. 463.
[29] *Blaha K.,Cervinka O., Kovar J.* Fundamentals of Stereochemistry and Conformational Analysis. Iliffe Books, L., 1970, p. 243.
[30] *Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.* Конформационный анализ. М., Мир, 1969, с. 592.
[31] *Ashby E.C., Laemmle J.T.*// Chem.Revs. 1975, v. 75, N 4, p.521.
[32] *Wheeler D.M.S., Wheeler M.M.*// J.Org.Chem., 1962, v.27, N 11, p. 3796.
[33] *Eliel E.I., Senda Y.*// Tetrahedron, 1970, v. 26, N-10, p. 2411.
[34] *Eliel E.I., Schroeter S.R.* // J.Am.Chem.Soc., 1965, v. 87, N 22, p. 5031.
[35] *Dauben W.J., Fonken G.J.,Noyce D.S.*// J.Am.Chem.Soc., 1956, v. 78, №11, p. 2579.
[36] *Laemmle J.T., Ashby E.C., Roling P.V.*// J.Org.Chem., 1973, v. 38, №14, p. 2526.
[37] *Ashby E.C., Simon Y.*// Chem. Commun., 1971, №7, p. 351.
[38] *Heinsohn J.E., Ashby E.*C. // J.Org.Chem., 1973, v. 38, №25, p. 4232.
[39] *Suzuki T., Kobayashi T., Takegami J., Rawasaki J.*// Bull.,Chem.Soc. Japan, 1974, v. 47, N 8, p.1971.
[40] *House H.O.* Modern Synthetic Reactions. Second Ed., W.A. Benjamin, Melano Park, California, 1972, p. 856.
[41] *Хирш Дж.,* Избранные проблемы стереохимии, ред. Т. Элинжер, Е. Илиел. М., Мир, 1970, с. 199.
[42] Номенклатурные правила ИЮПАК, Физическая органическая химия, т. 5, М., 1985, с. 380.
[43] Реакционная способность и пути реакций. Ред. Г. Клопман. М., Мир, 1977, с. 383.
[44] *Royer J.* //Tetrahedron Letters, 1978, №15, p.1343.
[45] *Paquette L. A., Larry W.H., Hertel R.G., Bohm M.C., Beno M.A., Christoph G.G.*// J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, №24, p. 7106.
[46] *Jones P.R.., Goller E.J. Rauffman W.J.* // J.Org.Chem., 1969, v. 34, №11, p. 3566.
[47] *Cherest M., Felkin H. Prudent N.* // Tetrahedron Letters, 1968, №18, p. 2199.
[48] *Cherest M., Felkin H.* // Tetrahedron Letters, 1968, №18, p. 2205.

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, ^{1}11.

[2] Пат. 2309747 (1973). ФРГ//С.А. 1973, vol.79, № 126622.

Авторефераты диссертаций

[1] Кулешов В.Г. Автореф. дисс. "....." канд. хим. наук. М., МГУ, 1979.

7. Все вновь полученные соединения должны быть названы. Для названий следует пользоваться номенклатурой, рекомендованной ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., 1979).

8. Для краткости и наглядности соединения рекомендуется нумеровать, используя римские цифры; при многократном упоминании соединений дается ссылка на их номер. Для распространенных реагентов, растворителей допускается использование буквенных сокращений (напр., ТГФ, ДМСО и т.п.). В остальных случаях сокращения не допускаются.

9. Рисунки выполняются на белой бумаге форматом А4 или А5 четко, черными чернилами или тушью и прилагаются к статье. Размер рисунка не должен превышать 150-200 мм. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, расшифрованными в подписях к рисункам, которые сдаются на отдельных листах бумаги. В тексте статьи указывается место рисунка. На обороте рисунков карандашом указываются фамилии авторов, название статьи, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, на рисунках и в тексте.

10. Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ.

11. Рукопись представляется в трех экземплярах, подписанных всеми авторами. Следует также приложить текст статьи, набранный на дискете.

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

14. Редакция может обеспечить авторов оттисками опубликованной статьи за наличный счет.

15. Рукопись статьи представляется в редакцию с приложение обычной документации (направление, акт экспертизы), точного адреса и телефона автора, с которым следует вести переписку.

16. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в “Реферативном журнале”.

ХРОНИКА

Ш. О. БАДАНЯН

Химическая наука Армении понесла тяжелую утрату. Скончался видный ученый, специалист в области химии высоконепредельных и природных соединений, директор Института органической химии НАН Республики Армения, доктор химических наук, профессор, академик НАН РА **Шалико Овакимович Баданян.** Исследования Ш.О.Баданяна относились к области радикальных и ионных непредельных соединений, фундаментальных вопросов химии сопряженных аллильных и пропаргильных систем.

Светлая память о Шалико Овакимовиче останется в памяти учеников и коллег.

С. С. КАРАХАНЯН

Ушел из жизни доктор технических наук, академик Академии естественных наук Российской Федерации, вице-президент Армянского филиала АЕН РФ, директор Института общей и неорганической химии НАН Республики Армения **Сурен Смбатович Караханян.** Научные труды С.С.Караханяна были посвящены решению вопросов получения ряда неорганических соединений, технологии комплексной переработки нерудного минерального сырья Армении, утилизации промышленных отходов. Его работы внедрены в производство в ряде предприятий бывшего СССР. Он был принципиальным и требовательным руководителем, снискал любовь и уважение коллег и сотрудников.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հոբելյաններ

Մացոյան Ս.Գ.

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. 4-Պենտեն-4-օլիդների իզոմերման հնարավորությունը 2- և 3-պենտեն-4-օլիդների 3
Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. Ամինների հետ տրիքլորմեթիլ-կարբինոլների ռեակցիայի մեխանիզմի քվանտաքիմիական հետազոտությունը 9
Ներսիսյան Հ.Ա., Մանուկյան Խ.Վ., Խառատյան Ս.Լ. Տիտանի սիլիցիդները որպես ելային ռեագենտներ այրման ռեժիմում TiN/Si_3N_4 բաղադրությամբ կոմպոզիցիոն կերամիկական փոշիների ստացման համար 15
Սահակյան Է.Ֆ., Կուկոլև Վ.Պ., Մաթոսյան Վ.Հ., Ղարիբյան Թ.Ա. Քլորօրգանական միացությունների խորը կատալիտիկ օքսիդացումը 29

Անօրգանական քիմիա

Ներսիսյան Լ.Գ. Nd-Հիդրոմոլիբդատի աղի նմուշների ռադիոտերմոլյումինեսցենցիայի սինթեզը, հատկությունները և ֆեմենոլոգիական հետազոտությունը 36

Անալիտիկ քիմիա

Սիրականյան Մ.Ա., Կոտիկյան Ս.Յու., Միրզախանյան Ռ.Մ., Խաչատրյան Ռ.Հ., Ինճիկյան Մ.Հ. P,P'-տետրաֆենիլէթիլենդիֆոսֆինի դիօքսիդը որպես արծաթի լուսահանիչ 42
Գյուլնազարյան Շ.Ա., Վարդանյան Ս.Վ., Դարբինյան Հ.Հ., Խաչատրյան Հ.Գ. Պերռենատ-իոնի ամպերաչափական տիտրումը սաֆրանին S օրգանական հիմնային ներկանյութով 48
Զաքարյան Շ.Ս., Դարբինյան Հ.Հ., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Սելեն(IV)-ի ամպերաչափական որոշումը թիոմիզանյութով 52

Օրգանական քիմիա

Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Է.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. 4-Տեղակալված-2-կարբօքսիմեթիլ-4-պենտանոլիդների նոր ածանցյալների սինթեզ 57
Սաղյան Ա.Ս., Մանասյան Լ.Լ., Գեոլչանյան Ա.Վ., Դադայան Ս.Ա., Մարտիրոսյան Ն.Ռ., Վարդապետյան Ս.Մ., Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա., Բելոկոն Յու.Ն. Դեհիդրոամինակարագաթթվի քիրալային կոմպլեքսին հետերոցիկլիկ թիոլների ասիմետրիկ միացման ռեակցիայի հետազոտումը: 2L,3L-allo-β-մեթիլ-S-5-(3'-հիդրօքսիպրոպիլ)-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեինի ասիմետրիկ սինթեզը 64
Աղաբաբյան Հ.Գ., Գևորգյան Գ.Ա., Մկրտչյան Լ.Մ. Որոշ α-ամինաթթուների N-[β-(պ-տեղակալված բենզոիլ)էթիլ] ածանցյալների սինթեզ 72
Գասպարյան Ն.Կ., Գևորգյան Գ.Ա., Իսախանյան Ա.Հ., Փանոսյան Հ.Հ. 1-(պ-Հալոգենաֆենիլ)-3-ամինապրոպան-1-օլերի սինթեզը և ուսումնասիրությունը 78

Գասպարյան Ն.Կ., Գևորգյան Գ.Ա., Համազասպյան Գ.Ս., Փանոսյան Հ.Հ. 1-(պ-Ալկօքսիֆենիլ)-3-ամինապրոպան-1-օլերի սինթեզը և ուսումնասիրությունը 85
Մկրտչյան Հ.Պ., Պարոնիկյան Ե.Գ., Նորավյան Ա.Ս. Օկտահիդրո-1H-պիրանո[4Բ,3Բ:4,5]պիրիդո[2,3-d]պիրիմիդին-3,6-դիթիոնի սինթեզը և վերջինիս 3-S-ալկիլածյանցյալները..... 92
Դովլաթյան Վ.Վ., Գոմկցյան Տ.Ա., Հովհաննիսյան Մ.Հ., Ենգոյան Ա.Փ., Խաչատրյան Լ.Ա. Ազինիլօքսիպիրիդազինների O-, N-ածանցյալները 96
Դովլաթյան Վ.Վ., Էլիազյան Կ.Ա., Պիվազյան Վ.Ա., Ղազարյան Է.Ա., Ենգոյան Ա.Փ. 5-Արիլօքսիպիրիմիդիններ..... 102
Մեսրոպյան Է.Գ., Համբարձումյան Գ.Բ., Ավետիսյան Ա.Ա., Սարգսյան Մ.Գ. 2-(Պ-ամինոբենզոլսուլֆամիդո)-թիազոլի և 2,3-դիհիդրո-2-մեթիլ-1,4-նավթոխինոն-2-սուլֆոնատի նոր ածանցյալների սինթեզ..... 109
Սաղյան Ա.Ս., Գեոլչանյան Ա.Վ., Մանգասարյան Կ.Ա., Միրզոյան Վ.Ս., Վարդապետյան Ս.Մ., Լոնգ Թաո,Յուի Վեյգոնգ, Շի Յու-Հու, Վեյ Գոնգ. N,N'-դիմեթիլամինո-(R)-ալանինի և N,N'-դիէթիլամինո-(R)-ալանինի ասիմետրիկ սինթեզը Ni^{2+} իոնի հետ դեհիդրոալանինի Շիֆի հիմքի առաջացրած քիրալային կոմպլեքսի միջոցով 114
Պետրոսյան Ա.Վ., Մարգարյան Ս.Մ. Ալիլթիոմիզանյութի փոխազդեցությունը ֆորմալդեհիդի հետ: Նոր կայունացուցիչներ ալյումինի դաբաղող միացությունների համար..... 119

Պոլիմերային քիմիա

Մատնիշյան Հ.Ա., Հախնազարյան Տ.Լ., Համբարձումյան Գ.Վ. Առոմատիկ պոլիանհիդրիդների սինթեզի օրինաչափությունները և մեխանիզմը 122

Քննարկման կարգով

Գևորգյան Ա.Ա., Առաքելյան Ա.Ս., Պետրոսյան Կ.Ա. C-մետաղ կապի իոնական բնույթը և կարբոնիլ խմբին մետաղօրգանական միացությունների միացման ռեակցիայի ստերեոքիմիան..... 136

Կանոններ հեղինակների համար 157

Խրոնիկա

Բադանյան Շ.Հ. 160
Կարախանյան Մ.Մ...... 160

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилеи

Мацоян С.Г.

Общая и физическая химия

Мхитарян А.В., Аветисян А.А. О возможности изомеризации 4-пентен-4-олидов в 3- и 2-пентенолиды 3

Мхитарян А.В., Аветисян А.А. Квантовохомическое исследование механизма реакции трихлорметилкарбинолов с аминами 9

Нерсисян Г.А., Манукян Х.В., Харатян С.Л. Использование силицидов титана в качестве исходных реагентов при СВ-синтезе керамических композиционных порошков TiN/Si_3N_4 15

Саакян Э.Ф., Куколев В.П., Матосян В.А., Гарибян Т.А. Глубокое каталитическое окисление хлорорганических соединений 29

Неорганическая химия

Нерсисян Л.Г. Синтез, свойства и феменологическое исследование радиотермолюминесценции гидромолибдата неодима 36

Аналитическая химия

Сираканян М.А., Котикян С.Ю., Мирзаханян Р.М., Хачатрян Р.А., Инджикян М.Г. Диоксид Р,Р'-тетрафенилэтилендифосфина – экстрагент серебра 42

Гюльназарян Ш.А., Вартанян С.В., Дарбинян Г.Г., Хачатрян А.Г. Амперометрическое титрование перренат-иона основным органическим красителем – сафранином Т 48

Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Амперометрическое титрование селена (IV) тиомочевиной 52

Органическая химия

Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. Синтез новых производных 4-замещенных-2-карбоксиметил-4-пентанолидов 57

Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Геолчанян А.В., Дадаян С.А., Мартиросян Н.Р., Вардапетян С.М., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А., Белоконь Ю.Н. Исследование реакции асимметрического присоединения гетероциклических тиолов к хиральным комплексам дегидроаминомасляной кислоты. Асимметрический синтез 2L, 3L-allo-β-метил-S-5-(3'-гидроксипропил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина 64

Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Мкртчян Л.М. Синтез N-/β-(п-замещенных бензоил)этил/производных некоторых α-аминокислот 72

Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Паносян Г.А. Синтез и исследование гидрохлоридов 1-(n-галогенофенил)-1-алкил (арил)-3-морфолинопропан-1-олов 78

Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Амазаспян Г.С., Паносян Г.А. Синтез и исследование гидрохлоридов 1-(n-алкоксифенил)-3-морфолинопропан-1-олов 85

Мкртчян А.П., Пароникян Е.Г., Норавян А.С. Синтез октагидро-1Н-пирано[4′,3′:4,5]пиридо[2,3-d]пиримидин-3,6-дитиона и его 3-S-алкилпроизводных 92

Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Енгоян А.П., Хачатрян Л.А. O-, N-производные азинилоксипиридазинов 96

Довлатян В.В., Элиазян К.А., Пивазян В.А., Казарян Э.А., Енгоян А.П. 5-Арилоксипиримидины 102

Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Саргсян М.Г. Синтез новых производных 2-(n-аминобензолсульфамидо)-тиазола и 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфоната 109

Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Мангасарян К.А., Мирзоян В.С., Вардапетян С.М., Лонг Тао, Цуи Вейдонг, Ши Ю-Ху, Вей Донг. Асимметрический синтез N,N'-диметиламино-(R)-аланина и N,N'-этиламино-(R)-аланина через хиральный Ni^{2+} комплекс оснований Шиффа дегидроаланина 114

Петросян А.В., Маркарян С.М. Взаимодействие аллилтиомочевины с формальдегидом. Новый стабилизатор для дубящих соединений алюминия 119

Химия полимеров

Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Амбарцумян Г.В. Закономерности синтеза и механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов 122

В порядке дискуссии

Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. Ионный характер связи С-металл и стереоселективность присоединения металлоорганических соединений по карбонильной группе 136

Правила для авторов 157

Хроника

Баданян Ш.О. 160

Караханян С.С. 160

C O N T E N T S

Anniversaries

Matsoyan S.G.

General and Physical Chemistry

Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A. About the possibility of isomerization of 4-pentene-4-olides to the 3- and 2-pentene-4-olides 3

Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A. Quantum-chemical investigation of mechanism of the reaction of trichloromethylcarbinol with amines 9

Nersisyan H.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. Titanium silicides as raw materials for combustion synthesis of TiN/Si_3N_4 ceramic composite powders 15

Sahakyan E.F., Kukolev V.P., Matosyan V.H., Gharibyan T.A. Deep catalytic oxidation of chlororganic compounds 29

Inorganic Chemistry

Nersisyan L.G. Femenological research of radiothermoluminescence salts in simple hydromolibdates of rare earth elements $Nd_2(MoO_4)_3$ 36

Analitical Chemistry

Sirakanyan M.A., Kotikyan S.Yu., Mirzakhanyan R.M., Khachatryan R.H., Indjikyan M.H. The dioxide of p,p′-tetraphenylethylenediphosphine–extragent of the silver 42

Gyulnazaryan Sh.A., Vardanyan S.V., Darbinyan H.H., Khachatryan H.G. Amperometric titration of perrhenate by safranine T organic basic dye 48

Zaqariyan Sh.S., Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G. Amperometric titration of selenium(IV)ry thiourea 52

Organic Chemistry

Kochikyan T.V., Haroutyunyan E.V., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A. Synthesis of new derivatives of 4-substituted-2-carboxymethyl-4-pentanolids 57

Saghiyan A.S., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Dadayan S.A., Martirosyan N.R., Vardapetyan S.M., Kochikyan T.V., Harutyunyan V.S., Avetissyan A.A., Belokon' Yu.N. Investigation of asymmetric addition of heterocycle thiols to chiral complexes of dehydroaminobutanoic acid. **A**symmetric synthesis of 2L,3L-allo-β-methyl-*s*-5-(3'-hydroxypropyl)-4-allyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine 64

Agababyan A.G., Gevorgyan G.A., Mkrtchyan L.M. Synthesis of N-[β-(p-substituted benzoyl)ethyl]derivatives of some α-amino acids 72

Gasparyan N.K., Gevorgyan G.A., Isakhanyan A.H., Panosyan H.H. Synthesis and investigation of hydrochlorides of 1-(p-halogenophenyl)-3-morpholinopropan-1-ols 78

Gasparyan N.K., Gevorgyan G.A., Hamazaspyan G.S., Panosyan H.H. Synthesis and investigation of hydrochlorides of 1-(N-alkoxyphenyl)-3-morpholinopropan-1-ols 85

Mkrtchyan A.P., Paronikyan E.G., Noravyan A.S. Synthesis of the octohydropyrano[4',3':4,5]pyrido[2,3-d]pyridin-3,6-dithio and its 3S-alkylderivatives 92
Dovlatyan V.V., Gomktsyan T.A., Hovhannisyan M.H., Yengoyan A.P., Khachatryan L.A. O-, N-derivatives of azinyloxypyridazines 96
Dovlatyan V.V., Eliazyan K.A., Pivazyan V.A., Ghazaryan E.A., Engoyan A.P. 5-Aryloxypyrimidines 102
Mesropyan E.G., Hambardzumyan G.B., Avetissyan A.A., Sargsyan M.G. Synthesis of new derivatives of 2-(p-aminobenzenesulfamido)-thiazol and 2,3-dihydro-2-methyl-1,4-naphtoquinone-2-sulfonate 109
Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Mangasaryan K.H., Mirzoyan V.S., Vardapetyan S.M., Long Tao, Gui Weidong, Shi Yu-Hu, Vei Dong. Asymmetric synthesis of (R)-β-(N,N'-dimethylamino)alanine and (R)-β-(N,N'-diethylamino)alanine via a chiral Ni(II) complex of Schiff base of dehydroalanine 114
Petrosyan A.V., Markaryan S.M. The interaction of allylthiourea with formaldehyde. Novel stabilizator for tanning aluminium compounds 119

Polymeric Chemistry

Matnishyan H.A., Hakhnazaryan T.L., Hambartsumyan G.V. Laws of synthesis and mechanism of polymerization of aromatic amines 122

For Discussion

Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A. The ionic character of the bond C-metall and the stereochemistry of the addition of organometallics onto carbonyl group 136

Rules for Authors 157

Chronicle

Badanyan Ch.H. 160
Karakhanyan S.S. 160