

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 ԿՈՒԵՔԻԱ

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՆԻՍՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՍԻՍՅԱՆ 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

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

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

EDITORIAL BOARD

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

EDITORIAL COUNCIL

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

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

© Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2003



*Химическая общественность Армении, редакционная коллегия “Химического журнала Армении” поздравляют выдающегося государственного деятеля и ученого, президента Национальной Академии Наук Республики Армения, академика **Фадея Тачатовича Саркисяна** со славным юбилеем – **80**-летием со дня рождения и желают ему крепкого здоровья, творческого долголетия на благо Республики и своего народа.*

АКАДЕМИК ФАДЕЙ ТАЧАТОВИЧ САРКИСЯН

Окончил Ленинградскую Военную Краснознаменную Академию связи им. С. М. Буденного в 1946 г.

Доктор технических наук – 1975 г.

Академик – 1977 г. (процессы управления)

Основные направления научной деятельности:

- электронная вычислительная техника
- автоматизированные системы управления
- радиолокационные системы.

Работал на разных руководящих должностях в системе Министерства Обороны СССР – 1946-1959 гг.

Директор Ереванского научно-исследовательского института математических машин – 1963-1977 гг.

Председатель Совета Министров Армянской ССР – 1977-1989 гг.

Академик-секретарь Отделения физико-технических наук и механики Академии Наук Армении – 1989-1993 гг.

Президент Национальной Академии Наук Республики Армения с 1993 г.

Действительный и почетный член ряда международных академий.

Иностранный член Российской Академии Наук – 2003 г.

Дважды лауреат Государственной премии СССР, лауреат Государственной премии Украинской ССР.

Награжден орденами Ленина, Октябрьской революции, Трудового Красного Знамени (трижды), “Святого Месропа Маштоца” и медалями.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

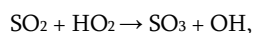
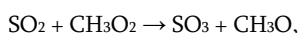
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕДЛЕННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАНА
В ПРИСУТСТВИИ SO₂ ГАЗА

А. А. МАНТАШЯН, А. М. АВЕТИСЯН и Э. М. МАКАРЯН

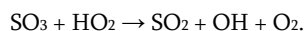
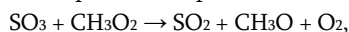
Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 VI 2003

Изучены кинетические особенности окисления метана в присутствии добавок сернистого газа (SO₂). Процесс изучался в статических условиях в замкнутом сосуде при температурах 455 и 513°C. Изучалась кинетика окисления смеси состава CH₄:O₂=1:2 при P=117 Торр и различных добавках SO₂ (5; 10; 20; 26,8 и 33% от исходной смеси). Установлено, что SO₂ ускоряет процесс окисления: сокращает период индукции, увеличивает глубину превращения метан-кислородной смеси. При относительно малых временах контакта (до 50 с) в продуктах превращения обнаруживается SO₃- газ, который затем исчезает, восстанавливаясь вновь до SO₂. На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод, что SO₂ может окисляться перекисными радикалами по реакциям:



и затем вновь восстанавливаться в различных реакциях SO₃ с радикалами, например:

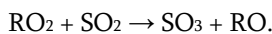


Полученные результаты указывают на необходимость постановки более подробных исследований, необходимых как с точки зрения установления оптимальных условий окисления SO₂ в SO₃, так и изучения химизма процессов горения в целом.

Рис. 5, табл. 3, библи. ссылок 13.

В наших предыдущих исследованиях [1(3)] было показано, что в среде цепной разветвленной реакции окисления углеводородов сернистый газ SO₂ может взаимодействовать с перекисными радикалами RO₂, превращаясь в SO₃.

Эти результаты выдвигают необходимость подробного исследования медленного горения метана в присутствии SO₂ газа. Такая необходимость вызвана двумя обстоятельствами. Первое – это использовать цепные реакции окисления углеводородов как источник перекисных радикалов в наиболее высоких концентрациях для окисления SO₂ в SO₃ по реакции:



Разработка такого процесса может иметь практическое применение, в частности, для утилизации SO₂ путем перевода его в легкоулавливаемый SO₃. Как известно, SO₂ содержится в отходящих производственных газах от тепловых станций и металлургических производств, и поэтому утилизация SO₂, в частности, является большой экологической проблемой.

Второе – во многих случаях углеводородное топливо и, в частности, природный газ изначально содержат в себе серу и серусодержащие соединения, которые при горении так или иначе переходят в SO₂. Исходя из этого встает вопрос о том, как может влиять SO₂ на процесс горения в целом. Этот вопрос, вероятно, имеет общее значение для химии процессов горения и также может стать предметом подробных исследований.

В данной работе поставлена цель – изучить эти вопросы на примере окисления метана (наиболее простого углеводорода). Ранее кинетика этого процесса изучалась на радикальном уровне [4÷9], и поэтому он является наиболее удобным объектом для решения поставленной задачи.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились в статическом замкнутом реакторе, что позволяло проследить за развитием процесса от начала до его завершения. Полученная таким путем кинетическая информация представляется важной как с точки зрения установления характерных особенностей динамики развития процесса, так и выявления области параметров, при которых осуществление окисления SO₂ в SO₃ может оказаться наиболее эффективным.

Окисление метана изучалось при температурах 455 и 513°C для смеси состава CH₄:O₂=1:2 при P_{исх} =117 Topp. При этих параметрах процесс ранее изучался на радикальном уровне с вымораживанием свободных радикалов и получением экспериментальных данных по их кинетическому поведению [7(9)]. На основе этих данных проводился кинетический анализ нового механизма окисления парафиновых углеводородов методом математического моделирования [10,11] на примере окисления метана – простейшего углеводорода. Модель реакции включала 43 элементарные стадии, отражающие принципиальные особенности нового механизма и включающие наряду с основными элементарными стадиями и другие сопутствующие элементарные реакции, которые обеспечивают наиболее полное протекание

процесса. Анализ показал адекватность предложенного механизма экспериментальным данным. Все эти обстоятельства позволяют обеспечить наибольшую обоснованность интерпретации полученных в данном исследовании результатов.

Вначале проводились опыты с чистой смесью, не содержащей добавки SO_2 . Процесс с добавками и без добавок SO_2 изучался с получением наиболее полной информации по всем кинетическим показателям.

Методика эксперимента

Опыты проводились на вакуумной установке. Реагирующая смесь готовилась и хранилась в стеклянных емкостях, откуда она подавалась в реактор, который тщательно откачивался перед каждым опытом. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд объемом $V=1060 \text{ см}^3$ ($d=7,4 \text{ см}$, $l=26 \text{ см}$), помещенный в терморегулируемую электрическую печь. Внутренние стенки реактора предварительно были промыты водным раствором плавиковой кислоты. Перед началом систематических опытов реактор тренировался проведением многократных последовательных холостых опытов до получения воспроизводимых данных по изменению давления реагирующей смеси по ходу его превращения.

Для хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов превращения (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , CH_3OH , SO_2 , а также H_2O) отбирались пробы реагирующей газовой смеси непосредственно из реактора с помощью медицинских шприцов по ходу процесса и вводились в хроматограф. Для отбора проб на анализ других продуктов, таких, как формальдегид, гидроперекись метила и перекись водорода, установка была снабжена специальными ловушками, присоединенными к реактору. В ловушки, погруженные в жидкий азот, перепускалась и вымораживалась вся реагирующая смесь из реактора. После полного вымораживания ловушка тщательно откачивалась, затем содержимое растворялось в воде, и полученные таким образом растворы анализировались на содержание указанных продуктов. Для получения кинетических данных опыты прерывались при различных временах контактирования на различных стадиях развития процесса. Газовые пробы для хроматографического анализа отбирались при тех же временах контакта, при которых прерывался процесс окисления для анализа формальдегида и перекисей.

Анализ метана, окиси углерода и водорода проводились на газовом хроматографе с комбинированным детектором, позволяющим анализировать как горючие компоненты по тепловому эффекту их сгорания, так и негорючие газы по эффекту теплопроводности. Скорость газа-носителя: аргон – 90 мл/мин , воздух – 60 мл/мин . Колонка (длина $2,5 \text{ м}$, $d=3,5 \text{ мм}$) была заполнена активированным углем АГ-3. Анализ метилового спирта проводился на газовом хроматографе “ЛХМ-72” с использованием ионизационно-пламенного

детектора (ДИП), при соотношении воздух:водород=10:1. Газ-носитель – гелий, который подавался со скоростью 60 мл/мин. Параметры колонки: адсорбент – “Порапак-Q”, длина 2,5 м, внутренний диаметр 3 мм, температура 120°C.

Анализы SO₂, CO₂ и H₂O проводились параллельно с анализом метилового спирта при тех же условиях, но с применением катарометра вместо ДИП. Ток накала нити катарометра 150 мА, температура термостата катарометра 130°C.

Анализ формальдегида и перекиси водорода проводили фотоколориметрическим методом на фотоколориметре “ФЭК-2”.

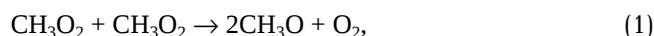
Для анализа перекиси водорода к 1 мл анализируемого раствора добавляли 5 мл реактива титана и 20 мл дистиллированной воды. Холостая проба готовилась аналогично, но вместо анализируемого раствора брали дистиллированную воду. Пробы заливались в кюветы и определялись оптические плотности по отношению к растворам сравнения. Для анализа формальдегида использовался желтый фильтр – $\lambda=590$ нм, а для анализа перекиси водорода – синий фильтр – $\lambda=490$ нм. Используя градуировочную кривую по величине оптической плотности, определяли количество анализируемого вещества.

Органические перекиси определяли йодометрическим методом титрования. Для этого после вымораживания пробы и растворения его в дистиллированной воде до 25 мл брали 10 мл пробы, добавляли еще 10 мл 1N раствора йодида калия и 10 мл 1 М раствора серной кислоты и затем титровали 0,1N раствором тиосульфата натрия.

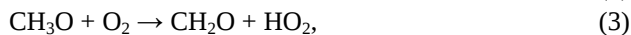
Наличие серного ангидрида (SO₃) определялось с использованием реактива на SO₄²⁻ ионы (раствор BaCl₂). Использовались подходы и рекомендации, данные в [12]. Вымороженную из реактора пробу растворяли в 10 мл 80% изопропилового спирта, что обеспечивало ингибирование возможного окисления присутствующего в пробе SO₂ в SO₃. К раствору добавляли 1,5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,1 мл 2N раствора хлорида бария (BaCl₂). Помутнение раствора свидетельствовало о наличии SO₄²⁻ иона.

Результаты и их обсуждения

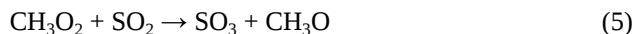
Согласно механизму окисления метана [4,5,10,11], возникающие в этом процессе метилперекисные радикалы CH₃O₂ вступают в нелинейные реакции взаимодействия между собой:



приводя к образованию более активных алкоксильных радикалов CH₃O. Образование основных промежуточных продуктов реакции и последующий этап развития цепей обеспечивается в результате реакций алкоксильных радикалов:



Согласно этим представлениям о механизме окисления метана и в соответствии с предположением, лежащим в основе данного исследования, SO_2 , взаимодействуя с CH_3O_2 , будут способствовать образованию активных CH_3O радикалов по реакции:



уже в начале процесса (в период индукции), когда концентрация пероксидных радикалов еще низка. В этих условиях скорость реакции (1) – $V_1 = K_1(\text{CH}_3\text{O}_2)^2$ может уступать скорости реакции (5) – $V_5 = K_5(\text{CH}_3\text{O}_2)(\text{SO}_2)$, поэтому добавки SO_2 в реагирующую смесь могут сокращать период индукции и ускорять развитие процесса. Концентрации SO_2 , которые могут оказать такое воздействие, естественно, определяются соотношением констант скоростей реакций (1) и (5).

Как показывают экспериментальные данные, добавки SO_2 уже с 5%, как при 455, так и 513°С сокращают период индукции и в дальнейшем ускоряют процесс. Как следствие, при этом сокращается время протекания процесса в целом и увеличивается глубина превращения метана.

На рис. 1 приводятся экспериментальные данные по кинетике расхода метана при различных добавках SO_2 в исходную смесь при температуре 513°С. Из этих результатов видно, что добавки SO_2 , действительно, сокращают период индукции превращения метана, ускоряют процесс, увеличивая глубину превращения. В результате с добавками SO_2 сокращается время превращения половины исходного метана. На рис. 1 на кинетических кривых обозначены также времена достижения расхода 50% метана для различных добавок SO_2 .

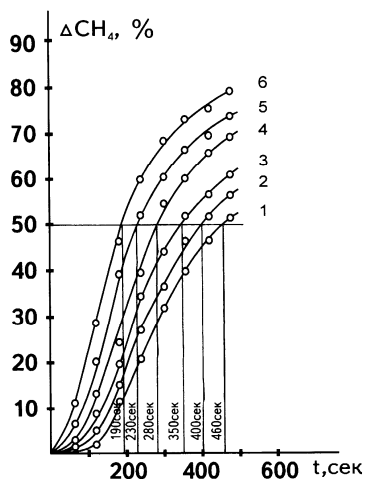


Рис. 1. Кинетика расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$, при $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $T=513^\circ\text{C}$, (1)-без добавок SO_2 , с добавками SO_2 к исходной смеси (2) – 5, (3) – 10, (4) – 20, (5) – 26,8 и (6) – 33%. На оси абсцисс отмечены времена достижения расхода 50% метана при различных добавках SO_2 .

Для сравнения на рис. 2 и 3 приводится кинетика процесса по расходу метана и накоплению продуктов окисления при 513°С для реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ без добавок (рис. 2) и с 20% добавкой SO_2 (рис. 3). Эти данные иллюстрируют полную кинетическую картину процесса от начала до его завершения с добавками и без добавок SO_2 .

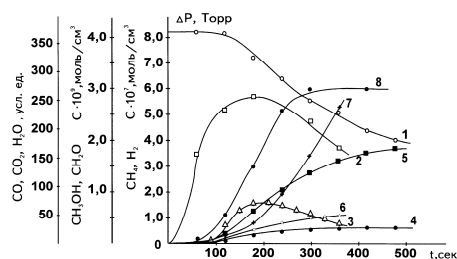


Рис. 2. Кинетика реакции окисления метана при $T=513^\circ\text{C}$, $P_{\text{исх}}=117$ Торр, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$. (1)— CH_4 , (2)— CH_2O , (3)— CH_3OH , (4)— H_2 , (5)— CO , (6)— H_2O , (7) — CO_2 , (8) — ΔP .

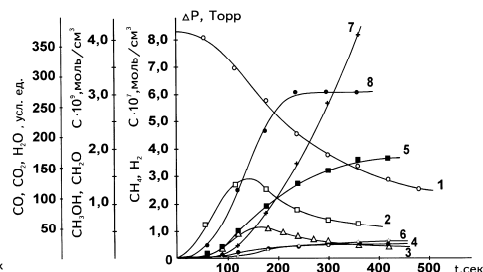


Рис. 3. Кинетика реакции окисления метана при $T=513^\circ\text{C}$, $P_{\text{исх}}=117$ Торр, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$, с добавкой 20% SO_2 . (1)— CH_4 , (2)— CH_2O , (3)— CH_3OH , (4) — H_2 , (5)— CO , (6)— H_2O , (7)— CO_2 , (8) — ΔP .

Ускоряющее действие добавок видно и по кинетике накопления продуктов реакции. На рис. 4 и 5 приводятся результаты более подробного изучения влияния различных добавок SO_2 на выход таких конечных продуктов окисления, как CO и CO_2 . Здесь даны зависимости выхода этих продуктов от количества добавленного SO_2 на различных стадиях развития процесса. Эти, своего рода, изохоры показывают, что на различных стадиях развития процесса выходы CO и CO_2 тем выше, чем выше процент добавленного SO_2 . Вместе с тем (рис. 2,3), с увеличением добавок SO_2 уменьшаются выходы формальдегида и метилового спирта. Однако следует отметить, что в примененной нами методике анализа наличие SO_2 в смеси конденсированных из реактора продуктах может привести к определенным погрешностям в определении формальдегида. Более надежными являются данные по выходу метилового спирта, т. к. проба на хроматографический анализ бралась непосредственно из реактора, в то время как альдегид вымораживается из реактора вместе со всеми продуктами, сернистым газом и серным ангидридом. Последние могли повлиять на корректность фотоколориметрического анализа формальдегида. Исходя из этих соображений в табл. 1 представлены максимальные выходы только метанола и времена их достижения при различных добавках SO_2 в исходную реагирующую метан-кислородную смесь. Как видим, с увеличением количества добавленного SO_2 максимальный выход метанола уменьшается. Вместе с тем при увеличении добавок SO_2 сокращается время достижения максимального выхода метанола.

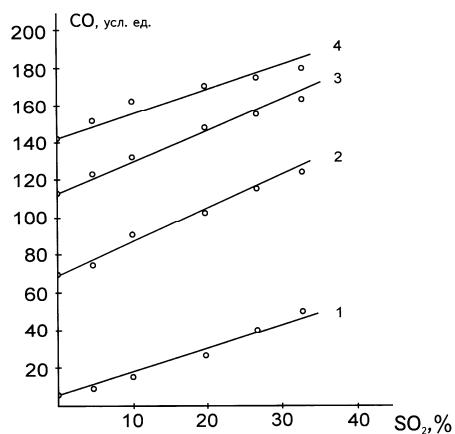


Рис. 4. Выход CO в зависимости от количества добавленного SO₂ к исходной смеси CH₄:O₂=1:2, при P_{исх}=117 Торр, T=513°C, на различных стадиях (временах) развития процесса. (1) - 100, (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400 с.

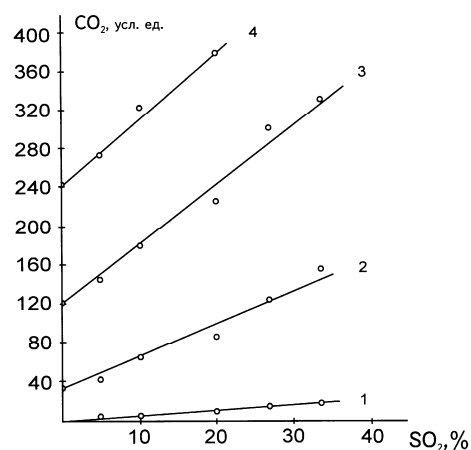


Рис. 5. Выход CO₂ в зависимости от количества добавленного SO₂ к исходной смеси CH₄:O₂=1:2, при P_{исх}=117 Торр, T=513°C, на различных стадиях (временах) развития процесса. (1) - 100, (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400 с.

Кинетические зависимости, наблюдаемые при 513°C, характерны также для 455°C, с той лишь разницей, что при этой температуре процесс более растянут во времени, и скорости превращения более низкие, чем при 513°C.

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров накопления метилового спирта от добавок SO₂

SO ₂ , [%]	0	5	10	20	26,8	33
[CH ₃ OH] _{max} ·10 ⁻⁹ , моль/см ³	0,830	0,785	0,745	0,585	0,560	0,505
Время достижения [CH ₃ OH] _{max} , с	200	190	170	155	130	120

В табл. 2 и 3 приводятся данные по изменению скорости расхода метана во времени (на различных стадиях развития процесса) в смесях без добавок и с

20% добавкой SO₂ для 455 (табл. 2) и 513°C (табл. 3). Как видно, скорости процесса, как и следовало ожидать, проходят через максимум по ходу развития процесса. При этом скорости процесса с добавками SO₂ при 455 и 513°C существенно выше, чем для смеси без добавок, и максимальные скорости достигаются раньше.

Таблица 2

Изменение скорости расхода метана во времени при 455°C

$\tau, \text{мин}$ SO ₂ , %	3	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
0	0	0	0	0	0,5	1,0	1,25	1,25	1,25	1,0	1,0
20	0	1,25	1,75	1,75	2,25	2,25	1,75	1,0	1,0	0,5	0

Таблица 3

Изменение скорости расхода метана во времени при 513°C

$\tau, \text{мин}$ SO ₂ , %	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0	0	0	2,5	5,5	6,0	5,0	5,0	5,0	2,5	1,0	1,0
20	0	9,0	12	9,5	7,0	5,0	3,5	2,0	1,5	1,5	0	0

По максимальным скоростям расхода метана для этих двух температур проведены сравнительные оценки эффективных энергий активации процесса для смесей с добавками и без добавок SO₂. Интересно, что и в том, и в другом случае для эффективной энергии активации получено одно и то же значение: $E_{\text{эф}} = 30 \pm 3 \text{ ккал}$. Данный результат может означать, что добавки SO₂, т. е. его участие в развитии процесса не сказывается на определяющих стадиях процесса, требующих высокую энергию активации (стадия начального инициирования цепей с участием исходного реагента или стадия разветвления цепей).

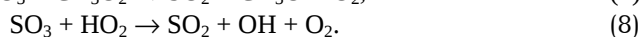
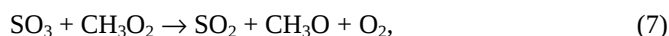
Удивительным и особо интересным фактом является то, что несмотря на существенное воздействие сернистого газа (SO₂) на кинетику процесса, концентрация его на протяжении всего процесса остается практически неизменной, равной начальной концентрации. Такая картина наблюдается во всех опытах с различными добавками SO₂. Таким образом, SO₂ оказывает существенное воздействие на динамику процесса, но при этом сам не расходуется. Этот удивительный факт, естественно, требует более подробного изучения процесса окисления метана с добавками SO₂ газа, применяя также методы математического моделирования.

Однако в связи с отмеченными выше фактами необходимо обратить внимание на следующие особенности методологического плана. В данном исследовании анализ на наличие SO_3 в реагирующей смеси мы проводили, прерывая процесс на различных стадиях его развития (при различных временах). Анализ с применением хлорида бария показал, что SO_3 обнаруживается при малых временах контактирования (экспозиции), на начальных стадиях развития процесса (до 50÷60 с). Складывается впечатление, что SO_3 образуется и расходуется в узком интервале времен, и его максимальная концентрация при этом не очень высока. Обнаруженные нами концентрации находятся на уровне чувствительности примененного нами метода анализа и не превышают значения $1,5 \times 10^{15} \text{ част/см}^3$. При этом ни SO_2 , ни SO_3 не расходуются с образованием серосодержащих органических соединений, т. к. Концентрация добавленного SO_2 в исходную смесь остается практически неизменной до конца процесса.

Наблюдаемые факты и закономерности приводят к выводу, что SO_2 действительно реагирует с перекисными радикалами CH_3O_2 по реакции (5), где продуктами реакции являются SO_3 и более активные радикалы CH_3O , активизируя развитие цепей и тем самым ускоряя окислительный процесс в целом. Аналогичным образом SO_2 , очевидно, может взаимодействовать также с радикалами HO_2 по реакции:



которая окажет такое же ускоряющее воздействие на общий процесс превращения метан-кислородной смеси, что и реакция (5). Вероятность реального протекания этой реакции в изучаемом нами процессе обосновывается тем, что, как было установлено ранее [13], в реакции окисления метана действительно наряду с радикалами CH_3O_2 обнаруживаются радикалы HO_2 . Вместе с тем, нам представляется, что образовавшийся в результате реакций (5) и (6) серный ангидрид (SO_3), очевидно, будучи соединением не менее активным, чем SO_2 , вероятно, может вступать в элементарные реакции с теми же радикалами с потерей атома кислорода:



Эти реакции также будут способствовать активизации развития цепей, т. к. и в этом случае менее активные радикалы CH_3O_2 и HO_2 будут переходить в более активные радикалы CH_3O и OH , соответственно. В результате образовавшийся SO_3 -газ одновременно с образованием будет расходоваться, и кинетика его накопления может проходить через максимум, следуя кинетическим закономерностям накопления радикалов CH_3O_2 и HO_2 .

Нам представляется, что газофазные реакции с участием SO_3 частиц, так же, как и частиц SO_2 , нуждаются в подробном количественном изучении, что

будет представлять определенный интерес для теории и практики химических превращений в газовой фазе.

По поводу представлений, развиваемых в данной работе, а также в [1,3] о влиянии реакций взаимодействия SO_2 с пероксидными радикалами (реакции 5 и 6) на процесс превращения метан-кислородных смесей, проводился оценочный анализ кинетики процесса методом математического моделирования с добавлением реакций (5) и (6) к ранее изученной схеме окисления метана [10,11], включающей 43 элементарные реакции. Следует однако отметить, что в силу отсутствия надежных данных для констант скорости реакции SO_2 с радикалами CH_3O_2 и HO_2 такой анализ носит сугубо качественный характер. В расчетах использовались приводимые в литературе оценочные значения для $K_5 = K_6 \leq 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$. Константы скоростей 43 элементарных реакций, характеризующих окисление метана, приводятся в [10,11], в которой и анализировалась эта схема и проверялась ее адекватность экспериментальным данным, которые были получены в условиях, соответствующих условиям нашего эксперимента (P , T , $\text{CH}_4:\text{O}_2$). Расчеты показывают, что добавки SO_2 действительно сокращают период индукции, ускоряют процесс, увеличивают глубину превращения. Наблюдаются все те эффекты, которые фиксируются в эксперименте и были отмечены выше. При этом добавление к схеме окисления реакций (7) и (8) взаимодействия SO_3 с радикалами при определенных соотношениях констант скоростей для элементарных реакций (5) и (6) и предположенных значениях констант скоростей реакций (7) и (8) позволяет получить кинетическую кривую накопления SO_3 , проходящую через максимум. Естественно, численное моделирование процесса окисления метана с добавками SO_2 должно быть предметом специального подробного исследования с использованием надежных значений констант скоростей для возможных элементарных реакций с участием SO_2 и SO_3 .

Полученные в настоящей работе результаты, вскрытые новые факты и сделанные на их основе вероятные выводы, со всей очевидностью выдвигают необходимость постановки целенаправленных подробных и углубленных исследований. В частности, для установления оптимальных условий осуществления процесса окисления метана (природного газа) с целью превращения SO_2 в SO_3 необходима постановка исследований в струевых условиях. В этих условиях возможно проведение процесса при малых временах контакта, что позволит фиксировать условия, при которых концентрация SO_3 достигает своих максимальных значений.

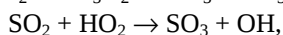
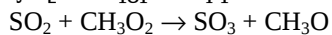
Авторы выражают благодарность доктору хим. наук С. Д. Арсентьеву за ценные обсуждения и консультации и А. Э. Элоян за участие в экспериментах.

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

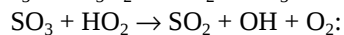
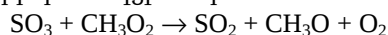
ՄԵԹԱՆԻ ԴԱՆԴԱՂ ԱՅՐՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ SO₂ ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ծծմբային գազի՝ SO₂, հավելումների առկայությամբ մեթանի օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները: Պրոցեսը ուսումնասիրվել է ստատիկ պայմաններում, փակ անոթում, երկու ջերմաստիճաններում՝ T=455 և 513°C: Ուսումնասիրվել է CH₄:O₂=1:2 բաղադրությամբ խառնուրդի օքսիդացման կինետիկան P=117 Տորր ճնշման և SO₂-ի տարբեր հավելումների (եղային խառնուրդից 5, 10, 20, 26.8, 33%) դեպքում: Հաստատված է, որ SO₂-ը արագացնում է օքսիդացման պրոցեսը՝ կրճատում է ինդուկցիոն տիրույթը, մեծացնում է մեթան-թթվածին խառնուրդի փոխարկման խորությունը: Համեմատաբար փոքր կոնտակտի տևողությունների դեպքում (մինչև 50վրկ.) փոխարկման արգասիքներում հայտնաբերվում է SO₃ գազ, որը հետագայում անհետանում է՝ վերականգնվելով մինչև SO₂: Ստացված փորձական տվյալների հիման վրա կատարվել է եղրակացություն, որ SO₂-ը կարող է օքսիդացվել պերօքսիդային ռադիկալներով ըստ հետևյալ ռեակցիաների՝



և այնուհետև կրկին վերականգնվել ռադիկալների հետ SO₃-ի փոխազդեցության տարբեր ռեակցիաներում՝



Ստացված արդյունքները ավելի մանրակրկիտ հետազոտությունների առաջադրման անհրաժեշտություն են առաջացնում, ինչպես SO₂-ից SO₃ օքսիդացման օպտիմալ պայմանների բացահայտման, այնպես էլ այրման պրոցեսների քիմիզմի ուսումնասիրման տեսանկյունից:

KINETIC PECULIARITIES OF METHANE SLOW COMBUSTION IN PRESENCE OF SO₂-GAS

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

The utilization problem of sulphurous gas – SO₂, thrown out to atmosphere from heat-power stations and metallurgical plants remains to be actual and very important ecologically. As it is known, sulphurous gas forms during combustion of different kinds of fuel, containing the sulphur compounds. In this regard is important not only catching and utilization of SO₂, but also the problem of influence of SO₂ on the process of combustion, as a whole.

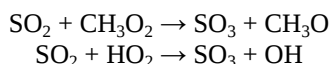
In present work the kinetic features of oxidation of methane in presence of sulphurous gas (SO₂) additions are studied. The process was studied in closed vessel in static conditions at two temperatures: T=455°C and 513°C. The kinetics of methane oxidation for mixture CH₄: O₂ = 1: 2 was studied under P=117torr for different additions of SO₂-gas (5; 10; 20; 26.8; 33% from initial mixture).

It was observed, that SO₂ additions accelerate the process of oxidation: reducing of the induction period, increasing of the depth of methane conversion and reducing of consumption time (half of the initial quantity of methane). SO₂ additions shift also the

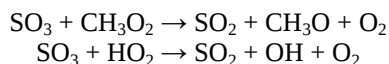
time of achievement of the methyl alcohol maximal concentration to the beginning of the process. It's an interesting fact that with increasing of the SO₂ additions the maximal concentration of methyl alcohol is reduced. Accelerating action of the SO₂ additions one can also see from kinetics of the other products accumulation (i.e. CO and CO₂). The data of the formaldehyde accumulation kinetics aren't result in this research, because it was found out, that during the analysis of this product could be done objective mistakes and analysis could be wrong.

Surprising and more interesting fact is that in spite of essential infliction of sulphurous gas (SO₂) on the process kinetics, its concentration during all process remains practically unchanged, equal to initial concentration. Thus, SO₂ having essential infliction on the process dynamics, isn't consumed itself. Such regularity is observed in all experiments with different additions of SO₂. At the relatively short resident time (less than 50 sec) SO₃ is detected. But at the high resident time it disappears, reducing again to SO₂.

On the basis of obtained experimental data the conclusion was done, that SO₂ can be oxidized by peroxy radicals in following reactions



and then again be reduced in reactions of SO₃ with different radicals, for example:



The obtained data point on the necessity to carry out more detailed researches, to determine of the optimal conditions of oxidation of SO₂ to SO₃ and study the combustion chemistry as a whole.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц., Сиракян М.А., Гюльзаян А.А. А.с. 1281510 (1986).
- [2] Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А. // Химическая физика, 2002, т. 21, №11, с. 33.
- [3] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 130.
- [4] Манташян А.А. // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [5] Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Reports, 1996, v. 15, №4, p. 545.
- [6] Mantashyan A.A. // Proceedings of 25-th International Symposium on Combustion, Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, p. 927.
- [7] Ниязян О.М., Хачатрян Л.А., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №2, с. 114.
- [8] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д. // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №3, с. 580.
- [9] Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsent'ev S.D. // Combust. Flame, 1981, v.43, p. 221.
- [10] Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A. // Chem. Phys. Reports, 2000, v. 19, №2, p. 419.
- [11] Манташян А.А., Саркисян Л.А. // Химическая физика, 2000, т. 19, №2, с. 115.
- [12] Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., Химия, 1965, с. 797.
- [13] Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №4, с. 267.

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
БЕНЗИЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 2002

Методами ингибиторов и хемилюминесцентного анализа исследован механизм инициирования реакции бензиламина с персульфатом калия в водных растворах при 308К. Показано, что свободный стабильный иминоксильный радикал вызывает не ингибирование, а лишь замедление расхода персульфата, причем между концентрацией использованного ингибитора и мерой замедления реакции нет корреляции. Методом хемилюминесцентного анализа показано, что изучаемая реакция инициируется термическим гомолизом персульфата. Роль бензиламина заключается в участии в остальных реакциях цепного процесса, в частности, развития и обрыва цепей по квадратичному механизму. Предложен химизм окисления бензиламина персульфатом, а также сделана попытка выяснить природу элементарного акта, ответственного за свечение, в отсутствие и в присутствии бензиламина.

Рис. 2, библи. ссылок 10.

Своеобразием процесса окисления бензиламина (БА) пероксидами является зависимость механизма реакции от природы пероксида и условий ее проведения.

Реакция БА с пероксидом бензоила (ПБ) в органических растворителях нерадикальная; она индифферентна к наличию в реакционной системе O_2 , не сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ), автокаталитическая и, в отличие от реакции ПБ с другими аминами, под действием кислот ($pK_a \sim 5$) подвергается кислотному катализу [1]. Конечными продуктами окисления БА пероксидом бензоила являются N-бензилгидроксиламин и бензилбензамид [2].

Механизм реакции окисления того же амина персульфатом (Р) отличен от механизма реакции БА+ПБ.

Ранее нами было показано [3,4], что окисление БА персульфатом в водных растворах сопровождается поглощением O_2 с образованием титруемых гидропероксидов. Поэтому кинетика реакции БА+Р изучалась в инертной атмосфере. С этой целью реакционная смесь при температуре жидкого азота неоднократно эвакуировалась и промывалась чистым инертным газом. Скорость реакции, определенная одновременно по расходам Р (йодометрически) и БА (ацидиметрически), выражается уравнением:

$$-\frac{dP}{dt} = k(A - 2x)(P - x)^{3/2}, \quad (1)$$

где $k = 6,55 \cdot 10^8 \exp(54300/8,313T) \text{ М}^{-3/2} \text{ мин}^{-1}$.

Скорость поглощения O_2 реакционной смесью БА+Р в водных растворах выражается уравнением [4]:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k'}{k'' + (O_2)}(A)(P). \quad (2)$$

Замедляющее реакцию действие O_2 , а также дробный порядок по Р дают основание предположить, что БА, в отличие от его окисления ПБ в бензоле, персульфатом в водных растворах окисляется по радикальному механизму.

Установлено, что отличающиеся друг от друга степенью диссоциации серная и уксусная кислоты замедляют реакцию, а добавки щелочи не влияют на нее. Замедляющее действие кислот свидетельствует о том, что сопряженная с БА кислота $C_6H_5CH_2NH_3^+$ не окисляется персульфатом, т.е. в этом случае, в отличие от реакции ПБ с БА в бензоле, кислотный катализ отсутствует. Этот факт свидетельствует также о том, что окисление БА персульфатом и в этом случае начинается с образования комплекса амин – персульфат в результате взаимодействия неподеленной электронной пары азота амина с кислородом пероксидной связи. Отсутствие же влияния щелочи свидетельствует о том, что скорость реакции определяется скоростью образования комплекса амин – персульфат, а не скоростью его распада. Этот вопрос подробно проанализирован в [5].

Показано [3], что первым устойчивым продуктом окисления БА персульфатом является амид бензойной кислоты, который второй молекулой Р окисляется в амид *o*-бензойной кислоты. Этот факт наводит на мысль, что при окислении БА персульфатом по радикальному механизму в процесс вовлекаются атомы водорода бензильной группы, а также *o*-атомы водорода бензольного кольца, в то время как при нерадикальном окислении БА пероксидом бензоила участвует связь N-H бензиламина.

По-видимому, своеобразие окисления БА, а именно, зависимость процесса от условий его протекания, обусловлено наличием в молекуле БА нескольких реакционных центров.

Ввиду того, что реакция Р+БА радикально-цепная (предварительными опытами установлено замедление реакции в присутствии кислорода [3] и иминоксильного стабильного свободного радикала ($\text{RNO}^\bullet$)), этот факт вызвал необходимость изучить, в первую очередь, механизм акта инициирования реакция БА+ Р в воде, что и явилось целью данной работы.

Результаты и их обсуждение

Для установления механизма инициирования реакции БА+Р в водных растворах нами применены методы ингибирования и ХЛ анализа [6].

Методы очистки реагентов, определения скорости реакции, а также ХЛ описаны в [3,6].

Применение метода ингибиторов. Ингибитор $\text{RNO}^\bullet$. В качестве ингибитора реакции БА+Р в водных растворах использован свободный стабильный иминоксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметил-4-окси- пиперидин-1-оксил ($\text{RNO}^\bullet$).

По литературным данным, этот радикал избирательно реагирует с радикалами, имеющими неспаренный электрон на атоме углерода, а скоростью реакции $\text{RNO}^\bullet + \text{ROO}^\bullet$, а также с ион-радикалом $\text{SO}_4^{\bullet-}$ можно пренебречь [7], в том числе и с ион-радикалом $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Исходя из вышеизложенного, следовало ожидать ингибирующее действие $\text{RNO}^\bullet$ на исследуемую реакцию.

Скорость реакции определялась йодометрически. Показано, что при введении в реакционную смесь $[\text{BA}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{P}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ и при 308К $\text{RNO}^\bullet$ с концентрацией $[\text{R}]_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ скорость расхода Р не меняется (рис. 1). При больших концентрациях радикала на кинетических кривых индукционный период не появляется, реакция только замедляется, причем добавки радикала с меньшей концентрацией ($[\text{R}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) вызывают большее замедление реакции, чем его большие концентрации ($[\text{R}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$).

Из полученных необычных данных видно, что $\text{RNO}^\bullet$ не является ингибитором для изучаемой реакции. Поскольку радикально-цепной механизм основной реакции не вызывает сомнений [3,4], то отсутствие ингибирующего действия $\text{RNO}^\bullet$ следует приписать его своеобразному взаимодействию с реагентами (или с одним из них).

В [1] показано, что при взаимодействии ПБ с БА в присутствии $\text{RNO}^\bullet$ скорость расхода ПБ увеличивается, что авторами объяснено ослаблением связи С-Н в молекуле БА в результате комплексообразования между БА и $\text{RNO}^\bullet$.

В [8] методом ЭПР установлено, что при концентрациях $\text{RNO}^\bullet$ и $\text{P} \geq 10^{-2} \text{ М}$ $\text{RNO}^\bullet$ катализирует гомолиз Р, который при 308К выражается уравнением

$$v = k(\text{RNO}^\bullet)(\text{P}). \quad (3)$$

Полученные нами данные относительно необычного действия $\text{RNO}^\bullet$ в реакции БА+Р в водных растворах могут быть объяснены тем, что $\text{RNO}^\bullet$, помимо ингибирующего влияния, одновременно вызывает увеличение скорости изучаемой реакции за счет образования реакционноспособного комплекса ($\text{RNO}^\bullet + \text{БА}$), что установлено в [1].

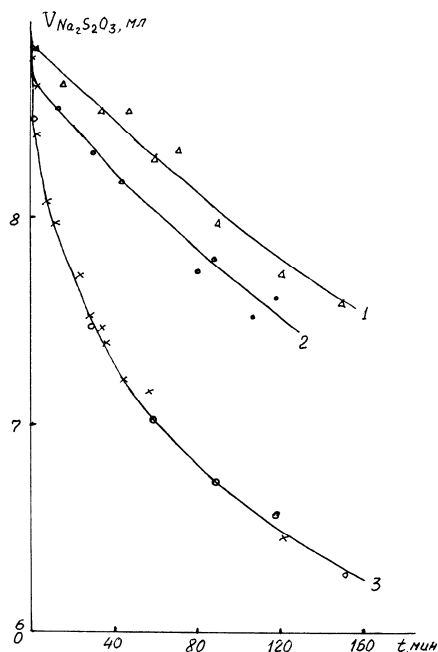
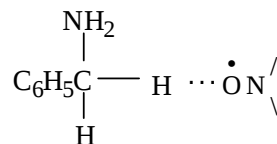


Рис. 1. Кинетические кривые расхода тиосульфата на титрование проб из реакционных смесей, содержащих различные концентрации иминоксильного свободного радикала $[\text{RNO}]$, М: 1 - $5 \cdot 10^{-5}$; 2 - $1 \cdot 10^{-4}$; 3 - $1 \cdot 10^{-6}$ (×) и 0 (•) ($[\text{БА}]_0 = 7 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{P}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ М, $N_{\text{тиос.}} = 0,0174$, $T = 308$ К).

Чтобы установить влияние комплекса ($\text{RNO}^\bullet + \text{БА}$) на скорость изучаемой реакции, растворы БА и $\text{RNO}^\bullet$ предварительно были смешаны при комнатной температуре в бескислородной среде, и только через сутки после этого проводилась реакция с Р. При сравнении кинетических данных по расходу Р в системах при добавлении $\text{RNO}^\bullet$ к раствору БА предварительно и непосредственно перед опытом оказалось, что вид кинетических кривых различен. В системе с предварительным добавлением $\text{RNO}^\bullet$ к раствору БА вначале наблюдается быстрый спад Р, который затем замедляется. Первоначальный быстрый расход персульфата, очевидно, как и в бензольных растворах [1], следует приписать ослаблению связи C-H в бензилаmine за счет его комплексообразования с $\text{RNO}^\bullet$:

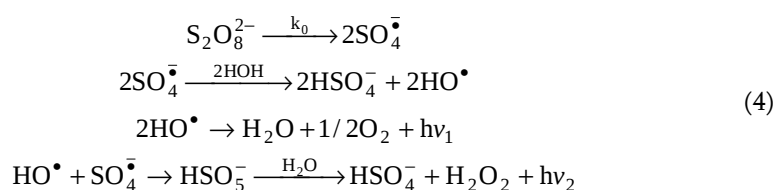


Исходя из экспериментальных данных можно заключить, что в реакции БА+Р $\text{RNO}^\bullet$ не является ингибитором в классическом смысле этого слова.

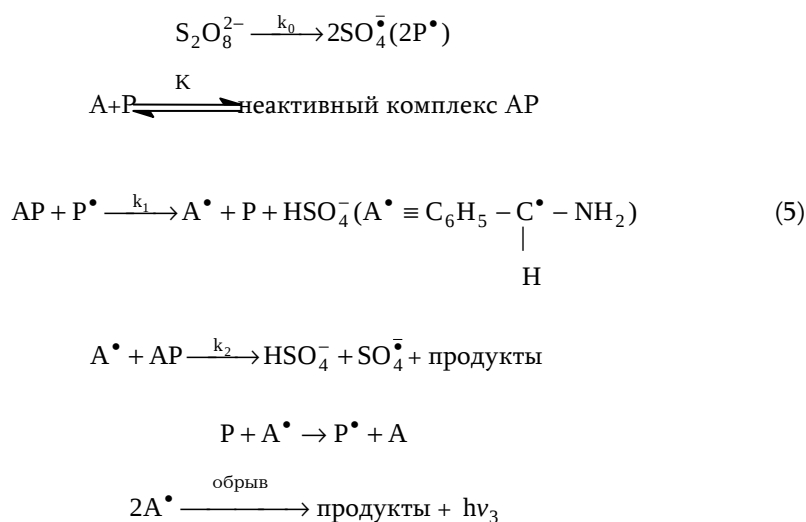
Применение ХЛ метода. В водных растворах Р при 308К регистрируется свечение. При добавлении к раствору Р бензиламина с исходными концентрациями от 0,8 до 8 М начальная интенсивность ХЛ, наблюдаемая в случае раствора одного Р, не меняется. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что скорость ХЛ не зависит от [БА]₀. Она обусловлена термическим распадом Р. Таким образом, БА в акте инициирования не участвует, а цепи индуцируются ион-радикалами $\text{SO}_4^{\bullet-}$, образованными лишь за счет мономолекулярного гомолиза Р. Роль бензиламина при этом заключается в участии в остальных реакциях цепного процесса. Следует отметить, что при 293К свечения практически не наблюдается. Это объясняется очень низкой скоростью гомолиза Р [9].

На основании этих данных можно полагать, что механизм инициирования изучаемой реакции обусловлен термическим распадом персульфата, а свечение – следующими актами.

В отсутствие БА:



В присутствии БА:



Согласно этой схеме, интенсивность ХЛ ($I_{\text{ХЛ}}$) должна быть:

$$I_{\text{ХЛ}} \sim k_{\text{обр}} \left(\dot{\text{A}} \right)^2. \quad (6)$$

На основании предложенного механизма можно также объяснить, во-первых, факт уменьшения скорости инициированной системой Р+БА полимеризации акрилонитрила (АН) в водных растворах при увеличении концентрации бензиламина (рис. 2), т.к. БА конкурирует с АН за захват ион-радикалов $\text{SO}_4^\bullet$, которые, реагируя с АН, инициируют цепь, а во-вторых, отсутствие ускоряющего действия щелочей на реакцию Р+БА, т. к., согласно нашим представлениям, отрыв $\text{HSO}_4^\bullet$ является быстрым актом, т. е. не является актом, определяющим скорость реакции.

Пользуясь методом квазистационарных концентраций, можно написать:

$$k_0(P) = k_{\text{обр}} \left(\dot{A} \right)^2 = c I_{\text{хл}}, \quad (7)$$

где c – коэффициент пропорциональности.

Из (7) следует, что, в действительности, $I_{\text{хл}}$ $[P]$ и не зависит от $[BA]_0$.

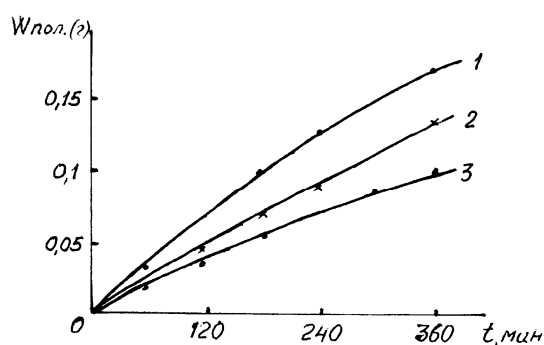


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации акрилонитрила системой персульфат+бензил-амин при различных концентрациях бензиламина $[BA]_0 \cdot 10^2$ M: 1 – 3,5; 2 – 5; 3 – 7 ($[P]_0 = \text{const} = 3.5 \cdot 10^{-2}$ M, $T = 290$ K).

В наших опытах $I_{\text{хл}}$ выражается в условных, а не в абсолютных единицах, поэтому мы не имели возможности рассчитать k_0 с нужной размерностью и сравнить ее значение с литературными данными.

Из этой схемы можно вывести также закон скорости реакции, установленный по данным йодометрии, полагая, что

$$W_p = k_2 (A^\bullet) (AP). \quad (8)$$

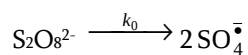
Легко показать, что

$$W_p = k_{\text{эф}} (P)^{3/2} (A), \quad (9)$$

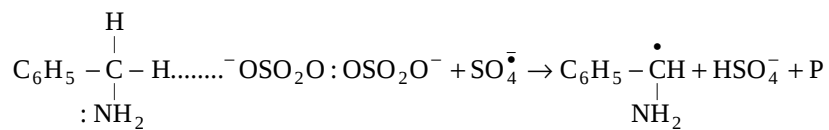
$$\text{где } k_{\text{эф}} = k_i K \sqrt{\frac{k_0}{2k_{\text{обр}}}}.$$

Химизм окисления БА можно представить следующим образом.

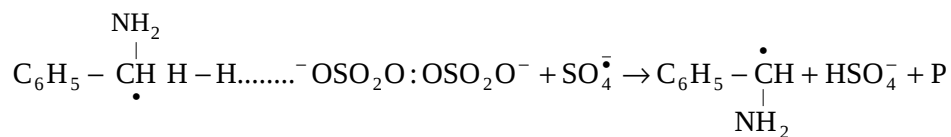
1. Гомолиз Р



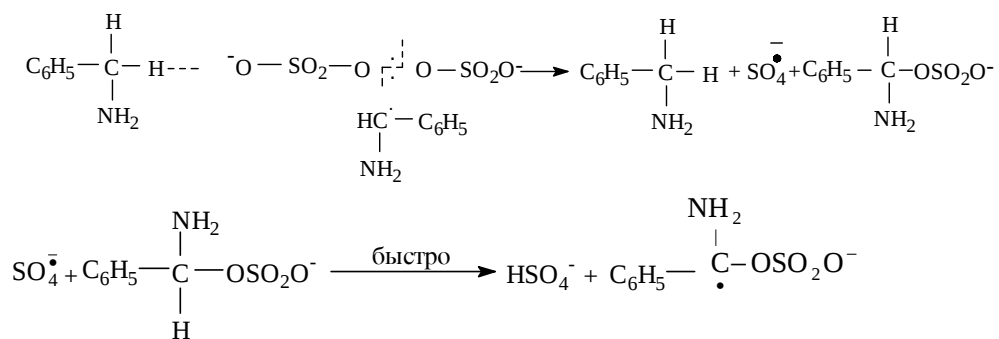
2. Взаимодействие амин-пероксидного комплекса с $\text{SO}_4^{\bullet-}$

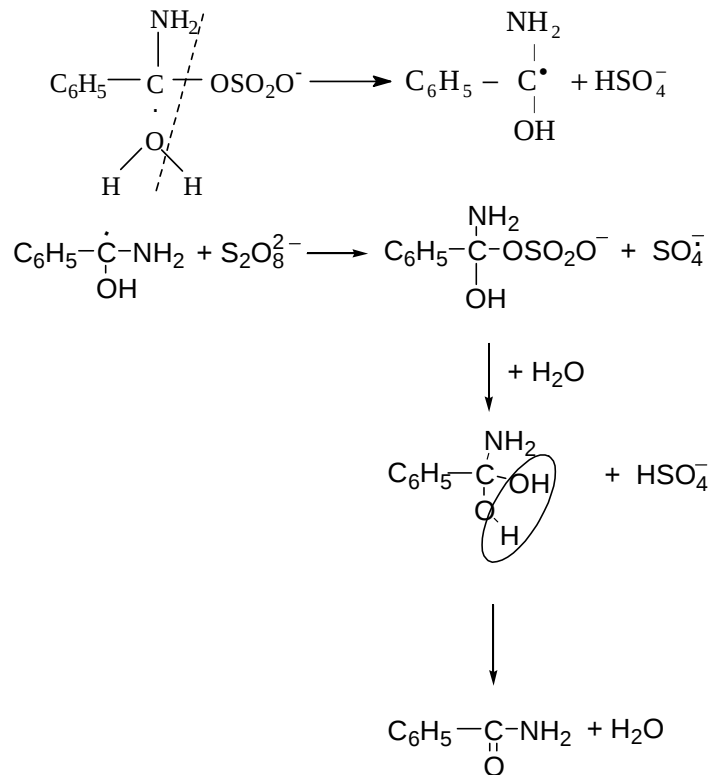


3. Взаимодействие аминного радикала с Р (индуцированный распад Р).



4. Взаимодействие амин-пероксидного комплекса с А





Таким образом, показано, что механизм инициирования окисления персульфатом бензиламина отличается от бимолекулярного (амин+Р) механизма инициирования ранее изученных нами реакций ароматических аминов – дифениламина, анилина, метил- и диметиланилинов с Р [11], что обусловлено большей подвижностью водорода метиленовой группы бензильного радикала в отличие от аминов, не содержащих бензильной группы.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ-ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԱՐՈՒՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ & Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բենզիլամին-կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիայի հարուցման մեխանիզմը ջրային լուծույթներում ($T=308\text{ K}$), օգտագործելով ինհիբիցման և քեմիլյումինեսցենտ անալիզի մեթոդները: Ցույց է տրված, որ 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսի-պիպերիդին-1-օքսիլ ազատ կայուն ռադիկալը չի ինհիբիցում, այլ միայն դանդաղեցնում է պերսուլֆատի սպառման արագությունը, ընդ որում չի դիտված կորելյացիա ռադիկալի կոնցենտրացիայի և ռեակցիայի դանդաղեցման աստիճանի միջև: Քեմիլյումինեսցենտ անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող

ռեակցիան հարուցվում է պերսուլֆատի մոնոմոլեկուլային հոմոլիզով: Բենզիլամինը մասնակցում է շղթայական պրոցեսի զարգացման և քառակուսային մեխանիզմով ընթացող հատման ակտերին: Առաջարկվել է պերսուլֆատով բենզիլամինի օքսիդացման հավանական մեխանիզմ և փորձ է արվել պարզել բենզիլամինի բացակայությամբ և ներկայությամբ լուսաթմալումը պայմանավորող տարրական ակտի բնույթը:

THE MECHANISM OF INITIATION OF BENZYLAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. G. GEVORKYAN and N. M. BEYLERYAN

The peculiarity of benzylamine (BA) oxidation by peroxides consists in the dependence of the reaction mechanism on peroxide's nature, as well as on conditions at which the reaction is carried out. It is due to the availability of different reaction sites in BA molecule. The reaction of BA with benzoyl peroxide (BP) in organic solvents does not occur by radical mechanism, it is indifferent toward oxygen which is in reaction medium, there is no chemiluminescence during the reaction and has autocatalytic nature. Acids with $pK_a \sim 5$ catalyze the reaction. It is well established that the autocatalysis is due to the benzoic acid – one of the main products of the said reaction [1]. Meanwhile the system BA – potassium persulfate (PP) absorbs oxygen and hydroperoxides are being formed as intermediates. The reaction is radical-chain, there is no acid-catalysis, but there is chemiluminescence. The first main stable product of BA oxidation by PP is the amid of benzoic acid, which is being oxidized by second PP molecule to form the amid of O-oxybenzoic acid. This fact suggests that in the oxidation participates the CH_2 group, as well the hydrogen atom in O-position of the benzene ring in BA molecule, while in the case of BA oxidation by BP the amino group participates. The present research is devoted to the study of the chain initiation mechanism of the reaction BA+PP in aqueous solutions at 308 K. Two independent methods have been used: method of inhibitors (the inhibitor was TEMPO) and chemiluminescent analysis). It has been established that TEMPO does not inhibit the reaction; in its presence there is rate falldown and there is no correlation between TEMPO's initial concentration and the extent of reaction rate decrease. Using chemiluminescent analysis method it is shown that the reaction is being initiated as result of PP monomolecular homolysis. BA takes part in chain propagation and termination steps. The analysis of kinetic data shows that the chain termination occurs by quadratic interaction between two aminyl radicals. A mechanism is proposed to explain the nature of elementary reactions, which result in chemiluminescence in absence as well as in presence of BA.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карапетян Ф.О.* О своеобразии кинетики и механизма окисления бензиламина перекисью бензоила в бензоле. Автореф. дисс. на соиск. уч.ст. канд. хим.наук. Ереван, ЕГУ, 1972, 19 с.
- [2] *Ղափարյան Ս.Պ., Չալոփկյան Հ.Հ., Բարսյան Ա.Թ.* // Տեղեկագիր ՀՄԽՀ Գիտությունների ինստիտուտի 1931, էջ 265:
- [3] *Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Чалтыкян О.А., Кайфаджян А.М.* // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, №15, с. 365.

- [4] *Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Чалтыкян О.А.* // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, №7, с. 558.
- [5] *Бейлерян Н.М.* Системы амин – перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1974, 398 с.
- [6] *Чалтыкян О.А., Акопян С.А., Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р.* // Уч. зап. ЕГУ, 1972, №2, с. 40.
- [7] *Хлопьянкина М.Л., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б., Васильева А.Г.* // Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 394.
- [8] *Самвелян А.Л., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А., Гаспарян Т.Н.* // Уч. зап. ЕГУ, 1971, №1, с. 40.
- [9] *Kolthoff J., Miller J.* // J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5118.
- [10] *Геворкян М.Г.* Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 15 с.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАСТВОРОВ КАРБАМИДА
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

А. С. ГАЛСТЯН, Л. С. ГАБРИЕЛЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 X 2002

Получены диэлектрические спектры растворов карбамида в диметилсульфоксиде (ДМСО), $x_{\text{к}} \leq 0.3$ в частотной области от 0.5 до 72 ГГц при 20 и 40°C. Результирующий спектр описывается двумя компонентами, являющимися функциями Дебая. На основании полученных релаксационных параметров выявлено, что в данной системе образуются комплексы различного состава. Повышение температуры препятствует комплексообразованию карбамида с ДМСО и в меньшей степени воздействует на самоассоциацию молекул ДМСО.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылки 13.

Исследование растворов карбамида в диметилсульфоксиде представляет интерес как с биомедицинской, так и физико-химической точек зрения. Известно, что ДМСО применяется в качестве лекарственного препарата и, в частности, под названием «димексид» применяется для лечения воспалительных отеков и гнойных ран. ДМСО обладает способностью проникать через биологические мембраны, в том числе через кожные барьеры. В сочетании с другими препаратами ДМСО является эффективным средством при лечении кожных заболеваний [1,2]. Карбамид также применяется для лечения выше-названных заболеваний [3]. Поэтому изучение физико-химических свойств системы карбамид/ДМСО важно в плане выявления характера межмолекулярных взаимодействий и понимания механизма их биологического действия.

Следует отметить, что ранее в работе [4] на основании ИК спектроскопических измерений было установлено образование комплекса между ДМСО и карбамидом по типу водородной связи $S=O \cdots HN$. Однако для выяснения сложных структурных и динамических зависимостей подобных систем необходимо совместное применение различных экспериментальных и теоретических методов. В этом смысле достаточно эффективным методом

является спектроскопия диэлектрической релаксации (СДР). Она позволяет в отдельности наблюдать за движением различных структурных образований в системе и тем самым дает ценную информацию о динамике и структуре жидкости. В этой связи следует отметить, что в работах [5-8] была изучена диэлектрическая релаксация ассоциативных образований в системах ДМСО/протонодонор. В частности, с водой этот метод успешно применен для определения динамических параметров комплекса ДМСО·2Н₂О [5,8,9]. Диэлектрические свойства водных растворов мочевины были изучены в работе [10], где наблюдаемая релаксация рассматривалась как результат существования двух типов молекулярных образований.

В данной работе на основе диэлектрических данных сделаны заключения о типе и составе комплексов карбамида в ДМСО и влиянии температуры на динамику и структуру системы.

Экспериментальная часть

Диэлектрические измерения проводились в широкой области частот от 500 МГц до 72 ГГц при 20 и 40°С с использованием различных установок [11]. Электропроводность измеряли с помощью кондуктометра марки "Jenway 4330" (ошибка измерения 0,5%). Вязкости определялись капиллярным вискозиметром (Оствальда). Молярные доли карбамида x_k варьировали от 0 до 0,3 м.д. При $x_k > 0,3$ наблюдалось выпадение кристаллов. Использовали карбамид марки "ч.д.а". Диметилсульфоксид предварительно сушили над безводным сульфатом натрия, затем над оксидом бария и перегоняли через 1 м ректификационную колонку.

Обсуждение результатов

Диэлектрический спектр поглощения представляет собой зависимость диэлектрических потерь ϵ'' от частоты ω :

$$\epsilon''_{\text{общ}}(\omega) = \frac{\kappa}{\epsilon_0 \omega} + \sum_i S_i \frac{\tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2},$$

где κ – электропроводность, S_i – сила релаксации, τ_i – время релаксации, ϵ_0 – электрическая постоянная. Первая составляющая представляет собой вклад электропроводности, вторая является суммой функций Дебая. Отметим, что сила релаксации прямо пропорциональна концентрации данного компонента и среднему квадрату его дипольного момента: $S \sim c \cdot \langle \mu^2 \rangle$.

Модельный анализ позволяет описать полученные спектры с помощью двух составляющих (компоненты 1 и 2 на рис. 1), представляющих собой функции Дебая. В области низких частот наблюдается вклад от электропроводности (c). Составляющая электропроводности c была смоделирована нами на основе экспериментальных значений электропроводности (табл. 1).

Таблица 1

Значения плотности (ρ), вязкости (η), электропроводности (κ) и показателя преломления (n_D) для растворов карбамида в ДМСО с различным содержанием карбамида в смеси при $t=20$ и 40°C

X_k	$\rho, \text{г/см}^3$		$\eta, \text{сП}$		$\kappa \cdot 10^6, \text{см} \cdot \text{см}^{-1}$		n_D	
	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C
0,0	1,10	1,08	2,17	1,50	1,55	2,68	1,4780	1,4690
0,069	1,11	1,12	2,92	1,93	5,94	8,78	1,4812	1,4735
0,116	1,12	1,13	3,75	2,27	7,54	12,08	1,4830	1,4760
0,154	1,13	1,18	4,30	2,57	6,80	11,23	1,4850	1,4780
0,198	1,14	1,12	5,64	2,94	6,70	13,05	1,4874	1,4796
0,253	1,15	1,13	7,07	3,70	5,01	14,07	1,4890	1,4818
0,314	1,12	1,15	8,81	4,54	2,29	12,27	1,4790	1,4850

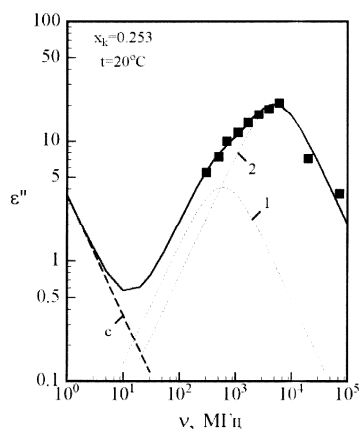


Рис. 1. Диэлектрический спектр раствора карбамида в ДМСО при 20°C ($x_k=0,253$).

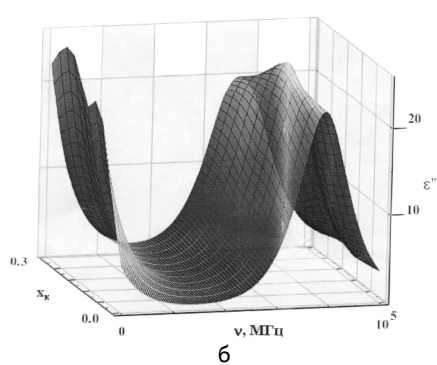
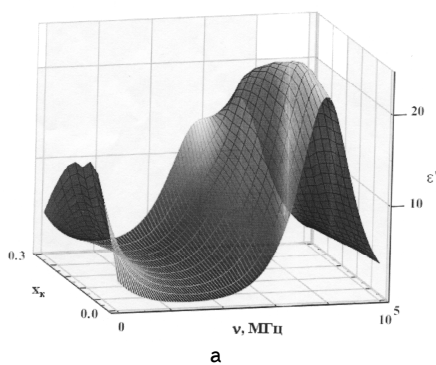


Рис. 2. Диэлектрический спектр для растворов карбамида в ДМСО с различным составом смеси при 20 (а) и 40°C (б).

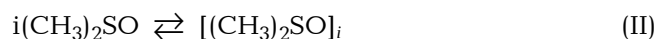
Диэлектрический спектр был получен в результате аппроксимации кривых Дебая с экспериментальными точками. На рис. 2 приведены полученные в результате аппроксимации диэлектрические спектры растворов карбамида в ДМСО различных составов при 20 и 40°C в трехмерном представлении.

Согласно работе [12], в спектре чистого ДМСО наблюдается лишь один компонент в области высоких частот ($\tau=19,5 \text{ пс}$), возникающий при ориентационном движении молекул ДМСО. Компонент **2** в нашем случае

проявляется в той же области, что позволяет нам отнести его к короткоживущим ассоциатам $(\text{DMCO})_n$. При добавлении к ДМСО карбамида в области низких частот наблюдается появление нового компонента **1**, приписываемого нами комплексу ДМСО с карбамидом. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации карбамида приводит к увеличению вклада компонента **1** и одновременному уменьшению вклада компонента **2**. При этом для $x_k=0,314$ (20°C) отчетливо видно раздвоение кривой поглощения.

Полученные в результате обработки диэлектрического спектра значения релаксационных параметров системы – силы релаксации S и времени релаксации τ приведены в табл. 2.

Зависимость силы релаксации от состава раствора приведена на рис. 3, из которого видно, что увеличение S_1 сопровождается уменьшением S_2 . Такой ход зависимостей можно объяснить наличием конкурирующих процессов – образования комплекса карбамида с ДМСО (I) и самоассоциации молекул ДМСО (II):



Увеличение S_1 свидетельствует об увеличении числа связанных с карбамидом молекул ДМСО, а понижение S_2 – об уменьшении числа ассоциированных молекул ДМСО.

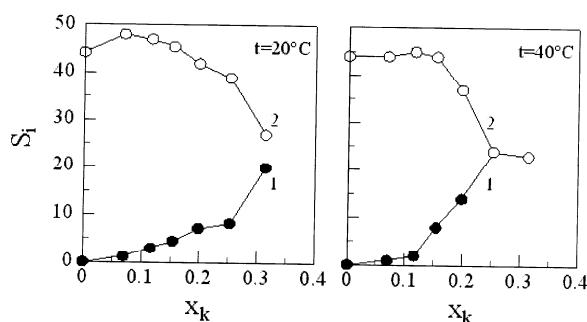


Рис. 3. Зависимость силы релаксации S от состава раствора карбамида в ДМСО при 20°C (а) и 40°C (б): 1 – компонент 1, 2 – компонент 2.

Таблица 2

Релаксационные параметры растворов карбамида в ДМСО для растворов карбамида в ДМСО с различным содержанием карбамида в смеси при $t=20$ и 40°C

		x_k						
		0	0,069	0,116	0,154	0,198	0,253	0,314
20°C	S_1		1,2	3	4,5	7,2	8,3	20
	S_2	44,2	48	47	45,5	42	39	27
	τ_1		235	240	250	255	260	270
	τ_2	19,5	24	25	27	29	31	31
40°C	S_1		1	2	8	14	24	23
	S_2	44	44	45	44	37	24	23
	τ_1		50	50	50	55	60	65
	τ_2	21	25	27	21	21	21	21

Повышение концентрации карбамида приводит к распаду ассоциатов ДМСО и их связыванию в комплекс с карбамидом (равновесие (II) смещается влево). Как видно из рис. 3 ($t=20^\circ\text{C}$), при x_k от 0,2 до 0,25 для S_1 наблюдается замедление роста числа связанных молекул ДМСО. При $x_k > 0,25$ их число снова начинает расти. Одним из возможных причин этого, на наш взгляд, является перестройка комплекса с изменением его состава. До $x_k=0,2$ имеется комплекс состава 1:4 – $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$, далее при $x_k=0,2$ происходит перестройка комплекса 1:4 – $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$ в комплекс состава 1:3 – $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_3$, завершающаяся при $x_k=0,25$. Дальнейшее повышение концентрации карбамида до $x_k=0,33$ приводит к выпадению кристаллического комплекса состава 1:2. Воображаемые модели этих комплексов представлены на рис. 4.

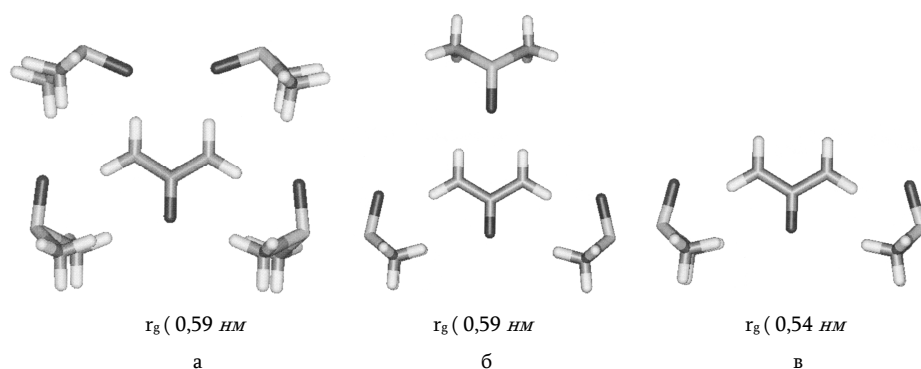


Рис. 4. Воображаемые модели комплексов карбамида с ДМСО составов 1:4 (а), 1:3 (б) и 1:2 (в) и оцененные для них геометрические радиусы r_g .

Нами были также исследованы растворы карбамида в ДМСО методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием. С помощью компьютерной программы Linkfit области валентных колебаний S=O и N-H групп в ИК спектрах растворов были подвергнуты разложению. Предварительные результаты показали, что отдельные полосы поглощения обусловлены различными ассоциатами, в том

числе комплексами карбамид – ДМСО по типу водородной связи $S=O \cdots HN$ различного состава.

При температуре 40°C и $x_k \leq 0,12$ комплексообразование протекает очень медленно и преобладающим остается самоассоциация ДМСО. Повышение температуры препятствует комплексообразованию, а образования комплекса состава 1:4 при этом не наблюдается. В основном присутствует комплекс $[(NH_2)_2CO] \cdot [(CH_3)_2SO]_3$ (1:3), который при $x_k > 0,25$ перестраивается в комплекс состава $[(NH_2)_2CO] \cdot [(CH_3)_2SO]_2$ (1:2). Отметим, что время релаксации компонента 1 (τ_1) при повышении температуры понижается в $\approx 4,5$ раз, в то время как τ_2 изменяется незначительно (табл. 2). Следовательно, процесс комплексообразования карбамида с ДМСО более чувствителен к повышению температуры в сравнении с самоассоциацией ДМСО. Интересен тот факт, что при более высокой температуре S_1 приобретает большие значения (табл. 2). Вероятной причиной этого может быть увеличение среднего суммарного дипольного момента для множества комплексов карбамид-ДМСО, вызванное ослаблением связи между молекулами.

Для расчета эффективных радиусов комплексов карбамид-ДМСО и ассоциированных молекул ДМСО использовали эмпирическую формулу [13]:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^{(r_{eff}/r_0) - k_0},$$

$$\tau_0 = 0,655 \text{ пс}, \eta_0 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ сП}, r_0 = 0,6 \text{ нм}, k_0 = 0,27,$$

определяющую связь между вязкостью η и временем релаксации τ . Значения эффективных радиусов для каждой компоненты приведены в табл. 3. В пределах ошибки ($\pm 0,05 \text{ нм}$) они не меняются с изменением состава смеси. На основе молекулярных моделей были оценены геометрические радиусы (r_g) комплексов карбамид-ДМСО различного состава (рис. 4). Как видно, значения r_g близки к r_{eff}^1 ($r_{g(1:4)} \approx r_{g(1:3)} \approx 0,59$, $r_{g(1:2)} \approx 0,54 \text{ нм}$), что говорит о том, что комплексы карбамид-ДМСО являются долгоживущими. Повышение температуры приводит к ослаблению связи в комплексе, о чем свидетельствует и уменьшение r_{eff}^1 .

Таблица 3

Эффективные радиусы компонентов 1 и 2 для растворов карбамида в ДМСО при 20 и 40°C. Ошибка для $r_{eff} \pm 0,05 \text{ нм}$.

	$r_{eff}^1, \text{ нм}$	$r_{eff}^2, \text{ нм}$
20°C	0,51	0,38
40°C	0,42	0,37

С 0,420,37 что касается r_{eff}^2 , то оно совпадает по значению с r_{eff} для чистого ДМСО [12] и в пределах ошибки не меняется с повышением температуры. Работа выполнена в рамках проекта А-199 Международного научно-технического

**ՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՑԹՆԵՐԻ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՌԵԼԱքՍԱՅԻԱՆ**

Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Լ. Ս. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ & Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ռիսուսմասիքվել են միզանյութի դիմեթիլսուլֆօքսիդային (ԴՄՍՕ) լուծույթների ($X_{urea} \leq 0.3$) դիէլեկտրիկ սպեկտրները 0.5-ից մինչև 72 ԳՀց հաճախության տիրույթում 20 և 40°C ջերմաստիճանում: Դիէլեկտրիկ սպեկտրը նկարագրվում է Դեբայի երկու բաղադրիչներով: Ստացված ռելաքսացիոն պարամետրերի հիման վրա ցույց է տրված, որ տվյալ համակարգերում առաջանում են տարբեր բաղադրության կոմպլեքսներ: Ջերմաստիճանի բարձրացումը արգելակում է միզանյութ-ԴՄՍՕ կոմպլեքսագոյացումը և առավել քիչ ազդում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ինքնասոսնջման վրա:

**A DIELECTRIC RELAXATION OF UREA/ DIMETHYLSULFOXIDE
MIXTURES**

A. S. GALSTYAN, L. S. GABRIELIAN and Sh. A. MARKARYAN

The dielectric spectra of urea/dimethylsulfoxide mixtures ($X_{urea} \leq 0.3$) have been measured from 0.5 to 72 GHz at 20 and 40°C. The dielectric loss spectra of the systems are described by two Debye terms. On the basis of received relaxation parameters it is revealed, that in the given system various types of complexes are formed. The increase of temperature interferes the formation of complexes, whereas the self-association structure practically remains unchangeable.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Martin D., Hauthal H.G.* Dimethylsulfoxid. Academic Verlag, Berlin, 1971, 494p.
- [2] *Даниленко М.В., Туркевич Н.М.* Клиническое применение димексида. Киев, Здоровья, 1976, 88 с.
- [3] *Машковский Л.* Лекарственные средства. В 2-х томах, М., Новая волна, 2000, 539 и 608 с.с.
- [4] *Боховкин И.М., Антонова Т.Г., Семенов Б.К.* // ЖОХ, 1976, т.46, с.1000.
- [5] *Kaatz U., Pottel R., Schdfer M.* // J.Phys.Chem., 1989, v.93, p.5623.
- [6] *Wessels V., Stockhausen M., Schütz G.* // Z.Phys.Chem. Neue Folge, 1990, B.168, s.193.
- [7] *Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И.* // Миллим. волны в биол. и мед., 1996, №8, с.1.
- [8] *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борова А.Ф.* // Журнал физической химии, 1997, т.71, №5, с.828.
- [9] *Galstian A., Stockhausen M.* // Z. Naturforsch., 1998, 53a, p.783.
- [10] *Bateman J.B., Gabriel C., Evans G.F.* // J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1990, №2, p.321.
- [11] *Գալստյան Ա.Ս., Գաբրիելյան Լ.Ս., Ամիրյան Մ.Ս., Մարգարյան Շ.Ա.* // Մ. զ. զ. ԵԴՄ, 2001, №3, զ.3.
- [12] *Betting H., Stockhausen M.* // Z. Naturforsch., 1999, 54a, p.661.
- [13] *Turky G., Wilke G., Witt U., Ghoneim A., Stockhausen M.* // Proc. 3rd Conf. Dielectric and Related Phenomena, Zakopane, 1994, p.146.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57

АКТИВНОСТЬ И УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ
НА СИЛИКАГЕЛЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ, ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ
И ПАЛЛАДИЙ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 5 VI 2002

На основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что причиной резкого увеличения каталитической активности Pd/SiO_2 катализаторов при термической обработке в атмосфере воздуха, а также под воздействием металлов IB подгруппы является увеличение удельной поверхности палладия. Установлено, что удельная каталитическая активность на единицу поверхности палладия у катализаторов, приготовленных без предварительной термической обработки в атмосфере воздуха, постоянна. Для высокоактивных катализаторов, полученных с предварительной обработкой в атмосфере воздуха, она не постоянна.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

Ранее нами было показано [1,2], что предварительная термическая обработка нанесенных на силикагель и цеолит палладиевых катализаторов в атмосфере воздуха в стадии их приготовления – после пропитки носителя солью палладия и перед восстановлением водородом, приводит к резкому увеличению активности по сравнению с катализаторами, приготовленными по традиционному методу – пропитка, сушка, восстановление водородом. Максимальная активность Pd/SiO_2 катализаторов наблюдается после обработки при 200°C , а для $\text{Pd}/\text{цеолит}$ катализаторов – при 250°C . Увеличение активности нанесенных палладиевых катализаторов наблюдается и при добавлении небольших количеств металлов IB подгруппы (Ag, Cu) [3, 4]. Было сделано предположение, что в обоих случаях причиной активации является увеличение

удельной поверхности палладия. Электронно-микроскопический анализ 0,3%Pd-Ag/ 0,3% Pd-Cu/SiO₂ и 0,3% Pd-Cu/Al₂O₃ [4,5,8] катализаторов, приготовленных по традиционному методу, позволил лишь установить, что металлическая фаза в наиболее активных катализаторах более дисперсна, т. к. этот метод исследования для нанесенных на носитель катализаторов с низким содержанием металла не удобен из-за сильного влияния носителя.

Цель настоящей работы – проверить это предположение, применяя более точный для таких систем адсорбционный метод измерения удельных поверхностей катализаторов. Удельные поверхности Pd/SiO₂, Pd-Ag/SiO₂ и Pd-Cu/SiO₂ катализаторов измерены по адсорбции CO.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Способы приготовления, условия испытаний катализаторов описаны в [1-5]. Измерение поверхности палладия по адсорбции CO проводилось по методике [6]. Размеры частиц палладия рассчитаны исходя из предположения, что кристаллическое образование палладия кубической формы одной из шести граней контактирует с поверхностью, а пять других доступны для адсорбции. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Величины удельных поверхностей и активность Pd/SiO₂, Pd-Ag/SiO₂ и Pd-Cu/SiO₂ катализаторов

Состав катализаторов	Способ приготовления	Активность, моль C ₆ H ₆ /ч·г Pd	Удельная поверхность, м ² /г Pd	Средний размер частиц, Pd нм	Активность ·10 ² , моль C ₆ H ₆ /ч·м ² Pd
1% Pd/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	0,62	27	21,5	2,3
	С предв. терм. обраб.	4,07	33,1	17,5	12
0,3% Pd/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	0,24	14,2	12,0	1,7
	С предв. терм. обраб.	1,97	139,6	4,20	1,4
0,3% Pd-10 ат% Ag/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	1,1	43,7	13,3	2,5
	С предв. терм. обраб.	0,76	—	—	—
0,3% Pd-20 ат% Cu/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	1,8	76,4	7,8	2,4
	С предв. терм. обраб.	0,67	—	—	—

Данные таблицы показывают, что, действительно, предварительная термическая обработка в атмосфере воздуха приводит к резкому увеличению удельной поверхности как 1% Pd/SiO₂, так и 0,3% Pd/SiO₂ катализаторов, за счет чего увеличивается активность катализаторов при гидрировании бензола. Причем эта пропорциональность между активностью и удельной поверхностью при 1% Pd/SiO₂ катализаторов качественна, при 0,3% она почти количественна. Этого и следовало ожидать, потому что при относительно больших количествах палладия образуются более крупные частицы, внутренняя часть которых не участвует в процессе катализа, т. е. чем меньше содержание палладия на поверхности носителя, тем эта пропорциональность должна нести более количественный характер. Добавка до 10 ат. % Ag и 20 ат. % Cu на 0,3% Pd/SiO₂ катализатор привела к резкому увеличению активности [4, 5]. Это объяснялось тем, что при осаждении солей палладия и металлов IB подгруппы из совместного раствора на носитель происходит конкуренция между палладием и этими металлами. Экспериментально было показано [5,8], что скорость осаждения соли серебра намного превышает скорость осаждения соли палладия. Серебро занимает наиболее активные адсорбционные центры носителя, тем самым вынуждая палладий осаждаться на менее активные и не образовывать больших скоплений, вследствие чего палладий получается более дисперсным. Как видно из таблицы, величины удельных поверхностей палладия и размеры их частиц подтверждают это предположение. Удельная поверхность наиболее активного 0,3% Pd – 20 ат. % Cu/SiO₂ катализатора более чем в пять раз выше поверхности того же катализатора без меди. Возможная адсорбция СО на серебро или медь здесь не может играть существенную роль, т.к. эти металлы составляют не более 20 ат. процентов палладия, что немного выходит из рамок возможно допустимой ошибки измерения поверхностей.

Интересно, что при приготовлении катализаторов по новому методу с предварительной обработкой в атмосфере воздуха, добавление меди или серебра не имеет активирующего влияния на Pd/SiO₂ катализатор. Катализаторы получаются более активные, чем Pd/SiO₂ катализатор, приготовленный по традиционному методу, но менее активнее Pd/SiO₂ катализатора, приготовленного по новому методу, причем, чем больше меди или серебра, тем ниже активность.

Видимо, при разложении соли палладия в атмосфере воздуха палладий получается максимально дисперсным, и присутствие меди или серебра вследствие контакта с палладием лишь может способствовать образованию Pd–Ag и Pd–Cu систем со спариванием d-электронов палладия с их s-электронами. Это должно привести к уменьшению активности катализатора, если исходить из того, что ответственными за каталитическую активность являются неспаренные d-электроны палладия.

Расчет удельной активности на единицу поверхности палладия показывает удивительную постоянность у всех катализаторов, приготовленных по традиционной методике, и составляет $0,021 \pm 0,004$ моля C₆H₆/ч·м² Pd. Однако у

катализаторов, приготовленных с предварительным разложением соли палладия в атмосфере воздуха, удельная каталитическая активность на 1 м² поверхности палладия не постоянна. Удельная активность катализаторов, содержащих 1% Pd от веса носителя, примерно на порядок выше, чем у катализаторов, содержащих 0,3% Pd. Так как при разложении в атмосфере воздуха образуется высокодисперсный палладий, возможно, он находится в докристаллическом состоянии с большими и разными “пересыщениями”. Поэтому и удельная каталитическая активность на единицу поверхности палладия разная. При традиционном способе приготовления палладий менее дисперсен, видимо, находится в кристаллическом состоянии, поэтому и удельная каталитическая активность на единицу поверхности постоянна [9].

Выражаем благодарность Б.О. Жусунбекову (ИОХ, Алма-Ата) за оказание помощи в измерениях удельных поверхностей катализаторов.

**ՄԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ, ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ
ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԻՆՁ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ՄԱԿԵՐԵՍԸ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Փորձնականորեն ցույց է տրված, որ օդի միջավայրում ջերմային մշակման, ինչպես և IF խմբի մետաղների ազդեցության տակ սիլիկագելի վրա նստեցված պալադիումական կատալիզատորի ակտիվության մեծացման պատճառը հանդիսանում է պալադիումի տեսակարար մակերեսի մեծացումը: Ապացուցվել է, որ միայն ջրածնով, առանց օդի միջավայրում նախնական մշակման վերականգնված կատալիզատորների տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը, պալադիումի միավոր մակերեսի վրա, հաստատուն է: Օդի միջավայրում ջերմային մշակումով պատրաստված գերակտիվ կատալիզատորների տեսակարար ակտիվությունը հաստատուն չէ:

**THE ACTIVITY AND SPECIFIC SURFACE OF Pd/SiO₂, Pd-Cu/SiO₂
AND Pd-Ag/SiO₂ CATALYSTS**

A. Sh. GRIGORYAN

It has been shown that the reason of activation supported palladium catalysts by thermal treatment in air and by addition of small amounts of copper and silver is increasing of palladium specific surface. The specific activity of supported catalysts per unit of palladium surface prepared by reduction in hydrogen stream, without thermal treatment in air is constant. The specific activity of high active catalysts, prepared by thermal treatment in air is not constant.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Григорян А.Ш., Сагателян А.С.* // Информационные технологии и управление, Хим., хим. тех. инж. экология, 1998, т.4, с.85.
- [2] *Гюльзаян А.А., Григорян А.Ш., Айрапетян Г.С., Айказян А.М.* // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №7, с. 442.
- [3] *Алчуджан А.А., Мантикян М.А.* // ЖФХ., 1959, т. 33, с.с. 780, 1691; *Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А.* // Арм. хим. ж., 1967, т. 20, №7, с.488.
- [4] *Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р.* // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №12, с. 607.
- [5] *Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №6, с.386.
- [6] *Марценюк-Кухарук М.Г., Симченко М.П., Фесенко А.В.* // Сб. Катализ и катализаторы, Киев, Наукова Думка, 1979, вып. 17, с. 102.
- [7] *Григорян А.Ш.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №3, с. 199.
- [8] *Григорян А.Ш., Израелян В.Р., Айказян А.М., Маилян Н.В.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №7, с. 430.
- [9] *Боресков Г.К.* Катализ. Вопросы теории и практики. М., Наука, 1987.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.723+549.6+543.3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН, Г. Т. МУШЕГЯН и С. Д. ЕГИАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 II 2002

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса железа (III) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. Разработанная методика применена для определения железа в минеральной воде “Джермук” и в промстоках.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Железо – необходимый элемент в жизнедеятельности человека. Недостаточность железа приводит к заболеваниям кроветворной системы и нарушению развития детей. Однако при повышенных содержаниях оно токсично. Так, при употреблении железа более 200 мг в день наступает гипатический сидероз. Железо является также сильным окислителем и вызывает нежелательные явления. Поэтому аналитический контроль за содержанием железа в объектах окружающей среды, в частности, в природных и сточных водах, нужно проводить достаточно надежными методами. Приведенные в литературе данные по этому вопросу немногочисленны. Так, для определения железа в питьевой и поверхностных водах (ПДК 0,3-1,0 мг Fe/л) применяется твердофазная спектрофотометрия с мембранной фильтрацией, где используется катионообменник КУ-23 для сорбции фенантролината железа(II) [1,2]. Для определения железа в водах горных источников, в сточной и питьевой водах, применяется экстракционно-спектрофотометрический метод

с дибензоилметаном и триоктилфосфиноксидом в присутствии различных пиридиновых оснований. В качестве экстрагента применяется бензол, в качестве восстановителя – гидроксиламин [3]. Сульфосалициловая кислота применяется для определения общего содержания железа и отдельного определения его обеих форм [4]. Однако вышеприведенные методы малочувствительны и недостаточно селективны.

Ранее нами была показана возможность экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств железа основными красителями различных рядов: трифенилметанового [5,6], тиазинового [7], родаминового [8] и др.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя трифенилметанового ряда – метилового зеленого (МЗ) для определения железа в природных и сточных водах. В отличие от других трифенилметановых красителей МЗ содержит двухзарядный катион. Согласно литературным данным, такие красители с однозарядными анионами образуют неэкстрагирующийся ионный ассоциат. С этой точки зрения исследование взаимодействия Fe(III) с МЗ представляет большой интерес.

Экспериментальная часть

Раствор железа(III) готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6,0 М HCl . Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрическим методом [9]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора 8,0 М соляной кислотой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата марки “Reanal” в дистиллированной воде. Оптическую плотность (ОП) растворов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”.

В качестве экстрагентов испытаны углеводороды, их хлорпроизводные, сложные эфиры, а также их бинарные смеси. Максимальное значение ОП ионного ассоциата и минимальное значение ОП “холостого опыта” наблюдается при применении смеси дихлорэтана с бензолом (2:1). Хлоридный анионный комплекс железа (III) практически полностью однократно экстрагируется из 7,0-8,0 М по HCl растворов. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 630 \text{ нм}$. Оптимальная концентрация реагента-красителя составляет $8,2 \cdot 10^{-4}$ – $1,64 \cdot 10^{-3}$ М. При дальнейшем увеличении концентрации красителя ОП “холостого опыта” повышается, что приводит к понижению ОП ионного ассоциата. Экстракционное равновесие создается за минуту. Методом повторной экстракции определяли фактор извлечения: $R=0,96$. Окраска экстрактов ионного ассоциата сохраняется в течение 24 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентраций 0,1-5,0 мкг Fe/мл . На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения: $\epsilon_{630} = 6,0 \cdot 10^4 \pm 500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия определено соотношение катиона красителя к хлоридному анионному

комплексу железа(III) в ионном ассоциате – 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить как $[\text{кр.}]^+[\text{FeCl}_4]^-$.

Таким образом, вопреки литературным данным, нам удалось осуществить количественное извлечение ИА железа(III) с МЗ. Применение растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью сдвигает $[\text{H}^+]$ в более кислую область, что связано с дезагрегацией красителя, входящего в состав тройного комплекса, и образованием реакционноспособной мономерной формы красителя, имеющей более высокий молярный коэффициент погашения.

Изучено влияние ряда элементов, сопутствующих железу в водах. Определению 2,0 мкг железа не мешают: $4,8 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, Mg, $2,9 \cdot 10^4$ -кратные Al, Ni, Zn, $6,26 \cdot 10^3$ -кратные Cd, $2,7(10^3)$ -кратные Cr(VI), Mn. Мешают свинец, медь, кобальт.

На основании установленных нами оптимальных условий экстракции разработанная методика успешно применена для определения микрограммовых количеств железа в минеральной воде “Джермук” и в промстоках гальванического производства.

Определение железа в минеральной воде “Джермук”¹ и в промстоках². Пробу минеральной воды или промстоков (25 мл) выпаривают в фарфоровой чашке до влажных солей. Остаток растворяют в 8,0 М HCl³ и в 25 мл мерной колбе доливают до метки 8,0 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) приливают 2,5 мл 8,0 М HCl, 0,5 мл 0,2% раствора МЗ, 5,0 мл смеси дихлорэтана с бензолом (2:1), встряхивают 1,0 мин, отделяют органическую фазу и измеряют ОП при длине волны $\lambda=630$ нм, $v=0,1$ см. Математическая обработка результатов приведена в таблице.

Таблица

**Правильность результатов анализа.
Проверка методом добавок ($P=0,95$, $n=6$).**

Объект	Железо, мкг		$\overline{\Delta C_x}$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\overline{\Delta C_x} \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$
	введено	найдено			
Минеральная вода “Джермук”, скважина 2161	–	7,70			
	10	18,10	10,40	1,56	$10,40 \pm 0,170$
	10	17,96	10,26	1,91	$10,26 \pm 0,206$
Промстоки	–	12,30			
	10	22,45	10,15	1,98	$10,15 \pm 0,209$
	10	22,25	9,95	2,10	$9,95 \pm 0,220$

Метод менее чувствителен, но более избирателен, чем методы определения железа с другими трифенилметановыми красителями.

¹ В минеральной воде мешающие ионы отсутствуют.

² Проводили контроль оставшегося в водоем Fe(III) после очищения сбросных вод от тяжелых металлов.

³ При наличии мутности раствор фильтруют.

**ԵՐԿԱԹԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼ ԿԱՆԱՉՈՎ
ԲՆԱԿԱՆ ՋՐԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՐՏԱԳՐԱԿԱՆ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ, Գ. Տ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ և Ս. Դ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է երկաթի/III/ քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ մեթիլ կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և բենզոլի /2:1/ հարաբերությամբ խառնուրդով 7,0-8,0 Մ աղաթթվի միջավայրում: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվում է երկաթի 0,1-5,0 մկգ/մլ քանակների դեպքում $\varepsilon = 6,0 \cdot 10^4 \pm 500$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹: Ասմուսի և հավասարակշռության տեղաշարժի մեթոդներով որոշվել է բաղադրիչների մոլյար հարաբերությունը իոնական ասոցիատում: Այն կազմում է 1:1: Ուսումնասիրված է երկաթին ուղեկցող տարրերի խանգարիչ ազդեցությունը: Մշակված մեթոդը կիրառվել է “Ջերմուկ” հանքային ջրում և արտադրական հոսքաջրերում երկաթը որոշելու համար:

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON
BY METHYLGREEN IN NATURAL AND WASTEWATERS**

Zh. M. ARSTAMYAN, G. T. MUSHEGHYAN and S. D. EGHIAZARYAN

An interaction of iron (III) chloride anionic complex with threephénylmethane basic dye-methylgreen has been studied. The colored ion associate could be extracted by the mixture (2:1) dichlorethane and bensol in 7-8 M hydrochloric acid solutions. Maximal extinction observed in wavelenght $\lambda = 625-635$ nm. The optimal quantities of die-reagents are $8,2 \cdot 10^{-4}$ - $1,64 \cdot 10^{-3}$ M. The extracts of ionic associate are submitted to be main low of spectrophotometer in the 0,1-5,0 mcg/ml range of iron (III) contents. Effective coefficient of molar extinction equals to $6,0 \cdot 10^4$ l·mol⁻¹·cm⁻¹. The molar ratio between iron (III) chloride complex and methylgreen in forming compound has been determined, which 1:1. The influence of accompanying and interfering elements on the determination of iron has been studied. Methods elaborated have been applied for determination of iron in mineral waters “Jermuk” and waste waters of galvanic plants.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // ЖАХ, 1990, т. 45, №8, с. 1624.
- [2] Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Химия и технология воды, 1989, т. 11, №8, с. 716.
- [3] Алексеевский В.А. // ЖАХ, 1988, т. 43, №3, с. 472.
- [4] Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Химия, 1969, с. 771.
- [5] Арстамян Ж.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1982, №1, с. 115.
- [6] Арстамян Ж.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1983, №1, с. 99.
- [7] Арстамян Ж.М. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1-3, с. 105.
- [8] Арстамян Ж.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1993, №1, с. 67.
- [9] Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ереван, 1980, с. 49.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.415 +547.384+ 661.185.23

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ И АРИЛ-, БЕНЗИЛ- ИЛИ ФЕНИЛЭТИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППЫ

С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНИЯН, Ш. Ф. АКОПЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 V 2003

Показано, что аммониевые соли(содержащие наряду с β,γ -непредельной арил-, бензил- или фенилэтилоксикарбонилметильную группы, под действием фенолятов или алкоголятов натрия подвергаются 3,2-сигматропной перегруппировке с образованием эфиров α -диалкиламинопентен-5-овой кислоты. Аналогично реагирует в тех же условиях и хлорид диметилфурфурилфенилоксикарбонилметиламмония с образованием исключительно продукта перегруппировки Соммле — фенилового эфира N,N-диметил- β -(α -метилфурил)глицина. Изучением антимикробной активности некоторых аммониевых солей показано, что их 3% водные растворы проявляют бактерицидное действие в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт. 1257) и золотистого стафилококка (шт. 906).

Табл. 4,библ. ссылок 8.

Исследование аммониевых солей, содержащих β,γ -непредельную и метил- или фенилоксикарбонилметильную группы, показало, что под действием эфирной суспензии различных алкоголятов натрия они в основном или полностью подвергаются переэтерификации с последующей стивенсовской перегруппировкой. При использовании в качестве основного агента фенолята натрия в бензоле переэтерификация не имеет места – получают целевые продукты перегруппировки [1].

С учетом влияния условий реакции и структурных факторов на ход перегруппировки Стивенса изучено поведение аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей арил-, бензил- или фенилэтилоксикарбонилметильную группы, под действием фенолятов и алкоголятов натрия в разных растворителях. Исходные неопределенные аммониевые соли, получены взаимодействием соответствующих неопределенных третичных аминов с ариловым, бензиловым или фенилэтиловым эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимольных количествах при комнатной температуре с хорошими выходами (табл.1).

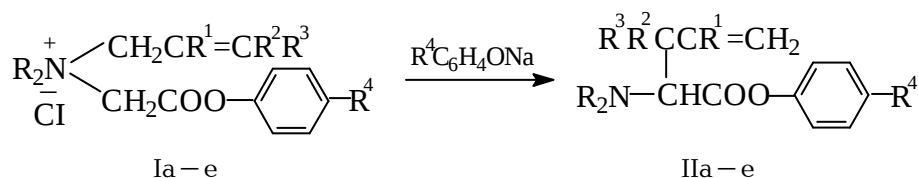
Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа солей I а-п

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	Cl ⁻		N	Cl ⁻
Ia	78	145 – 147	5,39	13,78	C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Cl	5,48	13,89
Iб	77	*	5,01	13,10	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	5,19	13,17
Iв	81	216 – 217	5,00	12,11	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,74	12,01
Iг	79	139 – 140	4,27	10,79	C ₁₈ H ₂₆ NO ₂ Cl	4,33	10,97
Id	80	118 – 120	5,26	13,28	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	5,19	13,17
Ie	76	171 – 172	5,01	12,56	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iж	75	135 – 137	4,68	11,95	C ₁₅ H ₁₈ NO ₃ Cl	4,74	12,01
Iз	85	107 – 108	5,12	13,10	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	5,19	13,17
Iи	74	103 – 105	4,86	12,45	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iк	75	98 – 100	4,90	12,49	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iл	90	*	5,00	12,59	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iм	82	97 – 99	4,67	11,86	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ Cl	4,71	11,93
Iн	76	86 – 87	4,66	11,87	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ Cl	4,71	11,93
Io	88	90 – 91	4,74	12,10	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,74	12,01
Iп	89	136 – 137	4,22	10,69	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ Cl ₂	4,40	10,91

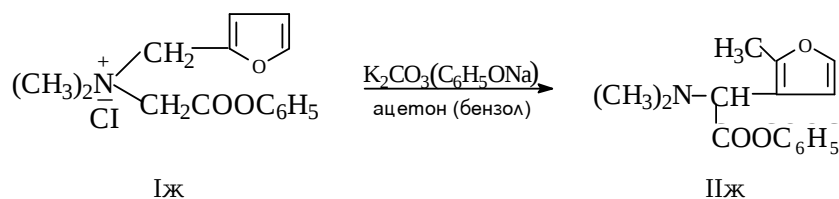
Примечание: * – гигроскопичные вещества.

Для осуществления перегруппировки аммониевых солей Ia-ж с арилоксикарбонилметильной группой в качестве основных агентов были использованы фенолят натрия или его *л*-метильное производное, а в качестве растворителей – бензол, ДМСО, ДМФА.



I, II а-а, R = CH₃, R¹=R²=R³=R⁴=H (а); R=R¹=CH₃, R²=R³=R⁴=H (а); R₂=(CH₂)₅, R¹=R²=R³=R⁴=H (а); R₂=(CH₂)₅, R¹=R⁴=H, R²=R³=CH₃ (а); R=R⁴=CH₃, R¹=R²=R³=H (а); R=R¹=R⁴=CH₃, R²=R³=H (а).

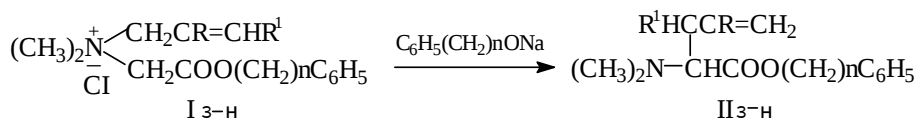
На примере солей Ia, ж показано, что перегруппировка имеет место и под действием карбоната калия в ацетоне. Следует отметить, что в случае аммонийной соли Iж, содержащей фурфурильную группу, имеет место исключительно перегруппировка Соммле [2].



Однако выходы продуктов перегруппировки указанных солей несколько ниже, чем в случае аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей алкилоксикарбонилметильную, ацетонильную или фенацильную группы [3].

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что природа основного агента и растворителя не оказывает существенного влияния на ход и выходы продуктов стивенсовской перегруппировки солей I а-ж.

Исследование поведения аммониевых солей Iз-н с бензил- или фенилэтил-оксикарбонилметильными группами под действием алкоголятов натрия бензилового и фенилэтилового спиртов в толуоле показало, что региохимия перегруппировки не меняется.



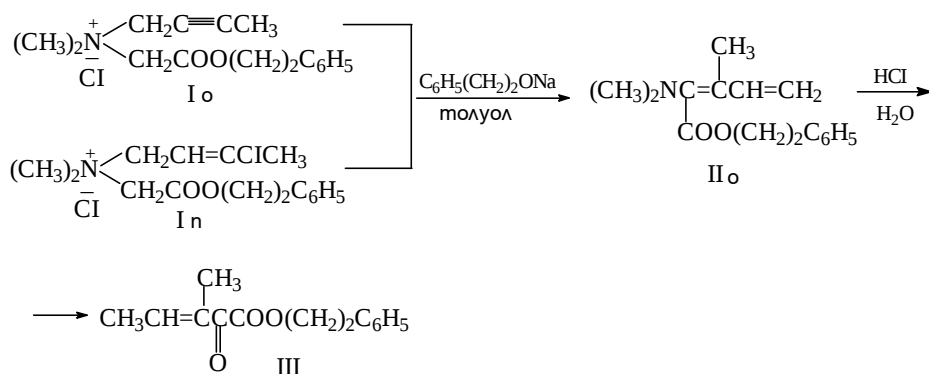
I, II з-н, R=R¹=H, n=1 (з); R=CH₃, R¹=H и n=1 (и); R=H и R¹=CH₃ и n=1 (к); R=R¹=H и n=2 (л); R=CH₃ и R¹=H и n=2 (м); R=H и R¹=CH₃ и n=2 (н).

Как и следовало ожидать, перегруппировка солей Io и Ip под действием 2-фенилэтилата натрия привела к образованию одного и того же соединения Po, являющегося продуктом 3,2-сигматропной перегруппировки [4]. Последний кислотным гидролизом переведен в соответствующий кетоэфир PII [5].

Таблица 2

**Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов перегруппировок
солей I а-п**

Исход- ная соль	Продукт пере- группи- ровки	Основной агент/растворитель	Вы- ход, %	Ткип. °С, (мм рт. ст)	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
						С	Н	N		С	Н	N
Ia	IIa	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ K ₂ CO ₃ /ацетон	45 46	108 – 109/3	1,5130	70,71	7,18	6,92	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	71,23	7,76	6,3
Iб	IIб	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆	54	115 – 117/2	1,5089	72,67	7,88	5,63	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,10	8,15	6,01
Iв	IIв	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ ONa/ДМФА	53 60	154 – 156/4	1,5276	73,61	8,53	5,89	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	74,13	8,11	5,41
Iг	IIг	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ ONa/ДМСО	40 36	147 – 150/1	1,5168	75,85	8,31	5,25	C ₁₈ H ₂₅ NO ₂	75,26	8,71	4,88
Iд	IIд	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/C ₆ H ₆ <i>п</i> - CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/ДМФА	57 55	107 – 109/1	1,5224	72,64	7,85	5,70	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,10	8,15	6,01
Iе	IIе	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/C ₆ H ₆ <i>п</i> - CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/ДМФА	47 44	123 – 125/3	1,5074	75,26	9,43	4,99	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
I ж	IIж	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ K ₂ CO ₃ /ацетон	49 44	142 – 144/1	1,4876	70,03	6,07	5,92	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃	69,50	6,56	5,41
Iз	IIз	C ₆ H ₅ CH ₂ ONa/толуол	54	113 – 114/2	1,5116	72,44	8,37	6,26	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,10	8,15	6,01
Iи	IIи	C ₆ H ₅ CH ₂ ONa/толуол	61	124 – 126/2	1,5170	72,43	8,19	5,85	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
Iк	IIк	C ₆ H ₅ CH ₂ ONa/толуол	46	137 – 139/4	1,5132	73,12	8,23	6,02	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
Iл	IIл	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ ONa/толуол	48	129 – 131/3	1,5140	72,41	8,14	5,89	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
Iм	IIм	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ ONa/толуол	58	131 – 133/2	1,5136	73,11	8,49	5,07	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	73,56	8,81	5,36
Iн	IIн	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ ONa/толуол	54	147 – 149/4	1,5001	73,27	8,56	5,11	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	73,56	8,81	5,36
Iо	IIо	C ₆ H ₅	48	150 – 151/3	1,4857	73,38	7,69	5,67	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	74,13	8,11	5,41
Iп		(CH ₂) ₂ ONa/толуол										



Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные аммониевые соли Ia-п в указанных условиях из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса вступают только в последнюю с образованием соответствующих аминозэфиров (табл. 2). Строение продуктов перегруппировки и их индивидуальность подтверждены на основании данных ИК(ЯМР ^1H спектров (табл. 3) и ГЖХ.

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений II а-о

Соединение	ИК спектр, $\nu \cdot \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц)
II а	920,990,1640,1825,3015,3080($\text{CH}=\text{C H}_2$); 690,770,1600,3035,3065 (C_6H_6); 1070,1145,1210,1250,1755 (COOAr)	2,23с (6H, NCH_3); 2,22-2,35м (2H, CH_2); 3,10т (1H, NCH , $J=8,0$); 4,81- 5,23м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,42- 6,10м (1H, $\text{CH}=-$); 7,0-7,30м (5H, C_6H_5)
II б	890,1805,1650,2975,3080($\text{CH}=\text{CH}_2$); 695,765,1600,3030,3065 (C_6H_6); 1075,1150,1210,1275,1755 (COOAr)	1,65д.д (3H, $\text{CH}_3\text{C}=-$, $J_1=8,0$, $J_2=1,2$); 2,21м (2H, CH_2); 2,22с (3H, NCH_3); 3,12т (1H, NCH , $J=8,0$); 4,68м (2H, $\text{CH}_2=$); 7,05-7,30м (5H, C_6H_5)
II в	920,990,1640,1825,3015,3085($\text{CH}=\text{C H}_2$); 690,770,1600,3030,3065 (C_6H_6); 1070,1150,1210,1255,1755 (COOAr)	1,22-1,71м (6H, $\beta, \gamma_{\text{CH}_2}$); 2,03-2,63м (6H, α_{CH_2} , $\text{CH}_2\text{CH}=-$); 2,82т (1H, NCH , $J=7,0$); 4,73-5,15м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,42-6,12м (1H, $\text{CH}=-$); 7,05-7,30м (5H, C_6H_5)
II г	920,985,1640,1825,3015,3085($\text{CH}=\text{C H}_2$); 690,770,1600,3030,3070 (C_6H_6); 1070,1150,1210,1255,1755 (COOAr)	0,93-0,98с (6H, $\text{CH}_3\text{C}=-$); 1,25-1,70м (6H, $\beta, \gamma_{\text{CH}_2}$); 2,05-2,65м (6H, (α_{CH_2} , $\text{CH}_2\text{CH}=-$); 2,83т (1H, NCH , $J=7,1$); 4,71-5,22м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,42-6,15м (1H, $\text{CH}=-$); 7,00-7,25м (5H, C_6H_5)
II д	915,990,1640,1825,3015,3085($\text{CH}=\text{C H}_2$); 750,1600,3030,3070 (C_6H_4); 1070,1150,1210,1250,1775,1755 (COOAr)	2,21с (6H, NCH_3); 2,22-2,24м (5H, Ar-CH_3 , CH_2); 2,83т (1H, NCH , $J=8,1$); 4,68-5,20м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,44-6,20м (1H, $\text{CH}=-$); 7,05-7,30м (5H, C_6H_5)

П е	890,1800,1650,2975,3080(CH = C H ₂); 695,770,1600,3030,3065 (C ₆ H ₆); 1075,1155,1210,1275,1755 (COOAr)	1,67д,д (3H, CH ₃ C=, J=8,0, J ₂ =1,2); 2,24с (3H, Ar-CH ₃); 2,21м (2H, CH ₂ =) 2,23с (3H, NCH ₃); 3,17т (1H, NCH, J=8,0); 4,66м (2H, CH ₂ =); 7,05-7,25м (5H, C ₆ H ₅)
П ж	1520,1590(фур.кольцо); 690,770,770,600,у025,у070(C ₆ H ₆); 1075,1155,1210,1275,1755 (COOAr)	2,21с (6H, NCH ₃); 2,24с (3H, CH ₃ C=); 3,85с (1H, NCH); 6,38д (1H, β _{CH=}); 7,23д (1H, α _{CH=} , J=2,0); 7,15-7,30м (5H, C ₆ H ₅)
П з	915,990,1640,1825,у015,у085(CH = CH ₂); 690,755,1600,у0у5,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1145,1245,17у5 (COOR)	2,04с (6H, NCH ₃); 2,15-2,40м (2H, CH ₂); 3,07т (1H, NCH, J=8,0); 4,27-4,29с (2H, CH ₂ O); 4,60-5,05м (2H, CH ₂ =); 5,44-5,93м (1H, CH=); 7,03м (5H, C ₆ H ₅)
П и	890,1650,1825,у080(CH = CH ₂); 690,750,1600,у0у5,у065(C ₆ H ₅); 1070,1150,1245,1270,17у5(COOR)	1,61с (3H, CH ₃ C=, J ₁ =8,0, J ₂ =1,2); 2,15с (6H, NCH ₃); 2,10-2,35м (2H, CH ₂); 3,30т (1H, NCH, J=8,0); 4,62с (2H, CH ₂ O); 4,95м (2H, CH ₂ =); 7,10м (5H, C ₆ H ₅)
П к	915,990,1640,1800,у015,у085(CH = CH ₂); 690,755,1600,у0у5,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1150,1245,1275,17у5 (COOR)	1,18-1,32д (3H, CH ₃ CH-, J=7,0); 2,32с (6H, NCH ₃); 2,55-2,74м (1H, CH ₃ CH); 2,98-3,07д (1H, NCH, J=10,5); 4,65с (2H, CH ₂ O); 4,92-5,20м (2H, CH ₂ =); 5,59-5,88м (1H, CH=); 7,32 (5H, C ₆ H ₅)
П л	920,985,1640,1825,у015,у085(CH = CH ₂); 690,755,1600,у0у5,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1145,1245,1275,17у5 (COOR)	2,03с (6H, NCH ₃); 2,10-2,40м (2H, CH ₂); 2,65т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=7,2); 3,48м (1H, NCH); 4,10т (2H, CH ₂ O); 4,60-5,10м (2H, CH ₂ =); 5,45-6,04м (1H, CH=); 7,0м (5H, C ₆ H ₅)
П м	890,1650,1825,у080(CH = CH ₂); 690,750,1600,у0у5,у065(C ₆ H ₅); 1070,1150,1245,1270,1740(COOR)	1,64с (3H, CH ₃ C=, J ₁ =8,0, J ₂ =1,2); 2,10с (6H, NCH ₃); 2,70т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=2); 3,50м (1H, NCH); 4,12т (2H, CH ₂ O); 4,62м (2H, CH ₂ =); 7,0м (5H, C ₆ H ₅)
П н	920,985,1645,1800,у015,у085(CH = CH ₂); 690,750,1600,у0у0,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1145,1245,1275,17у5(COOR)	1,17-1,30д (3H, CH ₃ CH-, J=7,1); 2,33с (6H, NCH ₃); 2,54-2,73м (1H, CH ₃ CH); 2,71т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=7,1); 2,98-3,08д (1H, NCH, J=10,4); 4,64м (2H, CH ₂ O); 4,92-5,19м (2H, CH ₂ =); 5,60-5,87м (1H, CH=); 7,30м (5H, C ₆ H ₅)
П о	920,970,16у0,у025,у090(CH = CH ₂); 690,7у0,770,1600,у0у5,у060 (C ₆ H ₅); 1070,1240, ,1725 (COOR)	1,64-1,71с (3H, CH ₃ C=); 2,36с (6H, NCH ₃); 2,65т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=7,2); 4,10т (2H, CH ₂ O); 4,82 -5,41м (2H, CH ₂ =); 6,67-7,41м s(1H, CH=); 7,0м (5H, C ₆ H ₅)

Ранее нами было выявлено(что четвертичные аммониевые соли(содержа-
щие алкен(алкин)-2-ильную группу, в зависимости от химического строения
проявляют бактерицидное действие в отношении грамположительных и грамот-
рицательных микроорганизмов (6,7(С целью определения антимикробной
активности выборочно изучены аммониевые соли с бензил- и фенилэтилокси-

карбонилметильной группами. В результате проведенных исследований согласно общепринятой методике (8) установлено, что водные растворы указанных солей проявляют бактерицидное действие в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт. 1257) и золотистого стафилококка (шт. 906) (табл. 4).

Наибольшей бактерицидной активностью обладает соединение (р) (3% водный раствор которого обеспечивает гибель изученных микроорганизмов в течение 5 мин).

Таблица 4

Антимикробная активность четвертичных аммониевых солей I к, н, р

Соединение	Концентрация (%)	Время гибели микроорганизмов, мин	
		кишечная палочка (шт.1257)	золотистый стафилококк (шт.906)
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl}^- \\ \text{Ik} \end{array}$	3 2	15 >30	20 >30
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COO(CH}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl}^- \\ \text{In} \end{array}$	3 2	10 30	10 30
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH=CHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl}^- \\ \text{Ip} \end{array}$	3 2	5 25	5 >30

Примечание: (не действует губительно на микроорганизмы в течение 30 мин).

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75". Спектры ЯМР ^1H растворов исследованных соединений в CCl_4 записаны на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" (60 МГц) и "Varian Mercury-300" (300 МГц), соответственно, относительно внутреннего стандарта ТМС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газаносителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание перегруппировки солей Ia-ж под действием фенолятов натрия. К раствору 0,02 моля фенола (п-метилфенола) в 15-20 мл абсолютного бензола (ДМСО, ДМФА) при нагревании постепенно прибавляли 0,02 моля натрия, после чего полученную суспензию соответствующего фенолята натрия охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0,015 моля испытуемой соли. Реакционную смесь периодически перемешивали при 60-70°C. После охлаж-

дения до комнатной температуры добавляли воду и диэтиловый эфир. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния и после удаления эфира перегонкой остатка выделяли соединения IIa-ж (табл. 2).

Перегруппировка солей Ia,ж под действием (ZCO_2 в ацетоне. Смесь 0,015 моля соли и трехкратного мольного количества карбоната калия в 10-15 мл абсолютного ацетона кипятили 15-16 ч. После удаления ацетона к остатку добавляли воду и диэтиловый эфир. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущей.

Общее описание перегруппировки солей Iz-п. К 0,02 моля испытуемой соли добавляли суспензию 0,03 моля бензилата (2-фенилэтилата) натрия, полученного при нагревании до 100°C в 15-20 мл абсолютного толуола, 0,05 моля соответствующего спирта и 0,03 моля металлического натрия. Реакционную смесь растирали и перемешивали до окончания экзотермической реакции, затем нагревали при $65-70^\circ\text{C}$ 20 мин. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущей. Перегонкой выделяли соединения II з-о (табл. 2).

Фенилэтиловый эфир 3-метил-2-оксопентен-3-овой кислоты III. К 3,7 г (0,015 моля) фенилэтилового эфира 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты в 15 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывали эквимольное количество 1,5 н раствора соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивали еще 0,5 ч при комнатной температуре. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущей. После удаления эфира остаток перегоняли. Получено 1,2 г (36%) соединения III, т. кип. $123-125^\circ\text{C}/5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4447. Найдено, %: C 72,12; H 6,55; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72,41; H 6,89. ИК спектр, ν , см^{-1} : 690, 730, 1600, 3035, 3065 (C_6H_5); 820, 1640, ($\text{CH}=\text{C}$); 1130, 1240, 1745 (COOR); 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,45м (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 1,57д (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, $J=7,2 \text{ Гц}$); 6,48к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$); 2,67т (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J=7,2 \text{ Гц}$); 4,15т (2H, CH_2O); 4,06т (2H, CH_2O , $J=7,2 \text{ Гц}$); 7,02м (5H, C_6H_5).

В,γ-22УФЕ3У0 ЕЧ АГНЛ-, АЕН2НЛ- ЧУУ

ՖԵՆԻԼԷԹԻԼՕԲՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱՆԱՆՅԱՆ, Շ. Ֆ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ

β,γ-2հագեցած խմբերի հետ մեկտեղ արիլ-, բենզիլ- կամ ֆենիլէթիլօբսի-կարբոնիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի ֆենոլատների կամ ակոնիտների ազդեցությամբ ենթարկվում են 3,2-սիզմատրոպ վերախմբավորման առաջացնելով α-դիալկիլամինա-5-պենտենաթթվի եթերներ: Համանման կերպով նույն պայմաններում ռեակցում է նաև դիմեթիլֆուրֆուրիլֆենիլօբսիկարբոնիլմեթիլամոնիումի քլորիդը, առաջացնելով բացառապես Սոմլեյի վերախմբավորման արգասիք՝ N,N-դիմեթիլ-β-(α-մեթիլֆուրիլ(գլիցինի ֆենիլ եթեր: Մինթեզված մի քանի աղերի հալմանըէային ակտիվության ուսումնասիրումը ցույց է տվել, որ նրանց 3% ջրային լուծույթները ցուցաբերում են մանրէասպան ազդեցություն ադիքային ցուպիկի (շտ. 1257) և ոսկեգույն ստաֆիլակոկի (շտ. 906) էտալոնային շտամների նկատմամբ:

STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING β,γ -UNSATURATED AND ARYL-, BENZYL- OR PHENYLETHYLOXYCARBONYLMETHYL GROUPS

S. A. HOVAKIMYAN, A.V. BABAKHANYAN,
Sh. F. HAKOBYAN and S. T. KOCHARYAN

Ammonium salts containing side by side with β,γ -unsaturated aryl-, benzyl- or phenylethyloxy carbonylmethyl groups under the action of sodium phenolates or alcoholates are subjected to 3,2-sigmatropic rearrangement to afford α -dialkylaminopent-5-enoic esters. Similarly reacts under the same conditions dimethylfurfurylphenyloxy carbonylmethyl ammonium chloride to afford exceptionally the Sommelet rearrangement product — N,N-dimethyl- β -(α -methylfuryl)glycin phenyl ether. Stevens rearrangement of ammonium salts containing phenylethyloxy carbonylmethyl, and as a migrating group butyn-2-yl or 3-chlorobuten-2-yl group leads the same product – 2-dimethylamino-3-methyl-2,4-pentadienoic phenylethyl ester, which when treated with a diluted hydrochloric acid results in 3-methyl-2-oxo-3-pentenoic phenylethyl ester. The research showed that the nature of the basic agent and the solvent does not essentially affect the procedure and yields of Stevens rearrangement products. Study of antimicrobial activity of some synthesized salts showed that their 3% aqueous solutions exhibit a bactericidal effect on standard strains *Escherichia coli* (str. 1257) and *Staphylococcus aureus* (str. 906) depending on their chemical structure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т.Л., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №12, с. 977.
- [2] Бабалян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М. // Арм. хим. ж., 1976, т.29, №5, с. 403.
- [3] Бабалян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. // Хим. ж. Армении, 2002, т.54, №3, с. 129.
- [4] Оганджян С.М., Кочарян С.Т., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №12, с. 909.
- [5] Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1976, т.29, №5, с. 409.
- [6] Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Бабалян Ж.Р., Кочарян С.Т. // Управление. Химия, хим. технологии и инж. экология, 2001, с. 33.
- [7] Бабаханян А.В., Овакимян С.А., Бабалян Ж.Р., Кочарян С.Т. // Биол. ж. Армении, 2002, т. 54, №3-4, с. 284.
- [8] Лярский П.П., Соколова Н.Ф. // Проблемы дезинфекции и стерилизации: Сб. науч. тр. ВНИИ дезинфекции и стерилизации. М., 1971, вып. 21, т.2, с. 186.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

УДК 547.415 +547.384+ 661.185.23

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНЫАН, С. Т. КОЧАРЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Центр исследования строения молекул, Ереван

Поступило 15 VI 2003

Изучена перегруппировка Стивенса четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с 2,5-диметилбензильной принимающие группы различного строения. Показано, что из конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле эти соли подвергаются исключительно перегруппировке Стивенса с образованием α -диметиламиноэфиров, -кетонов, -нитрилов. Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие двух метильных групп в ароматическом кольце полностью препятствует 3,2-перегруппировке.

Изучение антимикробной активности синтезированных солей показало, что их водные растворы обладают антибактериальным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

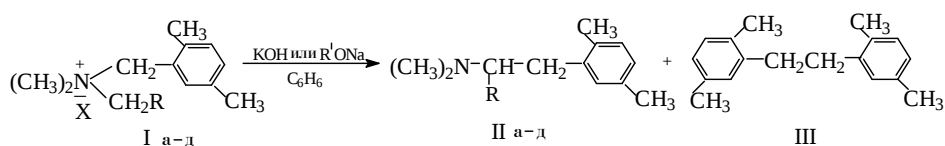
Табл. 4, библи. ссылок 10.

Электронные и стерические факторы заместителей молекул играют значительную роль во многих реакциях органических соединений. В этом отношении не составляют исключения внутримолекулярные перегруппировки аммониевых солей, в частности, перегруппировки Стивенса и Соммле, региохимия которых находится в определенной зависимости от структуры исходных субстратов, реагентов и внешних факторов [1-6].

Известно, что аммониевые соли, содержащие наряду с карбалкоксиметильной или цианометильной бензильную группу, под действием эфирной суспензии метилата натрия образуют смесь продуктов перегруппировок Соммле и Стивенса [1,4]. Было показано, что введение метильного заместителя в *о*- или *п*-

положение бензольного кольца в аммониевых солях способствует перегруппировке Стивенса [7].

Настоящее сообщение посвящено изучению аммониевых солей, содержащих 2,5-диметилбензильную группу, в условиях стивенсовской перегруппировки. Нам казалось, что введение второй метильной группы в бензольное кольцо как из-за электронных факторов, так и эффекта экранирования ароматического ядра подавит полностью протекание 3,2-перегруппировки. И, действительно, исследования показали, что соли Ia-д как под действием алкоголята натрия, так и порошкообразного едкого кали в бензоле образуют продукты исключительно 1,2-перегруппировки Стивенса Ia-д наряду с небольшими количествами 2,5,2',5'-тетраметилдипензила (III) (табл. 2). Последний, согласно литературным данным [8], по-видимому, образуется вследствие радикального процесса.



I a-d, R = COOCH₃, R' = CH₃, X = Br (а); R = COOC₂H₅, R' = C₂H₅, X = Br (б); R = COCH₃, X = Br (в); R = COC₆H₅, X = Br (г); R = COC₆H₄Cl-n, X = Cl (д).

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа солей I a-e

Соединение	Выход, %	Т пл. °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	Hlg'		N	Hlg'
Iа	75	116 – 117	4,43	25,32	C ₁₄ H ₂₂ NO ₂ Br	4,20	25,08
Iб	73	144 – 145	4,24	24,24	C ₁₅ H ₂₄ NO ₂ Br	4,05	24,12
Iв	92	69 – 70	4,67	26,67	C ₁₄ H ₂₂ NOBr	4,38	26,40
Iг	80	124 – 125	3,87	22,10	C ₁₉ H ₂₄ NOBr	3,61	21,95
Iд	78	164 – 165	3,98	10,09	C ₁₉ H ₂₃ NOCl ₂	3,64	10,00
Iе	87	137 – 138	11,65	14,88	C ₁₃ H ₁₉ N ₂ Cl	11,74	14,62

Ранее было установлено, что хлористая соль диметилбензилцианометиламина в аналогичных условиях образует продукты перегруппировок Соммле и Стивенса с процентным соотношением 85:15, соответственно (4). Исключительное образование продукта стивенсовской перегруппировки имело место при взаимодействии соли с цианометильной группой Ie с бензольной суспензией едкого кали. В результате образуется нитрил N,N-диметил-2-(2',5'-диметилфенил)-α-аланина (табл. 2).

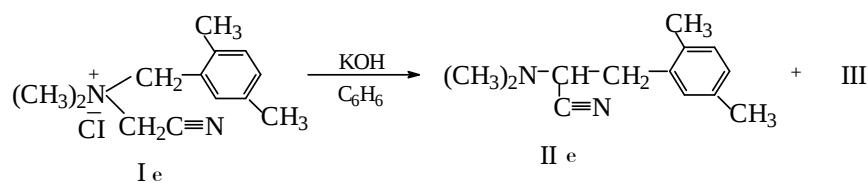
Таблица 2

**Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов 1,2-
перегруппировки Стивенса солей Ia-e**

Исход- ная соль	Продукт перег- руппи- ровки	Выход, %	Т кип., °C, (мм рт. ст.) [Т пл., °C]	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
Ia	IIa	62	115– 117/3	1,5160	71,63	8,79	5,80	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	71,49	8,94	5,96
Iб	IIб	59	122– 123/1	1,4596	72,09	9,88	5,38	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂	72,29	9,36	5,62
Iв	IIв	80	92– 93/1	1,5025	76,58	9,47	6,08	C ₁₄ H ₂₁ NO	76,71	9,59	6,39
Iг	IIг	72	165– 167/2 [76– 77]	—	81,47	8,31	4,50	C ₁₉ H ₂₃ NO	81,14	8,19	4,98
Iд	IIд	61	181– 183/2 [82– 83]	—	72,46	6,68	4,12	C ₁₉ H ₂₂ NOCl	72,27	6,97	4,44
Ie	IIe	57	110– 112/1	1,5253	77,45	8,68	13,65	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	77,23	8,91	13,86

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений II а-е и III

Соединение	ИК спектр, $\nu \cdot \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц)
II а	1060,1145,1250,1270,1745 (COOR); 705,745,775,1605,3035,3065 (аром. кольцо);	2,25с (3H, CH_3); 2,27с (3H, CH_3); 2,33с (6H, NCH_3); 2,79 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,5$ $J=5,3$); 2,92 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,5$ $J=9,6$); 3,27 _{дд} (1H, CH , $J=9,6$ $J=5,3$); 3,49с (3H, OCH_3); 6,80-6,84 _м (2H, C_6H_3); 6,94 _д (1H, C_6H_3 , $J=8,3$);
II б	1065,1150,1250,1275,1745 (COOR); 705,740,775,1610,3035,3065 (аром. кольцо);	1,14 _т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7,1$); 2,26с (3H, CH_3); 2,28с (3H, CH_3); 2,34с (6H, NCH_3); 2,79 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,5$ $J=5,3$); 2,93 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,5$ $J=9,6$); 3,28 _{дд} (1H, CH , $J=9,6$ $J=5,3$); 4,02 _к (2H, OCH_2 , $J=7,1$); 6,81(6,85 _м (2H, C_6H_3); 6,94 _д (1H, C_6H_3 , $J=8,3$);
II в	1715 (C=O); 705,740,775,1610,3035,3065 (аром. кольцо);	1,94с (3H, CH_3CO); 2,20с (3H, CH_3); 2,32с (3H, CH_3); 2,35с (6H, NCH_3); 2,84 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,4$ $J=3,5$); 3,10 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,4$ $J=9,9$); 3,75 _{дд} (1H, CH , $J=9,2$ $J=6,3$); 6,73 _{дд} (1H, C_6H_3 , $J=7,6$, $J=2,0$); 6,81 _д (1H, C_6H_3 , $J=2,0$); 6,88 _д (1H, C_6H_3 , $J=7,6$); 7,35 _м (2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$); 7,46 _м (1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$); 7,82 _м (2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$);
II г	1690 (C=O); 690,710,740,780,1605,3035,3065 (аром. кольцо);	2,19с (3H, CH_3); 2,33с (3H, CH_3); 2,38с (6H, NCH_3); 2,85 _{дд} (1H, CH_2 , $J_1=13,4$ $J_2=3,5$); 3,11 _{дд} (1H, CH_2 , $J_1=13,4$ $J_2=9,9$); 4,27 _{дд} (1H, CH , $J_1=9,9$ $J_2=3,5$); 6,75 _{дд} (1H, C_6H_3 , $J_1=7,7$, $J_2=1,6$); 6,83 _д (1H, C_6H_3 , $J=1,6$); 6,88 _д (1H, C_6H_3 , $J=7,7$); 7,36 _м (2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$); 7,47 _м (1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$); 7,83 _м (2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$);
II д	1685 (C=O); 690,710,720,740,830,1505,1590, 1605,3030,3060(аром. кольцо);	2,19с (3H, CH_3); 2,32с (3H, CH_3); 2,37с (6H, NCH_3); 2,84 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,4$ $J=3,4$); 3,10 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,4$ $J=9,9$); 4,23 _{дд} (1H, CH , $J=9,9$, $J=3,4$); 6,75 _{дд} (1H, C_6H_3 , $J=7,6$, $J=2,0$); 6,82 _д (1H, C_6H_3 , $J=2,0$); 6,89 _д (1H, C_6H_3 , $J=7,6$); 7,35 _д (2H, C_6H_4 , $J=8,6$); 7,84 _д (2H, C_6H_4 , $J=8,6$);
II е	2235 (C(N)); 705,745,780,1610,3035,3065 (аром. кольцо);	2,32с (3H, CH_3); 2,33с (3H, CH_3); 2,35с (6H, NCH_3); 2,91 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,5$ $J=6,3$); 2,95 _{дд} (1H, CH_2 , $J=13,5$ $J=9,2$); 3,72 _{дд} (1H, CH , $J=9,2$ $J=6,3$); 6,80(7,05 _м (3H, C_6H_3);
III	705,775,1605, 3035, 3065 (аром. кольцо);	2,25с (6H, CH_3); 2,27с (6H, CH_3); 2,73с (4H, CH_2); 6,81(6,95 _м (6H, C_6H_3);

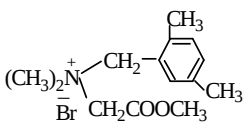
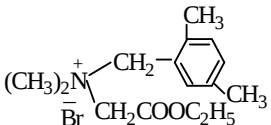
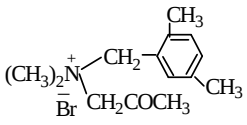
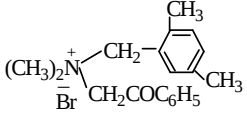


Строение полученных соединений и их индивидуальность подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H спектров (табл. 3) и анализа методом ГЖХ.

Изучение антимикробной активности синтезированных аммониевых солей (а-г согласно общепринятой методике (9) показало, что 3% водные растворы соединений (б-г проявляют бактерицидное действие в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт. 1257) и золотистого стафилококка (шт. 906). Данные табл. 4 свидетельствуют, что сравнительно высокой бактерицидной активностью обладает соединение (в, 3% водный раствор которого обеспечивает гибель изученных микроорганизмов в течение 15 мин.

Таблица 4

Антимикробная активность четвертичных аммониевых солей I а-г

Соединение	Концентрация (%)	Время гибели микроорганизмов, мин	
		Кишечная палочка (шт. 1257)	Золотистый стафилококк (шт. 906)
 I а	3	>30	>30
 I б	3	30	30
 I в	3	15	15
 I г	3	20	20

Примечание: > не действует губительно на микроорганизмы в течение 30 мин.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75". Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре "Varian Mercury 300" с резонансной частотой 300 МГц, в растворе $\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$ (1:3) при температуре 30°C. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газ-носителя (гелий) 60 мл/мин. Чистота полученных солей контролировалась методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе *n*-бутанол-этанол-водоуксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель – пары йода.

2,5-Диметилбензилхлорид получен по методике (10).

Синтез аммониевых солей I а-е. Смесь эквимольных количеств диметил-(2,5-диметилбензил)амин и соответствующего алкилирующего реагента в абсолютном эфире выдерживали при комнатной температуре. Образовавшуюся соль фильтровали, промывали абсолютным эфиром и высушивали. Выходы и константы аммониевых солей I а-е приведены в табл. 1.

Перегруппировка солей I а,б под действием алкоголята натрия. К 0,02 моля испытуемой соли в 15 мл абсолютного бензола добавляли соответствующий алкогольат – метилат или этилат натрия, полученный взаимодействием 0,04 моля натрия и 25 мл абсолютного метилового или этилового спирта. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали на водяной бане 15 мин, охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли воду и диэтиловый эфир. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Эфирный раствор обрабатывали разбавленной соляной кислотой, эфирный слой отделяли, высушивали над сульфатом магния и удаляли растворитель. Полученное кристаллическое вещество промывали абсолютным гексаном и высушивали. Выходы 2,5,2',5'-тетраметилдибензила (III), образовавшегося в результате перегруппировки солей Iа-е, составляют 4-6,5%, Т. пл. 107-108°C. Найдено, %: С 90,71; Н 9,09. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$. Вычислено, %: С 90,77; Н 9,24.

Солянокислый водный раствор подщелачивали K_2CO_3 , продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный слой отделяли, высушивали над сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняли (табл. 2).

Общее описание перегруппировки солей Iв-е под действием едкого кали. К 0,02 моля соли в 10 мл абсолютного бензола добавляли 0,04 моля порошкообразного едкого кали. Реакционную смесь перемешивали и растирали. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущему описанию (табл. 2).

2,5-ԴԻՄԵԹԻԼԲԵՆԶԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Ս. Տ. ԶՈՉԱՐՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,5-դիմեթիլբենզիլ խմբի հետ մեկտեղ տարբեր կառուցվածքի ընդունող խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը: Ցույց է տրվել, որ Ստիվենսի և Սոմլեյի մրցակից վերախմբավորումներից այդ աղերը ենթարկվում են բացառապես Ստիվենսի վերախմբավորման առաջացնելով α -դիմեթիլամինաէսթերներ, -կետոններ, -նիտրիլներ: Ստացված տվյալները վկայում են, որ արոմատիկ օղակում երկու մեթիլ խմբերի առկայությունը խոչընդոտում է 3,2-վերախմբավորմանը: Մինթեզված աղերի հակամանրէային ակտիվության ուսումնասիրումը ցույց է տվել, որ նրանց ջրային լուծույթները օժտված են մանրէասպան ազդեցությամբ գրամդրական և գրամբացասական մանրէների նկատմամբ:

STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,5-DIMETHYLBENZYL GROUP

S. A. HOVAKIMYAN, A.V. BABAKHANYAN, S. T. KOCHARIAN and H. A. PANOSYAN

Stevens rearrangement of quaternary ammonium salts containing along with 2,5-dimethylbenzyl group accepting groups of various structure has been studied. Out of two competitive rearrangements, namely Stevens and Sommelet, these salts are undergoing exceptionally a Stevens rearrangement with formation of dimethylaminoesters, -ketones and -nitriles. The obtained data prove that availability of two methyl groups in an aromatic ring prevents a 3,2-rearrangement. Study of antimicrobial activity of synthesized salts showed that their aqueous solutions exhibit a bactericidal effect to grampositive and gramnegative microorganisms.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М.* // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, №5, с. 403.
- [2] *Lepley A. R., Becker R. H.* // J. Org. Chem., 1965, v. 30, №11, p. 3888.
- [3] *Klein K. P., Van Eenam D. N., Hauser C. K.* // J. Org. Chem., 1967, v. 32, №4, p. 1155.
- [4] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 9, с. 1861.
- [5] *Разина Т.Л., Оганджян С.М., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №10, с. 644.
- [6] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 1, с. 56.
- [7] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // ЖОХ, 1990, т. 60, вып. 11, с. 2543.
- [8] *Schullkophf U., Ludwig U., Osterman G., Patsch M.* // Tetrahedron letters, 1969, p. 3415.
- [9] *Лярский П.П., Соколова Н.Ф.* // Проблемы дезинфекции и стерилизации. Сб. науч. тр. ВНИИ дезинфекции и стерилизации. М., 1971, вып. 21, т. 2, с. 186.
- [10] Органикум. М., Мир, 1979, т. 1, с. 431.

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
С УЧАСТИЕМ 4-АРИЛОКСИ-2-БУТЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ**

Լ. Գ. ՏԱԽԲԱԶՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Զ. Ր. ԲԱԲԱՅԱՆ և Տ. Դ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

НИИ эпидемиологии им. А.Б.Алексяна, Ереван

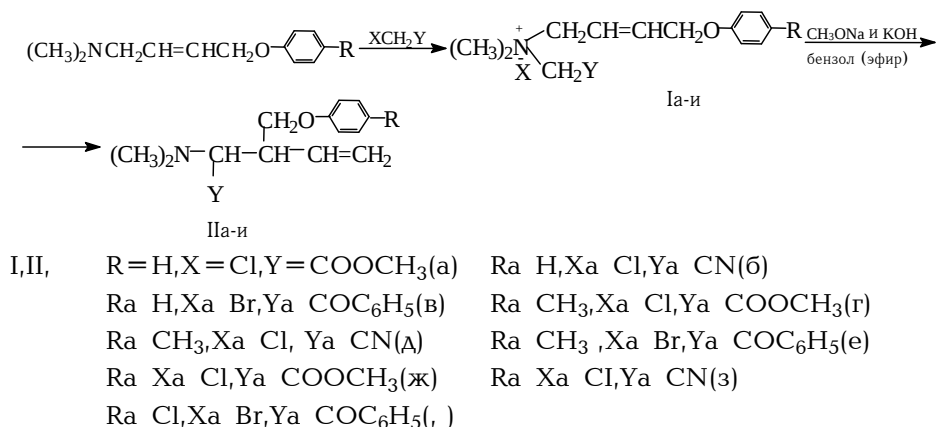
Поступило 29 V 2002

Аммониевые соли, содержащие наряду с алкоксикарбонилметильной, цианометильной или фенацильной 4-арилокси-2-бутенильную группу, под действием бензольной (эфирной) суспензии метилата натрия или порошка едкого кали из возможных конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса вступают в последнюю с образованием аминоэфиров, -нитрилов и -кетонов с незамещенной винильной группой. Показано, что природа растворителя и основного агента практически не оказывает никакого влияния на региохимию и выходы продуктов перегруппировки, в то время как структурные изменения в принимающей группе заметно влияют на легкость протекания перегруппировки. Установлено, что аммониевые соли с цианометильной группой проявляют бактерицидное действие в отношении эталонных штаммов кишечной палочки и золотистого стафилококка.

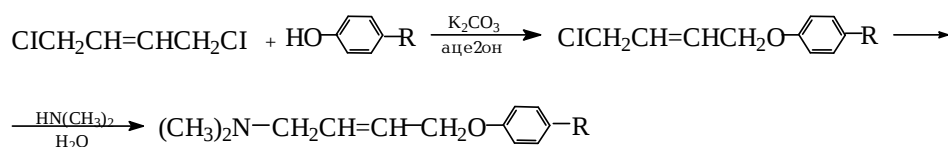
Табл. 2, библиогр. ссылок 8.

Ранее было установлено [1,2], что аммониевые соли, содержащие 4-фенокси-2-хлор-2-бутенильную или 4-фенокси-2,3-дихлор-2-бутенильную группу, проявляют бактерицидное действие в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Антимикробная активность была выявлена нами также у некоторых четвертичных аммониевых солей, полученных на основе третичных аминов, синтезированных перегруппировкой Стивенса [3,4]. В продолжение исследований с целью поиска новых биоактивных соединений среди аналогов вышеназванных аммониевых солей нами изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей Ia-и, содержащих наряду с 4-арилокси-2-бутенильной группой метоксикарбонилметильную,

цианометильную или фенацильную группы. Синтез этих солей проводился взаимодействием эквимольных количеств 1-диметиламино-4-арилокси-2-бутенов с соответствующими алкилирующими агентами.



1-Диметиламино-4-арилокси-2-бутены в свою очередь были получены из 1,4-дихлор-2-бутена [5,6] по схеме:



Исследования показали, что соли Ia-и под действием как бензольной (эфирной) суспензии метилата натрия, так и порошка гидроксида калия из теоретически возможных 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса вступают в последнюю с образованием аминоэфиров, -нитрилов и -кетонс с незамещенной винильной группой (табл. 1).

Как видно из табл. 1, на выходы продуктов перегруппировки аммониевых солей Ia-и как растворитель, так и природа основного агента не оказывают влияния. Наиболее высокие выходы продуктов перегруппировки наблюдаются в случае аммониевых солей с фенацильной группой (Iв,е,и), причем, по всей вероятности, реальные выходы выше указанных в табл. 1, поскольку при перегонке происходит частичное осмоление содержимого в реакционной колбе, и данные ИК и ЯМР¹H спектров полученных продуктов до и после перегонки практически не различаются. Наиболее низкие выходы продуктов 3,2-перегруппировки наблюдаются в случае солей с метоксикарбонилметильной группой, что, по-видимому, обусловлено легкостью отщепления этой группы под действием оснований [7]. Промежуточное положение среди изученных аммониевых солей с точки зрения легкости протекания перегруппировки Стивенса занимают аммониевые соли с цианометильной группой.

Таблица 1

Результаты перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-и

Исходная соль	Основной агент	Растворитель	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n ²⁰ _D	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
							С	Н	N		С	Н	N
Ia	CH ₃ ONa CH ₃ ONa	эфир бензол	IIa	38 39	121 – 123/1,5	1,5112	68,02	7,96	5,49	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	68,42	8,04	5,32
Iб	CH ₃ ONa KOH KOH	эфир эфир бензол	IIб	45 42 44	135 – 138/5	1,5162	72,63	7,35	12,41	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	73,01	7,88	12,16
Iв	CH ₃ ONa KOH	эфир эфир	IIв	77 72	176 – 178/1,5	1,5613	77,93	7,78	4,08	C ₂₀ H ₂₃ NO ₂	77,64	7,49	4,53
Iг	CH ₃ ONa	бензол	IIг	50	131 – 132/2,5	1,5098	68,87	7,91	4,65	C ₁₆ H ₂₃ NO ₃	69,29	8,36	5,05
Id	KOH	бензол	IIд	60	144 – 145/5	1,5152	73,27	7,81	11,29	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	73,74	8,25	11,47
Ie	KOH	бензол	IIe	67	185 – 188/3	1,5598	77,69	7,24	3,91	C ₂₁ H ₂₅ NO ₂	77,98	7,79	4,33
Iж	CH ₃ ONa	бензол	IIж	41	120 – 121/1	1,5192	60,03	6,27	4,43	C ₁₅ H ₂₀ NO ₃ Cl	60,50	6,77	4,70
Iз	KOH	бензол	IIз	47	123 – 124/2	1,5200	63,87	6,31	10,23	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ OCl	63,51	6,47	10,58
Iи	KOH	бензол	IIи	68	189 – 192/2	1,5676	69,36	5,96	3,81	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	69,86	6,45	4,07

Таблица 2

ИК спектры и спектры ЯМР¹H соединений Па-и

1	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ¹ H(CCl ₄), δ , м.д. (J, Гц)
Па	690,765,1600,1670,3040,3070, (C ₆ H ₅) , 925,990,1640,1830,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1180,1250,1735(ROAr,COO)	2,27 и 2,30с(6H,NCH ₃); 2,80-2,91м(1H,NCHCH); 3,34 д и 3,40д(1H, NCH, J=10,2); 3,60 и 3,62 с(3H,OCH ₃); 3,92 и 4,05м(2H,OCH ₂); 5,12-5,24 м(2H, CH ₂ =); 5,17-5,40 м(1H,CH=); 6,80-6,92 и 7,20-7,28 м(5H,C ₆ H ₅)
Пб	690,760,1600,1670,3035,3070, (C ₆ H ₅) , 920,990,1640,1825,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1250,(ROAr),2230(C≡N)	2,25 и 2,30с (6H,NCH ₃); 2,78- 2,90м(1H,NCHCH); 3,85 д и 3,88д (1H,NCH , J=10,7); 4,02-4,15м(2H,OCH ₂); 5,15 –5,57 м (2H, CH ₂ =); 5,96–6,28 м (1H, CH=); 6,70-7,32 м(5H,C ₆ H ₅)
Пв	690,765,1600,1667,3040,3070, (C ₆ H ₅) , 925,990,1640,1828,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1250(ROAr),1680(C=O)	2,29с(6H,NCH ₃); 3,10-3,28м(1H,NCHCH); 3,91- 4,20м(2H,OCH ₂); 4,69 д-4,73д (1H,NCH,J=10,6); 4,95-5,30м(2H,CH ₂ =); 5,74-5,87 и 5,95-6,14м (1H, CH=); 6,60-8,0 м(10H,C ₆ H ₅)
Пг	690,765,1600,1668,3040,3070, (C ₆ H ₄ –,C ₆ H ₅), 920,990,1638,1825,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1180,1250,1735(ROAr,COO)	2,18 с(3H,CH ₃ -C ₆ H ₄); 2,24 с(6H,NCH ₃); 2,73м(1H,NCHCH); 3,32 д и 3,41 д (1H,NCH,J=10,2); 3,61 и 3,63 с(3H,OCH ₃); 4,0 м(2H, OCH ₂); 4,80-5,60 м (2H,CH ₂ =); 5,61-6,20 м(1H,CH=); 6,70-7,15 м(4H,C ₆ H ₄ -CH ₃)
Пд	690,765,1600,1668,3035,3070, (C ₆ H ₄ –,C ₆ H ₅), 920,990,1638,1830,3018,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1250(ROAr),2230(C≡N)	2,04 с(3H,CH ₃ -C ₆ H ₄); 2,08 с(6H,NCH ₃); 2,75м(1H,NCHCH); 3,81д и 3,84 д (1H,NCH,J=9,4;4,6); 3,90 и 3,97м (2H, OCH ₂); 4,80-5,40м (2H,CH ₂ =); 5,42-6,21 м(1H,CH=); 6,40-7,05 м(4H,C ₆ H ₄ -CH ₃)
Пе	690,765,1600,1670,3040,3070, (C ₆ H ₄ –,C ₆ H ₅), 920,990,1638,1830,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1250(ROAr),1680(C=O)	2,26 с (6H,NCH ₃); 2,28 с(3H,CH ₃ -C ₆ H ₄); 3,90 и 4,14 м(2H,OCH ₂); 4,10 д и 4,15д (1H,NCH,J=10,6); 4,93-5,30 м (2H,CH ₂ =); 5,74- 5,88 и 5,97-6,15м (1H,CH=); 6,60-7,60 м(9H, C ₆ H ₄ -CH ₃ , C ₆ H ₅)
Пж	690,765,1600,1668,3040,3070, (C ₆ H ₄ –,C ₆ H ₅), 923,990,1638,1830,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1180,1250,1735(ROAr,COO)	2,27 и 2,30с(6H,NCH ₃); 2,83-3,0м(1H,NCHCH); 3,32 д и 3,37 д(1H, NCH , J=10,3); 3,66 и 3,70 с(3H,OCH ₃); 3,95 и 4,11м(2H, OCH ₂); 5,10м (2H, CH ₂ =); 5,80 м (1H,CH=); 6,80-6,98 и 7,14-7,38 м(4H,C ₆ H ₄ Cl)
Пз	690,765,1600,1670,3035,3070, (C ₆ H ₄ –,C ₆ H ₅), 925,990,1640,1830,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1248(ROAr),2230(C≡N)	2,28с(6H,NCH ₃); 2,82-2,95м(1H,NCHCH); 3,85 д и 3,89 д (1H, NCH,J=10,7); 4,0-4,22м(2H, OCH ₂); 5,13-5,55м(2H,CH ₂ =); 5,90-6,0 и 6,20-6,35 м (1H, CH=); 6,85д и 7,20 д(4H,C ₆ H ₄ Cl,J=16,3)
Пи	690,765,1600,1668,3035,3070, (C ₆ H ₄ –,C ₆ H ₅), 920,990,1640,1828,3015,3085(CH=CH ₂), 1035,1070,1250(ROAr),1677(C=O)	2,37с(6H,NCH ₃); 3,20м(1H,NCHCH); 3,90-4,20 м(2H, OCH ₂); 4,70 д и 4,75 д (1H, NCH,J=10,6); 4,95-5,32 м(2H,CH ₂ =); 5,76- 5,85 и 6,02-6,18м (1H, CH=); 6,60д.6,96д.7,10д. и 7,20д.(4H,C ₆ H ₄ Cl,J=16,2);7,40-7,98 м(5H,C ₆ H ₅)

Из табл. 1 также явствует, что заметное благоприятное влияние на выходы продуктов перегруппировки Стивенса в солях с метоксикарбонил- и цианометильной группами оказывает *п*-метильный заместитель в бензольном кольце 4-арилокси-2-бутенильной группы по сравнению с H и Cl заместителями.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектров (табл. 2), а чистота проверена методом ГЖХ.

С целью изучения антимикробной активности в зависимости от химического строения соединения Ia и Iz, содержащие наряду с 4-арилокси-2-бутенильной цианометильную группу, были испытаны на бактерицидность в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906) согласно методике [8]. Исследования показали, что 0,1% водные растворы указанных соединений проявляют бактерицидное действие. Следует отметить, что соединение Iz, содержащее атом хлора в пароположении бензольного кольца, обеспечивает гибель кишечной палочки и золотистого стафилококка в течение 5 мин и превосходит по активности свой аналог (соединение Ib), который губительно действует на указанные штаммы в течение 15 и 10 мин, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах "UR-20" и "Specord JR-75", спектры ЯМР ^1H получены на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в CCl_4 или $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{SO}$, внутренний стандарт – ГМДС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, колонка 2000x3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), температура 100-220°C (16°C/мин), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание синтеза аммониевых солей Ia-и. Смесь 0,01 моля 1-диметиламино-4-арилокси-2-бутена и 0,01 моля соответствующего алкилирующего агента выдерживали при комнатной температуре до образования соли. Полученные соли промывали абсолютным эфиром и высушивали в эксикаторе над CaCl_2 . Выходы и константы соединений Ia-и составляют 74-86%, элементный анализ соответствует расчетному.

Общее описание перегруппировки солей Ia-и. К 0,015 моля соли Ia-и в 15-20 мл абсолютного бензола(эфира) добавляли 0,03 моля порошкообразного едкого кали (метилата натрия). Реакционную смесь периодически перемешивали и растирали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили ~15 мин (в случае эфира – 30 мин), затем добавляли воду. Бензольный (эфирный) слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные вытяжки сушили сульфатом магния и перегоняли (табл. 1).

4-ԱՐԻԼՕՔՍԻ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Լ. Հ. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Ժ. Ռ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ս. Տ. ԶՈՉԱՐՅԱՆ

Տարբեր ընդունող խմբերի հետ մեկտեղ 4-արիլօքսի-2-բուտենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի բենզոլային (եթերային) սուսպենզիայի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման՝ առաջացնելով ամինոէթերներ, -նիտրիլներ, -կետոններ: Ցույց է տրվել, որ ինչպես լուծիչի, այնպես էլ հիմնային ազենտի բնույթը գործնականորեն ոչ մի ազդեցություն չեն թողնում վերախմբավորման ռեզիդուիմիայի և արգասիքների ելքերի վրա, այն դեպքում, երբ ընդունող խմբում կառուցվածքային փոփոխությունները նկատելիորեն ազդում են վերախմբավորման ընթացքի վրա: Հաստատվել է, որ ցիանոմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը ցուցաբերում են մանրէասպան ազդեցություն՝ աղիքային ցուպիկի և ոսկեգույն ստաֆիլակոկի էտալոնային շտամերի նկատմամբ:

STEVENS REGROUPING OF AMMONIUM SALTS WITH PARTICIPATION OF 4-ARYLOXY-2-BUTENYL GROUP REARRANGEMENT

L. H. SHAHBAZYAN, A. V. BABAKHANYAN, J. R. BABAYAN and S. T. KOCHARIAN

Ammonium salts, containing side by side with alkoxycarbonylmethyl, cyanomethyl- and phenacyl groups the 4-aryloxy-2-butenyl group under the action benzene (ether) suspension of sodium methylate or powder of potassium hydroxide undergo a 3,2-Stevens rearrangement in formation of aminoethers, nitriles and ketons with unsubstituted vinyl group. It is established that the nature of solvent and basic agent doesn't affect on regiochemistry and yields of rearrangement products, at the same time the latest essentially depend on structure of receiving groups. It is found that ammonium salts, containing 4-aryloxy-2-butenyl and cyanomethyl groups, display bactericidal action toward standard strains of *Escherichia coli* (strain 1275) and *Staphylococcus aureus* (strain 906).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаханян А.В., Арутюнян Р.С., Бабалян Ж.Р. // Арм. хим. ж., 1994, т. 47, №1-3, с. 60.
- [2] Бабаханян А.В., Арутюнян Р.С., Бабалян Ж.Р. // Хим. ж. Армении, 1995, т. 48, №1-3, с. 129.
- [3] Бабаханян А.В., Шахбазян Л.Г., Григорян Дж.В., Казарян А.Э., Бабалян Ж.Р., Кочарян С.Т. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 64.
- [4] Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Бабалян Ж.Р., Овсепян В.С., Кочарян С.Т. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 73.
- [5] Thyagarajan B.S., Balasubramanian K.K., Bhima Rao R. // Tetrahedron, 1967, №23, p. 3533.
- [6] Миракян С.М., Гегелян Ж.Г., Галечян А.А., Мартиросян Г.Т. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №1, с. 24.
- [7] Карапетян В.Е., Кочарян С.Т., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №15, с. 319.
- [8] Инструкция по определению бактерицидных свойств новых дезинфицирующих средств. №739-68.

АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 2-(4-МЕТИЛ-6-АРИЛОКСИПИРИМИДИНИЛ-2-ОКСИ) АЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

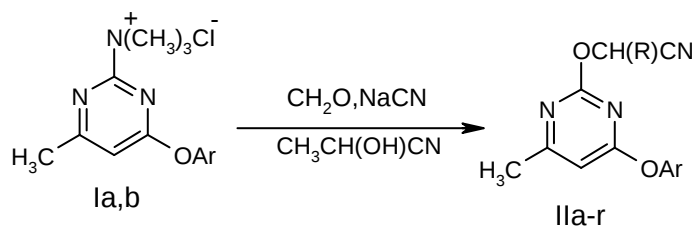
Поступило 15 III 2002

Действием смеси формальдегида и цианистого натрия, а также нитрила молочной кислоты на хлориды триметил[4-метил-6-арилоксипиримидинил-2]аммония получены нитрилы 2-(4-метил-6-арилоксипиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот, превращенные с помощью реакции Пиннера в соответствующие алкиловые эфиры.

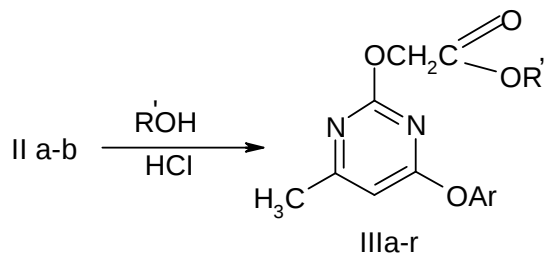
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Известно, что гербициды на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), в частности, ее соли и эфиры, действуют на двудольные сорняки, не нарушая при этом нормальный рост и развитие злаков [1-4]. Между тем, гетерилоксипропионовые кислоты проявляют избирательное действие по сравнению с препаратами типа 2,4-Д, поэтому некоторые из них – фузилад – бутиловый эфир 2-[4-(5-трифторметилпиридил-2-окси)фенокси]-пропионовой кислоты, футоре – этиловый эфир 2-[4-(6-хлорбензоксазолил-2-окси)фенокси]-пропионовой кислоты и многие другие успешно применяют для борьбы со злаковыми сорняками в посевах двудольных культур (соя, сахарная свекла, подсолнечник) [5].

Настоящая работа посвящена синтезу производных арилоксипиримидинилоксиалканкарбоновых кислот, которые в отличие от перечисленных препаратов имеют обратное расположение циклических систем. С этой целью хлориды триметил [4-метил-6-арилоксипиримидинил-2] аммония [6] I а,б введены во взаимодействие с цианметилирующей смесью или нитрилом молочной кислоты и получены нитрилы 2-(4-метил-6-арилоксипиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот II а-г.



I и II а. Ar= C₆H₅ б. Ar=2,4-Cl₂C₆H₃ II а, б. R=H II в,г. R=CH₃



Значения R' и Ar приведены в таблице.

Было установлено, что в условиях реакции Пиннера из соединений II а, б получают соответствующие алкиловые эфиры III а-г, строение которых установлено ИК и ЯМР ¹H спектрами.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H на спектрометре “Mercury-300” в ДМСО- d₆. ТСХ проводилась на пластинках “Силуфол УФ-254” в системе ацетон- гексан (1:2), проявление 2% AgNO₃ +2% БФС+ 4% лимонной кислоты.

Хлориды триметил (4-метил-6-арилоксиимидинил-2) аммония I а,б получают по ранее описанному способу [6]. Выход Ia 84 %, т. пл. 158-160 (С (разл.) Ib 88 %, т. пл. 138-140(С (разл.).

Нитрилы (4-метил-6-арилоксиимидинил-2-окси) уксусной кислоты II а,б [7]. К цианметилирующей смеси, полученной из 0,54 г (0,011 моля) NaCN и 1 мл (0,012 моля) 36% формалина при 0(С, порциями добавляют 0,01 моля Ia или Ib. Смесь перемешивают 30 мин при 0°(С, затем 1 ч при 15-20 °С, далее приливают 15 мл ледяной воды и фильтруют соединения II а,б. Получают II а с выходом 87%, т. пл. 50-52(С (из эфира), R_f 0,38. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2240 (CN), 1600,1570 (C=N, C=C), 1210,1180 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,2 с (3H, CH₃); 4,45с (2H, OCH₂); 6,2с (1H, 5-H); 7,05-7,45 м (5H, Ph). Найдено, %: С 64,27; Н 4,80; N 17,61; C₁₃H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 64,73; Н 4,56; N 17,43. Ib с выходом 89 %, т. пл. 64-66(С (эфир), R_f 0,34. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2240 (CN), 1600,1560 (C=N, C=C), 1205,1150 (C-O-C).Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,25 с (3H, CH₃); 4,45с

Таблица

Соединения III а-г

Соединение	R'	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. (ДМСО)	R _f
						Cl	N		
IIIa	CH ₃	C ₆ H ₅	78	46-48	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	–	<u>10,35</u> 10,20	2,4c (3H, CH ₃); 3,63c (3H, OCH ₃); 4,7c (2H, CH ₂); 6,43c (1H, 5-H); 7,05- 7,47м (5H, Ph)	0,3 7
IIIб	CH ₃	2,4- Cl ₂ C ₆ H ₃	61	110- 112	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	<u>20,32</u> 20,70	<u>8,65</u> 8,20	2,4c (3H, CH ₃); 3,65c (3H, OCH ₃); 4,65c (2H, CH ₂); 6,40c (1H, 5-H); 7,05- 7,60м (3H, C ₆ H ₃)	0,4 0
IIIв	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	71	70-72	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄	–	<u>10,10</u> 9,70	1,13т (3H, <u>CH₃</u> CH ₂ , I=6,2 Гц); 2,38c (3H, CH ₃); 4,06 кв (2H, CH ₃ <u>CH₂</u> , I=6,2 Гц); 4,63c (2H, CH ₂); 6,43c (1H, 5-H); 7,03- 7,43м (5H, Ph)	0,3 9
IIIг	C ₂ H ₅	2,4- Cl ₂ C ₆ H ₃	65	116- 118	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	<u>20,41</u> 19,90	<u>7,52</u> 7,80	1,10т (3H, <u>CH₃</u> CH ₂ , I=6,3 Гц); 2,40c (3H, CH ₃); 4,10 кв (2H, CH ₃ <u>CH₂</u> , I=6,3 Гц); 4,63c (2H, CH ₂); 6,40c (1H, 5-H); 7,05- 7,63м (3H, C ₆ H ₃)	0,4 2

(2Н, ОСН₂); 6,1с (ІН, 5-Н); 7,4-7,7 м (ЗН, Аг). Найдено, %: СІ 23,23; N 13,72. С₁₃Н₉СІ₂Н₃О₂. Вычислено, %: СІ 22,90; N 13,55.

Нитрилы 2-(4-метил-6-арилоксиимидинил-2-окси) пропионовой кислоты II в,г. К 0,01 моля соединения Іа или Іб в 2,8 мл (0,04 моля) нитрила молочной кислоты ($\rho=0,992 \text{ г/см}^3$) при 0(С порциями добавляют раствор 0,44 г (0,011 моля) NaOH в 2 мл воды. Смесь перемешивают 1 ч при 0(С, затем 30 мин при 20-25(С. К реакционной массе добавляют 15 мл ледяной воды и фильтруют осадок соединений II в,г. Получают IIв с выходом 78%, т. пл. 60–62 °С (петр. эфир), R_f 0,42. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,68 д (ЗН, СН–СН₃, I=6,5 Гц); 2,45с (ЗН, СН₃); 5,43к (ІН, СН–СН₃, I=6,5 Гц); 6,53с (ІН, 5–Н); 7,10–7,45м (5Н, Ph).. Найдено, %: С 65,44; Н 5,43; N 16,74; С₁₄Н₁₃Н₃О₂. Вычислено, %: С 65,88; Н 5,10; N 16,47. II г с выходом 86%, т. пл. 118–120 °С (петр. эфир), R_f 0,45. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1,65 д (ЗН, СН–СН₃, I=6,5 Гц); 2,42с (ЗН, СН₃); 5,50к (ІН, СН–СН₃, I=6,5 Гц); 6,5с (ІН, 5–Н); 7,3–7,6м (ЗН, Аг). Найдено, %: СІ 21,71; N 13,24; Вычислено, %: СІ 21,91; N 12,96.

Алкиловые эфиры (4-метил-6-арилоксиимидинил-2-окси) уксусной кислоты III а-г. Через раствор 0,01 моля нитрила II а,б и 0,013 моля соответствующего абсолютного спирта в 15 мл абс. эфира при охлаждении смесью льда с солью пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Реакционную смесь выдерживают сутки в холодильнике, затем разбавляют 15 мл абс. эфира и фильтруют гидрохлорид иминоалкилового эфира, который хранят в эксикаторе над Н₂SO₄. Далее растворяют в 5 мл воды, нейтрализуют NaHCO₃ до рН 7 и фильтруют соединения III а-г. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице.

2-(4-ՄԵԹԻԼ-6-ԱՐԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻԼ-2-ՕՔՍԻ)- ԱԼԿԱՆԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԸ

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

(4-Մեթիլ-6-արիլօքսիպիրիմիդինիլ-2-(տրիմեթիլամոնիումի քլորիդները ենթարկվել են ցիանմեթիլոդ խառնուրդի (նատրիումի ցիանիդ և ֆորմալդեհիդ) և կաթնաթթվի նիտրիլի ազդեցությանը և արդյունքում ստացվել են 2-(4-մեթիլ-6-արիլօքսի-պիրիմիդինիլ-2-օքսի)-ալկանկարբոնաթթուների նիտրիլները: Վերջիններից Պինների ռեակցիայի պայմաններում ստացվել են համապատասխան ալկիլային եթերները:

THE ALKYLESTERS OF 2-(4-METHYL-6-ARYLOXYPYRIMIDINYL-2-OXY)- ALKANCARBONIC ACIDS

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

The chlorides of (4-methyl-6-aryloxy-pyrimidinyl-2)trimethylammonia have been undergone to the influence of cyanomethylated mixture (sodium cyanide and formaldehyde) and nitrile of lactic acid. In the result it have been obtained nitriles of 2-(4-methyl-6-aryloxy-pyrimidinyl-2-oxy)- alkancarbonic acids. From the latests by the Pinner's reaction it have been obtained corresponding alkylesters.

ЛИТЕРАТУРА

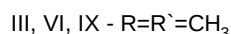
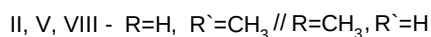
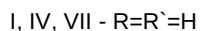
- [1] Мельников Н.Н., Баскаков Ю. А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Химия, 1962, с. 311, 325.
- [2] Thompson H., Swanson C., Norman A. // The Bot. Gaz., 1946, v. 107, p. 476.
- [3] Довлатян В.В. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1963, 14, с. 471.
- [4] Березовский М.Я. // Доклады ТСХА, 1960, 52., с. 233.
- [5] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1984, т. 29, №1, с. 22.
- [6] Довлатян В.В., Элиазян К.А., Пивазян В.А. // ХГС, 2001, №3, с. 349.
- [7] Довлатян В.В., Элиазян К.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №4, с. 354.

О. С. АТТАРЯН, С. С. МАРТИРОСЯН, Г. В. АСРАТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VII 2003

Нами установлено, что при нагревании до 100°C раствора 1-(β-бромэтил)пиразолов I-II в разбавленной соляной кислоте (15-18%) имеет место нуклеофильное замещение атома брома хлором в β-бромэтильной группировке:



Интересно отметить, что при добавлении к реакционной смеси диметилформамида процесс ускоряется и замедляется при добавлении этилового спирта. Строение соединений IV-VI установлено встречным синтезом [1], путем алкилирования пиразолов VII-IX дихлорэтаном, а также данными ЯМР ^1H спектроскопии и элементного анализа; чистота указанных соединений проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля соответствующего 1-(β-бромэтил)пиразола (I-III) и 50 мл 15-18% водного раствора соляной кислоты кипятили 3 ч. После охлаждения реакционную смесь нейтрализовали водным раствором гидроксида натрия, экстрагировали хлороформом и высушивали над $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток разогнали под вакуумом.

Получено:

1-(β-Хлорэтил)пиразол (IV). Выход 90(, т. кип. 43-48°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5021, d_4^{20} 1,1940 [2]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (кольцо). ЯМР 1H спектр (ДМСО), (, м. д., J (Гц): 3,81 т (2H, $J=6,0$, NCH_2), 4,42 т (2H, $J=6,0$, CH_2Cl), 6,26 т (1H, $J=2,2$, 4-H), 7,50д (1H, $J=2,4$, 3-H), 7,58 д (1H, $J=2,0$, 5-H). Найдено, (: С 45,96; Н 5,39; N 21,52; Cl 27,15. $C_5H_7ClN_2$. Вычислено, (: С 45,98; Н 5,36; N 21,46; Cl 27,20.

1-(β-Хлорэтил)-3(5)-пиразол (V). Выход 94(, т. кип. 55-60°С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5030, d_4^{20} 1,1336 [2]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1544 (кольцо). ЯМР 1H спектр (ДМСО) δ , м.д., J (Гц): 2,16с (3H, 3- CH_3), 2,18с (3H, 5- CH_3), 3,70 м (2H, NCH_2), 4,38м (2H, CH_2Cl), 5,85д (1H, $J=2,0$, 5-H), 7,22 д (1H, $J=2,0$, 3-H), 7,42 д (1H, $J=2,3$, 5-H). CO), Найдено, (: С 49,79; Н 6,35; N 19,44; Cl 24,52. $C_6H_9ClN_2$. Вычислено, (: С 49,83; Н 6,23; N 19,38; Cl 24,57.

1-(β-Хлорэтил)-3(5)-диметилпиразол (VI). Выход 95(, т. кип. 60-65°С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5010, d_4^{20} 1,1057 [2]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1560 (кольцо). ЯМР 1H спектр (ДМСО), (, м. д., J (Гц): 2,11 с (3H, 3- CH_3), 2,23 с (3H, 5- CH_3), 3,93 т (2H, $J=6,0$, NCH_2), 4,10т (2H, $J=6,0$, CH_2Cl), 5,67с (1H, 4-H). Найдено, (: С 52,87; Н 7,03; N 17,74; Cl 22,36. $C_7H_{11}ClN_2$. Вычислено, (: С 52,99; Н 6,94; N 17,67; Cl 22,40.

ԲՐՈՄԻ ԱՏՈՄԻ ՆՈՒՎԷՐՏԻՆԸ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄԸ ՔԼՈՐԻՆՎ 1-(β-ԲՐՈՄԷԹԻԼ)ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐՈՒՄ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ նոսր աղաթթվի լուծույթում 1-(β-բրոմէթիլ)պիրազոլների տաքացման ժամանակ β-բրոմէթիլ խմբում տեղի է ունենում բրոմի ատոմի նուկլեոֆիլ տեղակալում քլորով:

NUCLEOPHILIC MOVING OF BROM ATOM TO CHLOR IN 1-(β-BROMETHYL)PYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, S. S. MARTIROSYAN, G. V. HASRATYAN and S. G. MATSOYAN

It is showed, an nucleophilic moving of brom atom to chlor in the β-bromethyl group when 1-(β-bromethyl)pyrazoles were heating in diluted hydrochloric acid solution.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // ЖПХ, 1986, №6, с. 1296.
- [2] Дарбинян Э.Г., Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Мацоян С.Г. А. с. СССР, №1135743 (1984) // Б.И. №3, 1985.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

УДК 547.816:818.1

СИНТЕЗ 2,4-ДИТИОТЕТРАГИДРОПИРИДО [4',3':4,5] ТИЕНО
[2,3-d] ПИРИМИДИНА

А. Ш. ОГАНИСЯН и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 19 III 2002

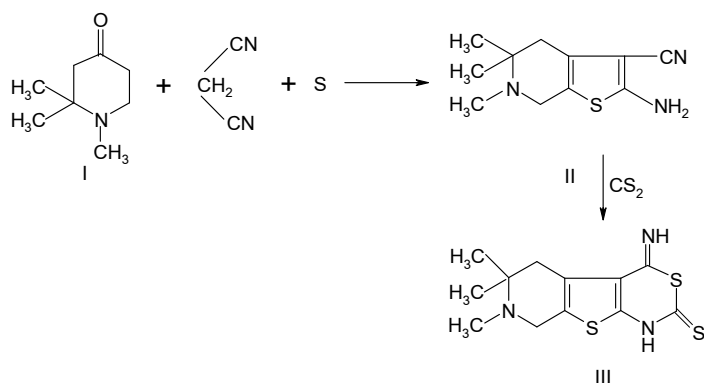
Разработан метод синтеза 2-амино-3-цианотетрагидротиено [2,3-с] пиридина. На основе последнего получен 2,2- дитиотиено [2,3-d] пиримидин, конденсированный с тетрагидропиридиновым кольцом.

Библ. ссылок 1.

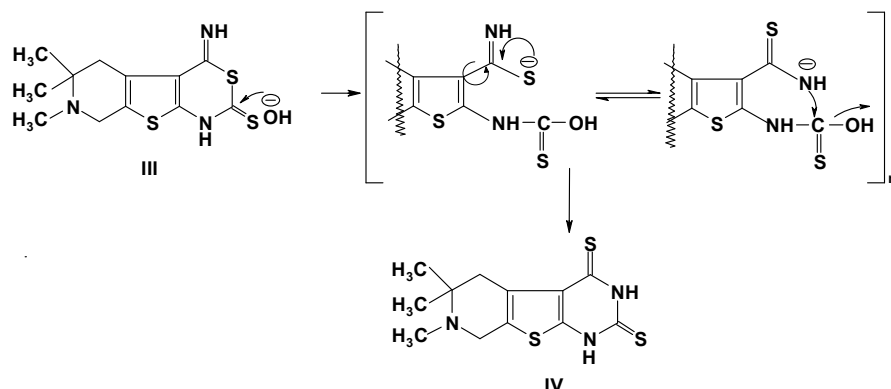
Конденсированные тиено [2,3-с]пиридины являются доступными исходными веществами для синтеза конденсированных тиенопиримидинов, обладающих широким спектром биологических свойств.

В связи с этим нами разработан препаративный метод синтеза 2-амино-3-циантетрагидротиено[2,3-с] пиридина. Метод синтеза 2-амино-5,5,6-триметил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидро-7Н-тиено [2,3-с]пиридина II основан на реакции гетероциклизации 1,2,2-триметилпиперидона-4 I [1] с динитрилом малоновой кислоты и порошкообразной серы.

Взаимодействием соединения с сероуглеродом в кипящем пиридине получен 4-имино-6,6,7-триметил-2-тио-5,6,7,8-тетрагидропиридо [4',3':4,5] тиено [3,2-е]-1,3-тиазин III.



Установлено, что при кипячении последнего в водном растворе едкой щелочи протекает перегруппировка Димрота, приводящая 6,6,7-триметил-2,4-дитио-5,6,7,8-тетрагидропири-до[4',3':4,5] тиено [2,3-d] пиримидину (IV).



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» (в вазелиновом масле), спектры ЯМР 'H – на спектрометрах «Varian-T-60» и «Bruner AM-300», масс-спектр – на приборе «MX-1320» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254»; проявитель – пары йода.

2-Амино-5,5,6-триметил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидропиридо[2,3-с] пиримидин(II). Смесь 14,1 г (0,1 моля) 1,2,2-триметилпиперидона-4 (I) [1], 6,6 г (0,1 моля) динитрила малоновой кислоты, 3,2 г (0,1 моля) порошкообразной серы, 60 мл этанола при перемешивании нагревают до 50°C до полного растворения серы. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Выход II 17,7 г (80 %), т. пл. 226-227° С (этанол), R_f 0,55 (этанол-хлороформ, 3:1). УК спектр, ν, см⁻¹: 2220 (C≡N); 3320, 3340 (NH₂). Спектр ЯМР 'H (пиримидин-d₅), δ, м. д. : 5,0 с (2H, NH₂); 3,41 с (2H, 7-CH₂); 2,43 с (2H, 4-CH₂); 2,20 с (3H, N-CH₃); 1,05 с (6H, 5-(CH₃)₂). Найдено, %: С 60,1; Н 7,0; N 19,1; S 14,9. С₁₁ H₁₅ N₃ S. Вычислено, %: С 59,9; Н 6,8; N 19; S 14,9. Гидрохлорид II: т. пл. 282-284° С. Найдено, %: N 16,5; S 12,2; Cl 13,6. С₁₁ H₁₆ N₃ S Cl. Вычислено, %: N 16,3; S 12,4; Cl 13,8.

4-Имино-6,6,7-триметил-2-тио-5,6,7,8-тетрагидропиридо [4',3':4,5] тиено[3,2-с]-1,3-тиазин (III). Смесь 2,2 г (0,01 моля) II и 7,6 г (0,1 моля) сероуглерода в 15 мл абсолютного пиридина кипятят 10 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом. Выход III 2,6 г (89,0 %), т. пл. 255-257°C (пиридин), R_f 0,56 (уксусная кислота-метанол, 1:2). УК спектр, ν , cm^{-1} : 1430 (C(S); 1630 (C=N), 3160 (NH). Масс-спектр, m/z (%): 297 (M^+) (100), 282 (80), 280 (25), 254 (24), 240 (80), 226 (90), 225 (40), 168 (30). Найдено, %: C 48,6; H 5,4; N 14,0; S 32,1. $C_{12}H_{15}N_3S_3$. Вычислено, %: C 48,5; H 5,1; N 14,1; S 32,3.

6,6,7-Триметил-2,4-дитио-5,6,7,8-тетрагидропиридо[4',3':4,5]тиено [2,3-d]пиримидин (IV). Смесь 3,03 г (0,01 моля) III и 1,68 г (0,01 моля) гидроксида калия в 50 мл воды при перемешивании кипятят 2 ч. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают и фильтрат подкисляют 18% соляной кислотой до кислой реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход IV 2,4 г (80,0%), т. пл. 246-247°C (этанол), R_f 0,53 (метанол-уксусная кислота, 2:1). УК спектр, ν , cm^{-1} : 1445 (C=S); 3135 (NH). Спектр ЯМР(Н (пиридин- d_5), δ , м. д.: 8,15 с (2H, 1-NH, 3-NH); 3, 40 с (2H, 8-CH₂); 2,40 с (2H, 5-CH₂); 2,21 с (3H, N-CH₃); 1,05 с (6H, 6-(CH₃)₂). Найдено, %: C 48,8; H 4,8; N 13,7; S 33,0. $C_{12}H_{15}N_3S_3$. Вычислено, %: C 48,5; H 5,0; N 13,5; S 32,9. Натриевая соль IV: т. пл. > 300°C (с разл.). Найдено, %: N 13,4; S 29,8. $C_{12}H_{14}N_3S_3Na$. Вычислено, %: N 13,2, S 30,1.

2,4-ԴԻԹԻՈՏԵՏՐԱԶԻՆԴՐՈՊԻՐԻԴՈ[4',3':4'5]-ԹԻԵՆՈ(2,3-d)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա. Շ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Մշակվել է 2-ամինա-3- ցիանոտետրահիդրոթիենո [3,2-с]պիրիդինի ստացման պրեպարատիվ եղանակ: Վերջինս, փոխազդելով ծծմբաածխածնի հետ պիրիդինի միջավայրում, առաջացրել է 4-իմինա-2-թիոտետրահիդրոպիրիդին[3,2-с]-1,3-թիազինը, որը եռացնելով կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում ենթարկվել է Դիմրոտի վերախմբավորման, փոխարկվելով 2,2-դիթիոտետրահիդրոպիրիդին[4Բ,3Բ:4,5]թիենոպիրիմիդինի:

SYNTHESIS OF DITHIOTETRAHYDROPYRIDO[4',3':4'5]THIENO[2,3-d]PYRIMIDINES

A. Sh. OGANNESYAN and A. S. NORAVYAN

The preparative methods of the synthesis of 2-amino-3-cyanotetrahydrothieno [2,3-с] pyridine have been worked out by the heterocyclization reaction of 1,2,2 trimethylpyperidone with maloyl acid and sulfur. Interaction of the latter with carbon disulfide in pyridine medium results in the formation of 4-imino-2-thiotetrahydropyridothieno[3,2-с]-1,3-thiamine, which undergoes Dimrots rearrangement reaction by boiling in water solution of calcium dihydroxide and converts into 2,2-dithiotetrahydropirido[4',3':4,5]thienopyrimidine.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Назаров Н. Н., Макин С. М. // ЖОХ, 1957, т. 27, с. 94.

СИНТЕЗ N-АРИЛАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
1-ИЗОХРОМАНИЛМЕТИЛАМИНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ
 α_2 -АДРЕНОБЛОКИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ

А. Б. САРКИСЯН, С. О. ВАРТАНЯН, Э. А. МАРКАРЯН,
Т. Г. ГУКАСЯН и Э. А. ШИРИНЯН

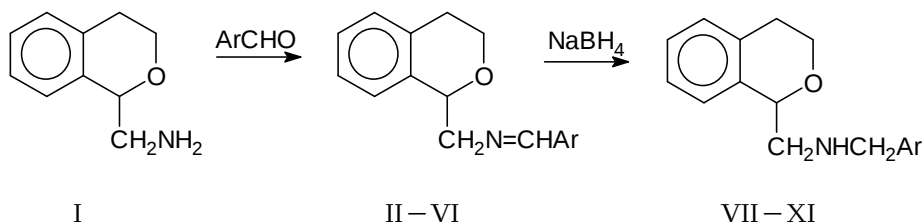
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 26 III 2002

С целью изучения биологической активности взаимодействием 1-изохроманил-метиламина с нитро-, гидрокси-, ди- и триметоксибензальдегидами синтезированы основания Шиффа. Последние восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов. Изучено их действие на центральные α_2 -адренорецепторы.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6

Производные изохромена обладают широким спектром биологического действия [1]. В литературе имеются сведения об адреноблокирующей активности соединений, сочетающих арилалкильные фрагменты с изохроманом [2]. Учитывая эти данные, а также результаты исследований, проведенных в нашей лаборатории [3], синтезированы новые N-арилалкилзамещенные производные 1-изохроманилметиламина VII-XI через основания Шиффа II-VI, которые также представляют интерес с точки зрения биологической активности.



Ar=C₆H₄-n-NO₂, C₆H₄-i-NO₂, C₆H₄-n-OH, C₆H₃-2,4(OCH₃)₂, C₆H₂-2,4,5(OCH₃)₃

Таблица 1

Основания Шиффа и их α_2 -адреноблокирующая активность II-VI

Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			A ₂ -адреноблокирующая активность, %
				C	H	N		C	H	N	
II	п-NO ₂	78,1	287-288	69,34	5,16	9,27	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	68,92	5,40	9,46	50*
III	м-NO ₂	72,1	71-72	68,61	5,74	9,51	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	68,92	5,40	9,46	65*
IV	п-OH	87,1	131-132	76,06	6,42	5,47	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	76,40	6,37	5,24	70*
V	2,4- (CH ₃ O) ₂	71,8	94-95	73,64	6,32	4,81	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃	73,31	6,75	4,50	75*
VI	2,4,5- (CH ₃ O) ₃	76,4	97-98	70,06	6,42	4,47	C ₂₀ H ₂₃ O ₄	70,38	6,74	4,10	0

Таблица 2

Гидрохлориды N-арилалкилзамещенных производных I-изохроманметиламина VII-XI

Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R _{xf}	A ₂ -адреноблокирующая активность, %
				H	N		N	H		
VII	п-NO ₂	76,5	187-188	8,68	10,82	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	8,37	10,61	0,25	—
VIII	м-NO ₂	75,4	165-166	8,54	10,41	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	8,37	10,61	0,30	10
IX	п-OH	48,8	177-178	5,01	11,13	C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₂	4,58	11,61	0,31	—
X	2,4- (CH ₃ O) ₂	71,4	81-82	4,22	10,48	C ₁₉ H ₂₄ ClNO ₃	4,01	10,16	0,32	0
XI	2,4,5- (CH ₃ O) ₃	74,3	151-152	4,01	9,84	C ₂₀ H ₂₆ ClNO ₄	3,69	9,35	0,34	—

* – статистически достоверные изменения P<0,05.

x – Бутанол-уксусная кислота-вода (5:3:3).

Взаимодействием I-изохроманилметиламина I с бензальдегидами, содержащими электроноакцепторные и электронодонорные заместители, получены с 70-80% выходами основания Шиффа II-VI, которые являются устойчивыми кристаллическими веществами. Последние восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов VII-XI.

В ИК спектрах целевых аминов VII-XI имеются полосы поглощения в области $1510, 1600\text{ см}^{-1}$, характерные для C=C связи ароматического кольца, 3330 см^{-1} – для N-H связи, и отсутствуют полосы поглощения в области $1660-1680\text{ см}^{-1}$, характерные для C=N связи оснований Шиффа II-VI. Строение и чистота синтезированных соединений подтверждены данными ЯМР ^1H спектров и хроматографически.

Действие синтезированных соединений на центральные α_2 -адренорецепторы изучали на белых крысах массой 170-200 г, наркотизированных нембуталом. Активность α_2 -адренорецепторов определяли по известной методике [4,5]. Выявлено, что блокирующим действием на центральные α_2 -адренорецепторы обладают основания Шиффа II-VI. В дозе 25 мг/кг все они на 50-80% подавляют мидриатическую реакцию, опосредуемую α_2 -адренорецепторами. У восстановленных аналогов VII-XI адrenoблокирующая активность в той же дозе отсутствует.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", спектры ЯМР ^1H DMSO- d_6 – на приборе "Varian Меркурий 300" с частотой 300 МГц , используемого в рамках программы USCRDFESC17-5. ТСХ проведена на пластинках марки "Silufol-UV-254", проявитель – пары йода. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике "Боэциус".

I-Изохроманилметиламин (I) получен по [6] с выходом 68%.

Основания Шиффа II-VI. Смесь 0,01 моля амина I с 0,01 моля замещенного бензальдегида в 50 мл абс. бензола кипятят 8-10 ч в аппарате Дина-Старка до прекращения выделения воды. Отгоняют растворитель. Остаток кристаллизуют из абс. эфира и перекристаллизовывают из смеси метанол-эфир (1:3) (табл.1). Спектр ЯМР ^1H II, δ , м.д.: 8,5 с. (1H, CH=N), 8,25 д (2H, аром.), 8,0 д (2H, аром.), 7,3 с (4H, аром. изох.), 5,1 д (1H, CH-O), 4,2 д (2H, CH₂), 4,0 м (2H, CH₂O).

Гидрохлориды N-арилалкилзамещенных производных I-изохроманилметиламина. К 0,01 моля основания Шиффа в 50 мл метанола при 0°C маленькими порциями прибавляют 0,05 моля боргидрида натрия. Оставляют на ночь при комнатной температуре, отгоняют растворитель, добавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом. Сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель. К остатку прибавляют 100 мл абс. эфира и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлориды аминов VII-XI, которые перекристаллизовывают из сухого ацетона. Спектр ЯМР ^1H VII, δ , м.д.: 8,25 д

(2H, аром.), 7,9 д (2H, аром.), 7,2 с (4H, аром.), 5,3д.(1H, CH-O), 4,3 д (2H, CH₂), 4,1 м (2H, CH₂O), 3,7 м (2H, CH₂-N), 2,7м. (2H, CH₂).

**1-ԻՑՈՒՐՈՄԱՆԻԼՄԵԹԻԼԱՄԻՆԻ N-ԱՐԻԼԱԼԿԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ
ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ α_2 -ԱԴՐԵՆՈՍԵԿՈՒՍԱՑՆՈՂ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Բ. ՄԱՐԿՅԱՆ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ,
Թ. Ղ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Է. Ա. ՇԻՐԻՆՅԱՆ**

1-Իզոխրոմանիլմեթիլամինի և նիտրո-, օրսի-, դի- և տրիմեթօքսիբենզալդեհիդների փոխազդեցությամբ ստացված են Շիֆֆի հիմքեր: Վերջիններս վերականգնված են մինչև համապատասխան ամինների: Ուսումնասիրված են նրանց α_2 ադրենոմեկուսացնող հատկությունները:

**SYNTHESIS OF SOME N-ARYLALKYLSUBSTITUTED DERIVATIVES
OF 1-ISOCHROMANYLMETYLAMINE AND INVESTIGATION OF THEIR
OF α_2 -ADRENOBLOCING ACTIVITIES**

**A. B. SARGSYAN, S. O. VARTANYAN, E. A. MARKARYAN,
T. Gh. GHUKASYAN and E. A. SHIRINYAN**

Recently we obtained a series of biologically active derivatives of 1-isochroman and many of them display activity in relation to cardiovascular system. The interaction of 1-isochromanylmethylamines with nitro-, hydroxy-, di- and trimetoxymethylbenzaldehydes have been obtained the crystalline in Schiff bases, which were reduced by NaBH₄ to the corresponding amines. Studies of α_2 -adrenoblocking properties of synthesized compounds showed that amine hydrochlorides did not display α_2 -adrenoblocking activity. Schiff bases displayed a marker α_2 -adrenoblocking activity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маркарян Э.А., Самодурова А.Г. // Успехи химии, 1989, т. 58, вып.5, с. 812.
- [2] Самодурова А.Г., Вартанян С.О., Бархударян М.Р., Арзанунц Э.М., Маркарян Э.А. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №6, с. 481.
- [3] Айрапетян Г.К., Арустамян Ж.С., Маркарян Р.Э., Арзанунц Э.М., Саркисян Л.М., Погосян А.В., Маркарян Э.А. / Хим.-фарм. ж., 1990, №5, с. 33.
- [4] Hey A., Cherezghiher T., Koss M. // Naunyn-Schmiedeb. Arch. Pharmacol., 1985, v. 328, №3, p. 258.
- [5] Berridge T., Gadie B., Roact A., Tulloch J. // Br. J. Pharm., 1983, v. 78, p. 507.
- [6] Bohme H., Lindenberg K., Priesner H. // Arch.Pharm., 1968, B301, №5, p. 326.

СИНТЕЗ ТРИАЗОЛОВ И ТЕТРАЗОЛОВ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СО СПИРО(БЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-5,1'-ЦИКЛОПЕНТАНОМ)

А. И. МАРКОСЯН, С. В. ДИЛАНЯН и Р. А. КУРОЯН

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

Поступило 26 III 2002

Конденсацией 4-оксо-2-тиоксо-1,2,3,4,5,6-гексагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанов) с 2-этаноламином, 3-пропаноламином и гидразингидратом синтезированы 2-этаноламино-, 2-пропаноламино- и 2-гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаны), соответственно. Исходя из 2-гидразинобензо[h]хиназолинов, в зависимости от наличия или отсутствия заместителя в положении 3, получены триазолы и тетразолы, конденсированные с бензо[h]хиназолинами в положении *a*, либо в положении *b*.

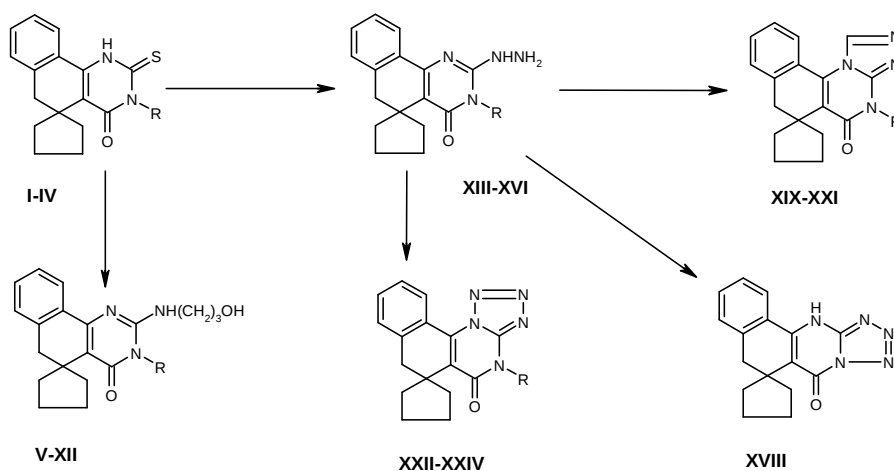
Табл. 2, библиограф. ссылки 12.

Сведения о разработке методов синтеза и исследовании биологических свойств соединений бензохиназолинового ряда по-прежнему немногочисленны. Однако имеющиеся в литературе данные показывают, что исследователей в этой области ждут интересные результаты [1-5]. В химических, квантово-химических и биологических исследованиях бензо[h]хиназолиновых систем весомый вклад имеет Институт тонкой органической химии НАН Республики Армения [6-8]. Благодаря проведенным исследованиям получены различные бензохиназолиновые соединения, проявляющие противоопухолевые и психотропные свойства [9-10].

В продолжение исследований в области бензохиназолинов в настоящем сообщении приводятся данные о превращениях 4-оксо-2-тиоксо-1,2,3,4,5,6-гексагидроспиро(бензо[h]хиназолинов) [11,12], спиросочлененных в пятом положении с цикlopентановым циклом.

Кипячение 4-оксо-2-тиоксо-1,2,3,4,5,6-гексагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанов) I-IV в избытке β-аминоэтанола и γ-аминопропанола привело к 2-(β-оксиэтиламино)- V-VIII и 2-(γ-оксипропиламино)-4-оксо-3,4,5,6-

тетрагидроспиро(бен-зо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанам) IX-XII, соответственно. С целью получения 3-замещенных-2-гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентанов) XIV-XVI 2-тиоксобензохиназолины были введены во взаимодействие с 83% гидразингидратом в кипящем этаноле. Однако желаемого результата не было достигнуто. Превращение удалось осуществить лишь при использовании избытка сухого гидразингидрата. Недавно данными рентгеноструктурного анализа нами было показано [12], что 2-гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан) конденсируется с ортомуравьиным эфиром с образованием 6-оксо-1H-7,8-дигидроспиро(бензо[h]триазоло[3,4-b]хиназолин-7,1'-циклопентана). В данном случае теоретически мог образоваться триазол, конденсированный с бензо[h]хиназолином либо в положении *a*, либо в положении *b*. Было показано, что реакция протекает исключительно во втором направлении.



V-VIII. $n=2$; IX-XII. $N=3$

I, V, IX, XIII. $R=H$

II, VI, X, XIV, XIX, XXII. $R=CH_3$

III, VII, XI, XV, XX, XXIII. $R=C_6H_5$

IV, VIII, XII, XVI, XXI, XXIV. $R=CH_2C_6H_5$

Аналогично взаимодействует 2-гидразинобензохиназолин XIII с азотистой кислотой, приводя к 6-оксо-1H-7,8-дигидроспиро(бензо[h]тетразоло[5,4-b]хиназолин-7,1'-циклопентану) XVIII. Аналогичные реакции с гидразинохиназолинами XIV-XVI, содержащими в третьем положении заместители, как и следовало ожидать, привели к 4-замещенным-5-оксо-4,5,6,7-тетрагидроспиро(бензо[h]триазоло[4,3-a]хиназолин-6,1'-циклопентанам) XIX-XXI и 4-замещенным-5-оксо-4,5,6,7-тетрагидроспиро(бензо[h]тетразоло[4,5-a]хиназолин-6,1'-циклопентанам) XXII-XXIV, в которых азолы конденсированы с бензо[h]хиназолиновым циклом в положении *a* последнего.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ^1H на спектрометрах «Varian T-60» и «Varian Mercury-300», внутренний стандарт ТМС или ГМДС. Масс-спектры получены на спектрометре «МХ-1321А». ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель пары йода.

2-((-Оксиэтиламино)-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентаны) V-VIII. Смесь 0,01 *моля* 2-тиоксохиназолина I-IV и 20 *мл* этаноламина кипятят с обратным холодильником 25 *ч*. Охлаждают, прибавляют 50 *мл* воды, выпавшие кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

Аналогично получены 2-(β -оксипропиламино)-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентаны) IX-XII (табл.1).

2-Гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентаны) XIV-XVI. Смесь 0,02 *моля* 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина II-IV, 15 *мл* гидразингидрата и 60 *мл* бутанола кипятят с обратным холодильником 20 *ч*. Охлаждают, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, этанолом и сушат на воздухе.

XIV. Выход 72%. Т.пл. 283°C. ИК спектр ν , см^{-1} : 1605 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1660 ($\text{C}=\text{O}$); 3200 (NHNH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д.: 8,20 м (1H, 7-CH); 7,13-7,40 м (3H, 8, 9, 10-CH); 4,48 ш. с (3H, NHNH_2); 3,24 с (3H, NCH_3); 2,77 с (2H, 6- CH_2); 1,25-2,30 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2). Найдено, %: C 69,01; H 6,73; N 19,08. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 68,89; H 6,80; N 18,90.

XV. Выход 56%. Т.пл. 225°C. ИК спектр ν , см^{-1} : 1598 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1650 ($\text{C}=\text{O}$); 3195 (NHNH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д.: 8,26 м (1H, 7-CH); 7,10-7,63 м (8H, C_6H_5 , 8, 9, 10-CH); 4,42 ш. с (3H, NHNH_2); 2,84 с (2H, 6- CH_2); 1,30-2,30 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2). Найдено, %: C 73,45; H 6,33; N 15,82. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 73,32; H 6,19; N 15,63.

XVI. Выход 97%. Т.пл. 184-185°C. ИК спектр ν , см^{-1} : 1595 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1640 ($\text{C}=\text{O}$); 3190 (NHNH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д.: 8,24 м (1H, 7-CH); 7,15-7,42 м (8H, C_6H_5 , 8, 9, 10-CH); 5,22 с (2H, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); 4,48 ш. с (3H, NHNH_2); 2,73 с (2H, 6- CH_2); 1,25-2,30 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2). Найдено, %: C 74,00; H 6,62; N 14,88. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 74,17; H 6,49; N 15,04.

Таблица 1

2-(β-Оксиэтиламино)-(V-VIII) и 2-(γ-оксипропиламино)-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаны) IX-XII

Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.
				C	H	N	C	H	N		
V	H	68	215–217	69,3 5	6,72	13,56	69,4 3	6,80	13,4 9	1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1645 ($\text{C}=\text{O}$), 3100-3200 (OH, NH)	10,42 ш. с. (1H, 3NH), 8,05 м (1H, 7-CH), 7,0-7,15 м (3H, 8, 9, 10-CH), 6,18 т (1H, NH), 4,60 т (1H, OH), 3,62 м (2H, NCH_2), 3,50 м (2H, CH_2O), 2,73 с (2H, 6- CH_2), 1,24-2,35 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2)
VI	CH_3	51	193–195	70,2 6	7,19	12,84	70,1 3	7,12	12,9 1	1605 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 3100-3350 (OH, NH)	6,93-8,06 м (4H, C_6H_4), 5,20 ш. с (1H, OH), 3,56-4,0 м (4H, OCH_2 , NCH_2), 3,30 с (3H, NCH_3), 2,73 с (2H, 6- CH_2), 1,10-2,43 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2)
VII	C_6H_5	60	184–185	74,2 2	6,62	10,80	74,3 9	6,50	10,8 4	1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1640 ($\text{C}=\text{O}$), 3340 (NH), 3430 (OH)	7,00-8,26 м (9H, C_6H_4 , C_6H_5), 5,06 ш. с (1H, OH), 3,0-3,66 м (4H, OCH_2 , NCH_2), 2,73 с (2H, 6- CH_2), 1,20-2,46 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2)
VIII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	68	183–185	74,8 5	6,69	10,52	74,7 9	6,78	10,4 6	1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1640 ($\text{C}=\text{O}$), 3300-3500 (NH, OH)	6,93-8,20 м (9H, C_6H_4 , C_6H_5), 5,06 с (2H, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 4,93 ш. с (1H, OH), 3,20-3,76 м (4H, OCH_2 , NCH_2), 2,73 с (2H, 6- CH_2), 1,10-2,43 м (8H, 2', 3', 4', 5'- CH_2)
IX	H	76	194–196	70,0 1	6,99	12,97	70,1 3	7,12	12,9 1	1630 ($\text{C}=\text{O}$), 3200 (NH), 3400 (OH)	6,93-8,13 м (4H, C_6H_4), 5,73 ш. с (1H, OH), 3,38-3,85 м (4H, NCH_2 , OCH_2), 2,73 с (2H, 6- CH_2), 1,13-1,40 м (10H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$, 2', 3', 4', 5'- CH_2)

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.
				C	H	N	C	H	N		
X	CH_3	65		70,81	7,56	12,45	70,78	7,42	12,38	1600, 1610 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1640 ($\text{C}=\text{O}$), 3200-3450 (NH , OH)	6,90-8,03 м (4H, C_6H_4), 5,56 ш. с (1H, OH), 3,20-4,13 м (4H, OCH_2 , NCH_2), 3,26 с (3H, NCH_3), 2,73 с (2H, 6- CH_2), 1,10-2,60 м (10H, NCH_2 - CH_2 , 2', 3', 4', 5'- CH_2)
XI	C_6H_5	65	220–223	74,73	6,85	10,59	74,79	6,78	10,46	1640 ($\text{C}=\text{O}$), 3220 (NH), 3450 (OH)	6,86-8,20 м (9H, C_6H_4 , C_6H_5), 4,43 т (1H, $J=7\text{Гц}$, OH), 3,03-3,73 м (4H, OCH_2 , NCH_2), 2,73 с (1H, 6- CH_2), 1,05-2,36 м (10H, NCH_2 - CH_2 , 2', 3', 4', 5'- CH_2)
XII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	70	143–145	75,24	7,11	10,25	75,15	7,03	10,11	1595, 1610 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1645 ($\text{C}=\text{O}$), 3170 (NH), 3340 (OH)	6,90-8,13 м (9H, C_6H_4 , C_6H_5), 5,10 с (2H, CH_2 - C_6H_5), 4,87 т (1H, OH), 3,36-3,56 м (4H, OCH_2 - NCH_2), 2,80 с (2H, 6- CH_2), 1,16-2,40 м (10H, NCH_2 - CH_2 , 2', 3', 4', 5'- CH_2)

Таблица 2

Триазоло[4,3-а]- XIX-XXI и тетразоло[4,5-а]хиназолины XXII-XXIV

Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %				Спектр ЯМР ^1H (CDCl ₃) δ , м. д.
				C	H	N	C	H	N	
XIX	CH ₃	95	248 – 250	70,46	6,07	18,4 2	70,5 7	5,92	18,2 9	9,0с(1H, CH), 7,24-7,84 м (4H, C ₆ H ₄), 3,62 с (3H, CH ₃), 2,81 с (2H, 7-CH ₂), 1,26-2,22 м (8H, 2', 3', 4', 5'-CH ₂)
XX	C ₆ H ₅	73	287 – 288	75,11	5,64	15,0 8	74,9 8	5,47	15,2 1	8,80 с (1H, CH), 7,13-8,06 м (9H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₅), 2,83 с (2H, 7-CH ₂), 1,13-2,36 м (8H, 2', 3', 4', 5'-CH ₂)
XXI	CH ₂ C ₆ H ₅	78	231 – 233	75,05	5,91	14,7 7	75,1 7	5,78	14,6 1	8,68 с (1H, 1-CH), 7,01-7,73 м (9H, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₅), 5,30 с (2H, CH ₂ -C ₆ H ₅), 2,70 с (2H, 7-CH ₂), 1,16-2,33 м (8H, 2', 3', 4', 5'-CH ₂)
XXII	CH ₃	88	144 – 145	66,33	5,75	22,8 4	66,4 3	5,58	22,7 9	8,55 м (1H, 8-CH), 7,35-7,60 м (3H, 9, 10, 11-CH), 3,19 с (3H, N-CH ₃), 2,93 с (2H, 7-CH ₂), 1,30-2,35 м (8H, 2', 3', 4', 5'-CH ₂)
XXIII	C ₆ H ₅	81	214 – 217	71,69	5,33	19,0 7	71,5 3	5,18	18,9 6	8,64 м (1H, 8-CH), 7,18-7,63 м (8H, C ₆ H ₅ , 9, 10, 11-CH), 2,88 с (2H, 7-CH ₂), 1,36-2,30 м (8H, 2', 3', 4', 5'-CH ₂)
XXIV	CH ₂ C ₆ H ₅	78	166 – 167	72,22	5,58	18,0 9	72,0 4	5,52	18,2 6	8,55 м (1H, 8-CH), 7,20-7,65 м (8H, C ₆ H ₅ , 9, 10, 11-CH), 5,38 с (2H, CH ₂ -C ₆ H ₅), 2,93 с (2H, 7-CH ₂), 1,35-2,35 м (8H, 2', 3', 4', 5'-CH ₂)

4-Замещенные-5-оксо-4,5,6,7-тетрагидроспиро(бензо[*h*]триазоло[4,3-*a*]хиназолин-6,1'-циклопентаны) XIX-XXI. Смесь 0,015 *моля* 2-гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентана) XIV-XVI и 50 *мл* ортомуравьиного эфира кипятят с обратным холодильником 6 ч. Охлаждают, выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из бутанола (табл. 2).

XIX. Масс-спектр, *m/e*. (%), 307 (22), 306 (100), 289 (16), 278 (22), 277 (89), 264 (53), 263 (31), 251 (10), 139 (10).

6-Оксо-1Н-7,8-дигидроспиро(бензо[*h*]тетразоло[5,4-*b*]хиназолин-7,1'-циклопентан) XVIII. К смеси 2,8 *г* (0,01 *моля*) гидразинохиназолина XIII и 60 *мл* ледяной уксусной кислоты при перемешивании прибавляют по каплям раствор 1 *г* (0,014 *моля*) азотистокислого натрия в 10 *мл* воды. Перемешивают при комнатной температуре 30 *мин*, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из бутанола. Получают 2,5 *г* (85%) XVIII. Т.пл. 237-238°C. *Rf* 0,51 (этилацетат-бензол, 1:3). ИК спектр ν , *см*⁻¹: 1595, 1610 (*C*=*C*_{аром.}); 1670 (*C*=*O*). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , *м. д.*: 1,03-2,40 *м* (8H, 2', 3', 4', 5'-CH₂); 2,8 *с* (2H, 7-CH₂); 7,16-8,23 *м* (4H, C₆H₄). Найдено, %: C 69,79; H 5,67; N 24,40. C₁₆H₁₅N₅O. Вычислено, %: C 65,52; H 5,15; N 23,87.

Аналогично получены тетразолы XII-XXIV (табл. 2).

XXIII. Масс-спектр, *m/e*. (%), 370 (20), 369 (80), 340 (30), 310 (38), 297 (100), 296 (86), 284 (24), 220 (14), 219 (14), 179 (18), 163 (23), 151 (23).

ՄԱՌԻՐՈՒՄ(ԲԵՆԶՈ[*h*]ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆԻ) ՀԵՏ ԿՈՆԴԵՆՍԱԾ ՏՐԻԱԶՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ս. Վ. ԴԻԼԱՆՅԱՆ և Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ

4-Օքսո-2-թիոքսո-1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրոսպիրո(բենզո[*h*]խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտանները) կոնդենսելով 2-էթանոլամինի, 3-պրոպանոլամինի և հիդրազինի հետ սինթեզվել են համապատասխանաբար 2-էթանոլամինա-, 2-պրոպանոլամինա- և 2-հիդրազին-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոսպիրո(բենզո[*h*]խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտաններ): Ելնելով 2-հիդրազինոբենզո[*h*]խինազոլիններից, կախված 3-րդ դիրքում տեղակալիչի առկայությունից կամ բացակայությունից, ստացվել են բենզո[*h*]խինազոլինի *a*, կամ *b* դիրքում կոնդենսված տրիազոլներ և տետրազոլներ:

SYNTHESIS OF TRIAZOLES AND TETRAZOLES CONDENSED WITH SPIRO(BENZO[*h*]QUINAZOLINE-5,1'-CYCLOPENTANE)

A. I. MARKOSYAN, S. V. DILANYAN and R. H. KUROYAN

By the condensation of 4-oxo-2-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrospiro(benzo[*h*]quinazoline-5,1'-cyclopentans) with 2-ethanolamine, 3-propanolamine and hydrazine hydrate, synthesized 2-ethanolamino-, 2-propanolamino- and 2-hydrazino-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro(benzo[*h*]quinazoline-5,1'-cyclopentanes) accordingly. Depending on presence or absence of substituent in the position 3 of 2-hydrazinobenzo[*h*]quinazolines,

its interaction with orthoformic ester and nitrous acid can result compounds with various structure. The 3-substituted 2-hydrazino-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro(benzo[h] quinazoline-5,1'-cyclopentanes), reacting with above mentioned reagents make triazoles and tetrazoles, condensed with benzo[h]quinazolines in position *b*. On the other hand the reaction of 2-hydrazino-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro(benzo[h]quinazoline) with sodium nitrite in acid medium, gives tetrazole, condensed with benzo[h]quinazoline in position *a*.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Godde F., Toulme J.J., Moreau S.* // Biochemistry, 1998, v. 37, p. 13765.
- [2] *Stefanska B., Dzieduszycka M., Bontemps-Gracz M.M., Borowski E., Martelli S., Supino R., Pratesi G. et al.* // J.Med.Chem, 1999, v. 42, №18, p. 3494.
- [3] *Kleven M.S., Kamenka J.M., Vignon J., Koek W.* // Psychopharmacology (Berl.), 1999, v. 145, №4, p. 370.
- [4] *Luthin D.R., Rabinovich A.K., Bhumralkar D.R., Youngblood K.L., Bychowski R.A., Dhanoa D.S., May J.M.* // Bioorg. Med. Chem. Lett., 1999, v. 9, №5, p. 765.
- [5] *Murrin L.C., Gerety M.E., Happe H.K., Bylund D.B.* // Eur. J. Pharmacol., 2000, v. 398, №2, p. 185.
- [6] *Маркосян А.И., Оганисян М.Г., Куроян Р.А., Григорян Р.Т.* // Арм. хим. ж., 1992, т. 45, №3-4, с. 211.
- [7] *Карапетян К.В., Теренин В.И., Маркосян А.И., Куроян Р.А.* // ХГС, 1998, №8, с. 1118.
- [8] *Маркосян А.И., Куроян Р.А., Диланян С.В., Ширханян Л.А.* // ХГС, 1996, №4, с.530.
- [9] *Маркосян А.И., Диланян С.В., Куроян Р.А., Чачоян А.А., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 1995, т. 29, №4, с. 32.
- [10] *Маркосян А.И., Куроян Р.А., Оганисян М.Г., Джагацпанян И.А., Асрян А.Б., Зигильян С.Г.* // Хим.-фарм. ж., 1996, т. 30, №8, с. 10.
- [11] *Маркосян А.И., Куроян Р.А., Диланян С.В.* // ХГС, 2000, №5, с. 663.
- [12] *Маркосян А.И., Куроян Р.А., Диланян С.В., Алексанян М.С., Карапетян А.А., Стручков Ю.Т.* // ХГС, 2000, №5, с. 658.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ β -АДРЕНОБЛОКАТОРОВ
АМИНОПРОПАНОЛОВОГО РЯДА

Р. С. ВАРТАНЯН, Э. А. АДАМЯН и М. А. ШЕЙРАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 I 2002

Предложены два способа осуществления реакций эпоксидов с аминами. Первый заключается во взаимодействии 1,2-эпокси-3-феноксипропана с аминоспиртами в условиях кислотного катализа, второй – в их взаимодействии в ДМСО без применения катализаторов.

Библ. ссылок 12.

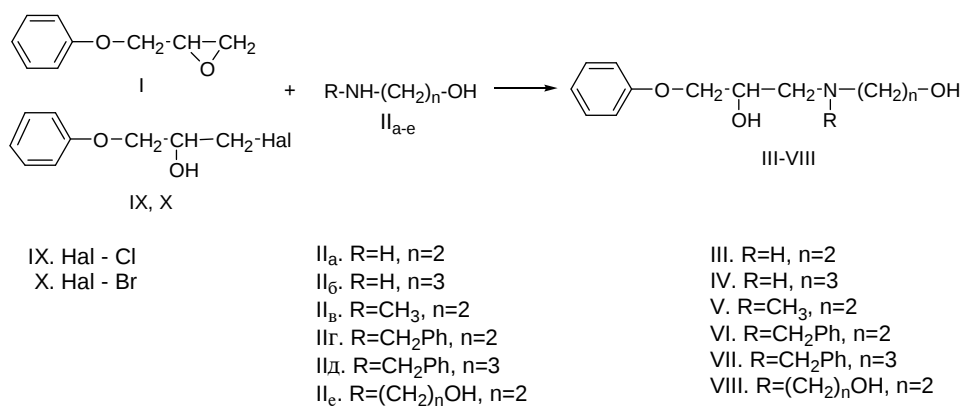
В продолжение исследований по синтезу потенциальных β -адреноблокаторов в настоящей работе предлагаются способы синтеза новых соединений этого класса, которые позволили бы выявить на β -адренорецепторе возможные дополнительные рецептивные участки и предложить соединения, могущие обладать более пролонгированным действием и лишённые побочных свойств, характерных для этого класса соединений. Исследовался известный класс β -адреноблокаторов – 1-арилокси-3-аминопропанола-2, и введением в β -или γ -положения относительно атома азота нового потенциального рецептивного фрагмента – гидроксильной группы.

С целью получения искомых модельных соединений было изучено взаимодействие 1,2-эпокси-3-феноксипропана I с рядом β - и γ -аминоспиртов II а-е.

Первоначально реакции с аминоспиртами проводились в описанных в литературе условиях – нагреванием исходной смеси реагентов в этаноле в отсутствие катализатора [1] или в присутствии каталитических количеств пиридина [2,3], взаимодействием исходных веществ в различных описанных ранее условиях [4-10].

В случае применения в качестве аминной компоненты вторичных аминспиртов во всех описанных условиях основной продукт получался с хорошим выходом, однако параллельно образовывалось значительное

Для препаративного получения целевых продуктов нами разработаны условия синтеза и предложены два способа взаимодействия эпоксидов с аминами. Первый заключается во взаимодействии 1,2-эпокси-3-феноксипропана I с β - и γ -аминоспиртами II а-е в спирте с использованием в качестве катализатора уксусной кислоты. Предложенный способ оказался общим для осуществления взаимодействия первичных и вторичных аминов с эпоксидом. Более того, в условиях проведения реакции в избытке первичного амина удалось достичь преимущественного получения целевых продуктов – вторичных аминов. В предлагаемых условиях реакция проходит в течение нескольких минут практически без образования сопутствующих основному катализу смолистых веществ.



Кроме того, с целью разработки еще одного альтернативного способа получения искоемых 1-арилокси-3-аминопропанолов-2 III-VIII исходные аминспирты были алкилированы 1-фенокси-3-хлор(бром)пропан-2-олами IX и X. При этом с умеренными выходами были получены ожидаемые продукты. Исходные галогениды получены взаимодействием 1,2-эпокси-3-феноксипропана с концентрированной соляной и бромистоводородной кислотами в хлороформе [11,12].

Таким образом, для осуществления поставленной цели – синтеза новых потенциальных β -адреноблокаторов, в работе предлагаются два препаративных способа получения 1-арилокси-3-аминопропанолов-2 III-VIII.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе “Tesla-497” с рабочей частотой 100 МГц относительно внутреннего стандарта ГМДС. ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”. Проявитель – пары йода.

1-Фенокси-3-(2-оксиэтил)аминопропанол-2 (III). а) Смесь 2,4 г (0,04 моля) 2-аминоэтанола, 1,5 г (0,01 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана [11] и 10 мл этанола кипятят в присутствии 1-2 капель уксусной кислоты 1 ч. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют, т.кип. 186-188°C/1,5 мм. Продукт при стоянии кристаллизуется, т.пл. 72-73°C (толуол). Получают 1,2 г (56,9%) соединения III, R_f 0,53 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: С 62,57; Н 8,10; N 6,67. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 62,52; Н 8,13; N 6,63. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 7,15-7,3 м (5H, C_6H_5); 4,4 уш.с. (2H, 2OH); 4,1-3,8 м (4H, OCH_2 , 5-CH, NH); 3,7-3,4 м (2H, CH_2OH); 2,95-2,5 м [(4H, N(CH_2) $_2$)].

В раствор соединения III в этилацетате пропускают сухой газообразный хлористый водород. Полученные белые кристаллы отфильтровывают и сушат в эксикаторе, т.пл. 105-108°C. Найдено, %: С 53,39; Н 7,25; N 5,73; Cl 14,37. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClNO}_3$. Вычислено, %: С 53,32; Н 7,34; N 5,65; Cl 14,31.

б) Смесь 2,4 г (0,04 моля) 2-аминоэтанола, 1,5 г (0,01 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана кипятят в 10 мл ДМСО 1 ч. После отгонки ДМСО в вакууме в реакционную смесь добавляют 5 мл воды, экстрагируют толуолом, сушат над MgSO_4 и перегоняют. Получают 0,83 г (39,3%) соединения III.

в) Аналогично из 2,4 г (0,04 моля) 2-аминоэтанола, 1,5 г (0,01 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана, 10 мл этанола и 1-2 капель пиридина кипячением в течение 12 ч получают 0,6 г (28,4%) соединения III.

г) Смесь 2,4 г (0,04 моля) 2-аминоэтанола, 10 мл толуола и 2,3 г (0,01 моля) 1-фенокси-3-хлорпропанола-2 IX кипятят 2 ч. После охлаждения полученный гидрохлорид отфильтровывают, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 0,74 г (35,1%) соединения III.

д) Аналогично IIIг из 2,4 г (0,04 моля) 2-аминоэтанола, 10 мл толуола и 2,3 г (0,01 моля) 1-фенокси-3-бромпропанола-2 X получают 0,64 г (30,3%) соединения III.

1-Фенокси-3-(3-оксипропил)аминопропанол-2 (IV). а) Аналогично вышеописанному методу получения IIIа из 0,75 г (0,01 моля) 3-аминопропанола, 1,5 г (0,01 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана, 10 мл этанола и 1-2 капель уксусной кислоты получают 1,24 г (55,1%) соединения IV, т.кип. 191-193°C/1 мм, R_f 0,39 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: С 64,02; Н 8,47; N 6,25. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 63,96; Н 8,52; N 6,22. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 7,5 с (5H, C_6H_5); 4,5 уш.с. (2H, 2OH); 4,3-3,7 м (5H, OCH_2 , CH_2 , NH); 3,5-3,4 м [4H, (CH_2) $_2$, OH]; 3,1-2,75 м [(3H, NH, N- CH_2)]. Гидрохлорид, т.пл. 138-140°C. Найдено, %: С 55,12; Н 7,79; N 5,41; Cl 13,46. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$. Вычислено, %: С 55,05; Н 7,72; N 5,35; Cl 13,54.

б) Аналогично IIIг из 1,5 г (0,02 моля) 3-аминопропанола, 1,87 г (0,01 моля) 1-фенокси-3-хлорпропанола-2 IX [9] и 10 мл толуола получают 0,8 г (35,5%) соединения IV, т.кип. 191-193°C/1 мм; R_f 0,39 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 64,01; H 8,49; N 6,25. C₁₂H₁₉NO₃. Вычислено, %: C 63,96; H 8,52; N 6,22.

1-Фенокси-3-(2-оксиэтил)метиламинопропанол-2 (V). а) Смесь 1,0 г (0,013 моля) 2-(метиламино)этанол, 5 мл этанола и 2,0 г (0,013 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана кипятят в присутствии 1-2 капель уксусной кислоты 1 ч. После отгонки растворителя остаток перегоняют. Получают 1,9 г (64,9%) соединения V, т.кип. 170-172°C/1 мм; R_f 0,45 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 64,01; H 8,48; N 6,26. C₁₂H₁₉NO₃. Вычислено, %: C 63,96; H 8,52; N 6,22. ЯМР ¹H спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 7,3-7,1 м (5H, C₆H₅); 4,3 уш.с.(2H, 2OH); 4,0-3,7 м (6H, OCH₂, 5-CH, N-CH₃); 3,6-3,3 м (2H, CH₂OH); 3,8-2,3 м [(4H, N-(CH₂)₂)].

1-Фенокси-3-(2-оксиэтил)бензиламинопропанол-2 (VI). Аналогично IIIа из 1,5 г (0,01 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана, 1,5 г (0,01 моля) 2-(бензиламино)этанол и 10 мл этанола при кипячении в течение 2 ч в присутствии 1-2 капель уксусной кислоты получают 1,84 г (61,1%) соединения VI, т.кип. 226-227°C/1 мм; R_f 0,46 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 71,75; H 7,67; N 4,70. C₁₈H₂₃NO₃. Вычислено, %: C 71,72; H 7,71; N 4,65. ЯМР ¹H спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 7,0-6,8 м (5H, C₆H₅); 7,3-7,15 м (5H, C₆H₅); 4,4 уш.с.(2H, 2OH); 4,1-3,8 м (5H, CH-CH₂, N-CH₂-Ph); 3,7-3,4 м (2H, CH₂OH); 2,95-2,5 м (4H, CH-CH₂-N, N-CH₂-CH₂).

1-Фенокси-3-(3-оксипропил)бензиламинопропанол-2 (VII). Аналогично IIIа из 1,5 г (0,01 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана, 1,65 г (0,01 моля) 3-(бензиламино)пропанола, 10 мл этанола и 1-2 капель уксусной кислоты получают 1,58 г (50,1%) соединения VI, т.кип. 234-236°C/1 мм; R_f 0,44 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 72,37; H 7,98; N 4,48. C₁₉H₂₅NO₃. Вычислено, %: C 72,34; H 8,00; N 4,44. ЯМР ¹H спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 7,0-6,8 м (5H, C₆H₅); 7,3-7,15 м (5H, C₆H₅); 4,4 уш.с.(2H, 2OH); 4,0-3,75 м (5H, OCH₂, 5-CH, 7-CH₂); 3,7-3,4 м (2H, CH₂OH); 2,90-2,2 м [(6H, CH-CH₂-N, N(CH₂)₂-CH₂)].

1-Фенокси-3-ди(2-оксиэтил)аминопропанол-2 (VIII). Смесь 1,43 г (0,0095 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана, 1,0 г (0,0095 моля) диэтанолamina и 10 мл этанола кипятят в присутствии 1-2 капель уксусной кислоты 2 ч. После отгонки растворителя получают 1,75 г (72,2%) маслообразного соединения VIII, т.кип. 202-203°C/1 мм; R_f 0,41 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 61,18; H 8,27; N 5,52. C₁₃H₂₁NO₄. Вычислено, %: C 61,14; H 8,31; N 5,49. В раствор соединения VIII в ацетоне пропускают сухой газообразный хлористый водород. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают ацетоном, сушат в эксикаторе, т. пл. 105°C. Найдено, %: C 53,57; H 7,53; N 4,87; Cl 12,22. C₁₃H₂₂ClNO₄. Вычислено, %: C 53,50; H 7,61; N 4,80; Cl 12,15.

**ՆՈՐ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԱՄԻՆԱՊՐՈՊԱՆՈԼԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ
β-ԱԴՐԵՆՈՊԱՇԱՐԻՉՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ և Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ

1-Արիլօքսի-3-ամինապրոպանոլ-2- ի պրեպարատիվ ստացման պայմանների մշակման նպատակով ուսումնասիրվել է 1,2-էպօքսի-3-ֆենօքսիպրոպանի փոխազդեցության ռեակցիան մի շարք β- և γ-ամինասպիրտերի հետ: Առաջարկվել են ամինների և էպօքսիդների ռեակցիայի իրականացման երկու եղանակ՝ 1,2-էպօքսի-3-ֆենօքսիպրոպանի փոխազդեցությունը ամինների հետ թթվային կատալիզի պայմաններում և 1,2-էպօքսի-3-ֆենօքսիպրոպանի փոխազդեցությունը ամինասպիրտերի հետ ԴՄՍՕ-յում:

**SYNTHESIS OF NEW AMINOPROPANOL DERIVATIVES AS POTENCIAL
β-ADRENOBLOCKERS**

R. S. VARTANYAN, E. A. ADAMYAN and M. A. SHEYRANYAN

In continuation of our investigations in the field of creation of new β-adrenoblockers two methods for realization of interaction of 1,2-epoxy-3-phenoxypropane with some β- and γ-aminoalcohols had been developed and proposed. The known methods for realization of this interaction did not satisfy our requirements due to the large amount of trap compounds accompanying the main product. The proposed first method is based on the employment of acidic catalysis for this interaction. The second one differs from known methods due to the employment of dimethylsulfoxide as a solvent for reagents interaction without any catalysator. This approaches allowed to obtain high yields of products to shorten reaction time, and to avoid formation of trap products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чижевская И.И., Пансевич-Коляда В.И. // ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 5, с. 1223.
- [2] Чижевская И.И., Пансевич-Коляда В.И. // ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 5, с. 1495.
- [3] Пономарев Ф.Г., Харенко О.Г., Шавкова М.Ф. // ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 5, с. 1226.
- [4] Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. М., 1961, с. 282.
- [5] Parker R.E., Isaacs N.S. // Chem.Rev., 1959, v. 59, p. 757.
- [6] Rao A.S., Pakniker S.K., Kirtane J.G. // Tetrahedron, 1983, v. 39, p. 2323.
- [7] Huges R., Prager R.H. // Aust. J. Chem., 1997, v. 50, №1, p. 19.
- [8] Karpof M., Trussard R. // J. Org. Chem., 2001, v. 66, №6, p. 2044.
- [9] Hu B., Ellingboc J., Han S., Largis E., Mulvey R., Fuk-Wahsum A., Tillett J. // J. Med. Chem., 2001, v. 44, №9, p. 1456.
- [10] Tanake N., Tamai T., Mukaiaama H., Hirabayashi A., Muranake M., Akahane S., Miyate H., Akahane M. // J. Med. Chem., 2001, v. 44, №9, p. 1436.
- [11] Fairborne A., Gibson G.Ph., Stephens D.W. // J. Chem. Soc., 1965, p. 1932.
- [12] Lemont B. Kier, Raymond B. Penland // J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 1865.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
ТРИХЛОРМЕТИЛБЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ

Л. Х. ГАЛСТЯН, К. С. АВЕТИСЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

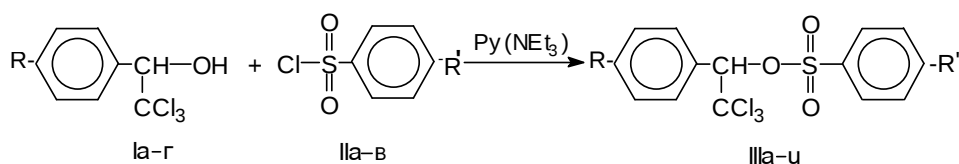
Поступило 20 XII 2001

Взаимодействием арил(трихлорметил)карбинолов (фенил-, *п*-толил-, *п*-хлорфенил-, *п*-бромфенил-) с хлорангидридами замещенных сульфокислот (*п*-толил-, *п*-карбэтоксисульфанил-, *о*-нитрофенил-) в основной среде (пиридин, триэтиламин) синтезированы функционально замещенные трихлорметилбензиловые эфиры арилсульфокислот. Изучена зависимость выходов целевых продуктов от характера заместителей в исходных соединениях, а также природы основания, температуры и растворителя.

Табл. 1, библи. ссылок 11.

Известно, что производные сульфокислот обладают различной физиологической активностью, в частности, они проявляют высокую фунгицидную и бактерицидную активность [1]. В сельском хозяйстве для защиты растений от клещей применяют ароматические эфиры арилсульфокислот. Кроме того, эти соединения, в особенности галогенсодержащие эфиры (овекс, генит, фенсон), являются стимуляторами роста растений [2]. Эфиры сульфокислот находят также широкое применение в органическом синтезе как переэтерифицирующие и ацилирующие реагенты [3]. Реакционная способность эфиров сульфокислот в зависимости от структуры эфирной группы изменяется в очень широких пределах. Особенно хорошими уходящими группами являются ароматическое кольцо и галогенсодержащие эфирные группы [4].

Продолжая исследования в области изучения химических свойств промышленных α -тригалогенметилкарбинолов [5-9], мы изучили их взаимодействие с хлорангидридами арилсульфокислот, приведшее к трихлорметилбензиловым эфирам арилсульфокислот IIIa-и.



где I. R = а Н-, б п-СН₃-, в п-Сl-, г п-Br-; II. R' = а п-СН₃-, б п-С₂Н₅ОСО-НН-, в о-NO₂-;

Изучено влияние характера заместителей в исходных соединениях I и II на выходы продуктов. Установлено, что электроноакцепторные группы (как R, так и R') способствуют повышению выходов соединений IIIa-и (табл.). Изучено также влияние характера основания, температуры и растворителя на выходы целевых продуктов IIIa-и. На примере соединения IIIa установлено, что замена пиридина (выход 20%) на более основный триэтиламин при комнатной температуре в течение 24 ч приводит к повышению выхода соединения IIIa на 10%. Нагревание реакционной смеси при 80°C в течение 1 ч также способствует образованию IIIa (выход 40%). Длительность нагревания до 2 ч не приводит к особым изменениям выхода (около 42,5%).

При проведении реакции в среде ДМФА в присутствии пиридина при комнатной температуре в течение 24 ч соединение IIIa образуется с 42% выходом (сырой продукт), однако вещество кристаллизуется с трудом (выход после перекристаллизации 31%). По-видимому, ДМФА способствует расщеплению сложноэфирной связи под действием основания, и образующиеся смеси препятствуют кристаллизации IIIa.

Таким образом, оптимальные условия для синтеза трихлорметилбензиловых эфиров арилсульфокислот IIIa-и – нагревание смеси арил(трихлорметил)карбинола Ia-г с хлорангидридом замещенной сульфокислоты IIa-в в присутствии триэтиламина при 80°C в течение 1 ч.

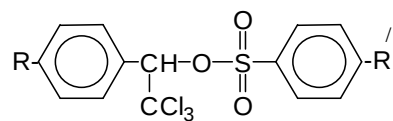
Структура полученных соединений подтверждена методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, чистота – ТСХ. В ИК спектрах соединений IIIa-и обнаружены полосы поглощения, ν, см⁻¹: 3420, 3380 (NH), 1720 (C=O), 1590 (ароматическое кольцо), 1200, 1170, 1090 (SO₃), 990-860 (C=C ароматического кольца), 660 (C-Cl).

В спектрах ЯМР ¹H (ацетон-d₆) присутствуют сигналы, σ, м. д.: IIIa – 7,6-7,1 к.м. (C₆H₄, C₆H₅), 6 с (OCH), 2,35 с (CH₃), IIIд – 9,8 с (NH), 7,6-7,2 к.м. (C₆H₄, C₆H₅), 5,9 с (OCH), 4,2 к (CH₂), 1,35 т (CH₃), IIIи – 7,9-7,1 м (C₆H₄, C₆H₅), 6,1 с (OCH).

Исходные карбинолы Ia-г синтезированы по методике [10], а карбэтоксисульфанилхлорид IIб – согласно [11]. Выходы, физико-химические данные и данные элементного анализа приведены в таблице.

Таблица

Трихлорметилбензиловые эфиры арилсульфокислот III-и



№	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
а.	H	CH ₃	40	128 –	0,72	47,61	3,25	C ₁₅ H ₁₃ O ₃ Cl ₃ S	47,45	3,45
б.	CH ₃	CH ₃	38	130	0,77	48,72	3,54	C ₁₆ H ₁₅ O ₃ Cl ₃ S	48,82	3,84
в.	Cl	CH ₃	56	126 –	0,78	43,61	2,78	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ Cl ₄ S	43,50	2,92
г.	Br	CH ₃	51	128	0,79	39,21	2,43	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ Cl ₃ BrS	39,30	2,63
д.	H	C ₂ H ₅ OCONH	69	119 –	0,54	45,22	3,62	C ₁₇ H ₁₆ O ₅ Cl ₃ SN	45,10	3,56
е.	CH ₃	C ₂ H ₅ OCONH	79	121	0,59	46,47	3,74	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ Cl ₃ SN	46,34	3,89
ж.	Cl	C ₂ H ₅ OCONH	83	121 –	0,57	41,77	3,61	C ₁₇ H ₁₅ O ₅ Cl ₄ SN	41,90	3,50
з.	Br	C ₂ H ₅ OCONH	82	123	0,61	38,54	3,35	C ₁₇ H ₁₅ O ₅ Cl ₃ BrSN	38,42	3,22
и.	H	o – NO ₂	70	173 –	0,61	40,86	2,37	C ₁₄ H ₁₀ O ₅ Cl ₃ SN	40,95	2,45
				175						
				134 –						
				136						
				148 –						
				150						
				139 –						
				141						
				157 –						
				159						

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре „UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на „Mercury-300” фирмы Varian. ТСХ проводили на пластинке „Silufol-254”, подвижная фаза – хлороформ-ацетон-нонан (1:1:1), проявитель – пары йода.

Трихлорметилбензиловые эфиры арилсульфокислот IIIa-и. Смесь 0,0089 моля арил(трихлорметил)карбинола Ia-г и 0,0089 моля хлорангидрида сульфокислоты IIa-в в 5 мл триэтиламина нагревают на водяной бане при 80°C в течение 1 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 50 мл воды, подкисляют 0,1 N раствором HCl до pH 3, образуется вязкое маслообразное вещество. Жидкость декантируют, остаток промывают водой (3(50)), к остатку добавляют 10 мл этилового спирта. Образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывают, промывают 5мл этилового спирта, сушат и переосаждают из смеси ацетон-вода (1:4).

ԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈԹՈՒՆԵՐԻ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՏՐԻԺԼՈՐՄԵԹԻԼԲԵՆԶԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐԱԶ

Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Կ. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Արիլ(տրիքլորմեթիլ)կարբինոլների (ֆենիլ-, պ-տոլիլ-, պ-քլորֆենիլ-, պ-բրոմֆենիլ-) և տեղակալված սուլֆոթթթուների քլորանհիդրիդների (պ-տոլիլ-, պ-կարբեթօքսիսուլֆանիլ-, օ-նիտրոֆենիլ-) փոխազդեցությամբ հիմնային միջավայրում (պիրիդին, տրիէթիլամին) սինթեզված են արիլսուլֆոթթթուների ֆունկցիոնալ տեղակալված տրիքլորմեթիլբենզիլ էսթերներ: Ուսումնասիրված է էլանյութերում տեղակալիչի, լուծիչի, հիմքի բնույթի և ջերմաստիճանի ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա:

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED TRICHLOROMETHYLBENZYL ESTERS OF ARILSULFONYL ACIDS

L. Kh. GALSTYAN, K. S. AVETISSYAN and A. A. AVETISSYAN

The functional substituted trichloromethylbenzyl esters of arylsulfonic acids have been obtained by the reaction of aryl(trichloromethyl)carbinols (phenyl-, *p*-tolyl-, *p*-chlorophenyl-, *p*-bromophenyl-) with substituted sulphonylchlorides (*p*-tolyl-, *p*-carbethoxyphenyl-, *o*-nitrophenyl-) in basic medium (pyridine, triethylamine). The influence of substituents, solvent, temperature and nature of the basic on the course of reaction has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Химия пестицидов, М., Химия, 1968, с. 295.
- [2] Там же, с. 297.
- [3] Barton D., Ollis W.D. The Synthesis and Reaction of Organic Compounds, Pergamon Press Ltd, v. 5, p. 525.

- [4] Там же, р.525.
- [5] *Лукасян А.О., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №11, с. 685.
- [6] *Лукасян А.О., Галстян Л.Х., Ханамиян А.Х., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 1988, т. 24 , вып. 1, с. 220.
- [7] *Лукасян А.О., Галстян Л.Х. , Аветисян А.А.* // Арм.хим. ж., 1988, т. 41, №9, с. 572.
- [8] *Галстян Л.Х., Лукасян А.О., Аветисян А.А.* // Тезисы докладов Международного симпозиума по химии фурана, Рига, 1988, с. 117.
- [9] *Лукасян А.О., Галстян Л.Х. , Гючов М.Г., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 1989, т. 25, вып. 8, с. 1716.
- [10] *Reeve W., McK J.R., Brown R., Lakshmanan S., McKee* // Canad.J.Chem., 1980 , v. 58 , №5 , p. 485.
- [11] *Gilbert E.E., Jones E.P.* // Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, p. 1151; 1958, v. 50, p. 1410; 1957, v. 49, p. 1553; Franzen H. Ber., 1909, v. 42 , p. 2465.

**СИНТЕЗ 2,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-4-(5¹-АМИНО-2¹-
БЕНЗОТИАЗОЛОТИОМЕТИЛ)-4-БУТАНОЛИДОВ**

**Յ. Դ. ՄԵՏՐՈՍՅԱՆ, Դ. Բ. ԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Դ. Տ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ և Ա. Տ. ԳԱԼՏՅԱՆ**

Երևանский государственный университет

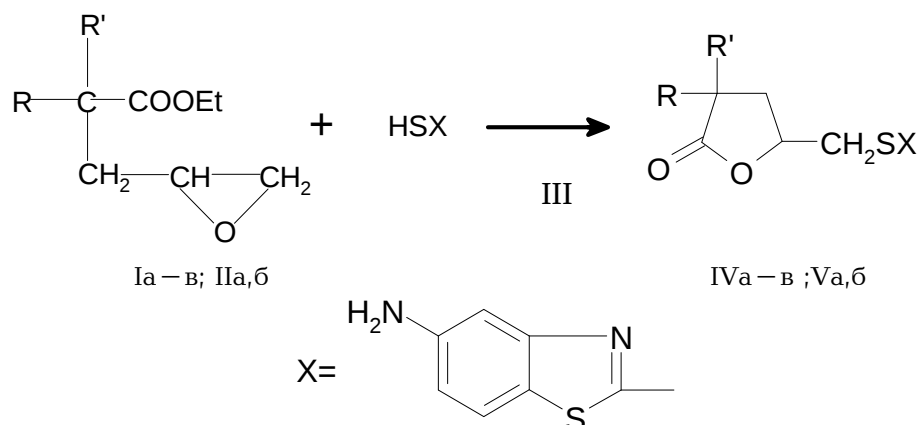
Поступило 28 I 2002

Осуществлен синтез 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(5¹-амино-2¹-бензотиазолотиометил)-4-бутанолидов взаимодействием алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с 5-амино-2-меркаптобензотиазолом.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Лактонсодержащие гетероциклические соединения представляют определенный практический интерес [1,2]. Алкилглицидилмалоновые и алкилглицидилацетоуксусные эфиры [3] благодаря их высокой реакционной способности являются удобной сырьевой базой для получения насыщенных лактонов.

В продолжение исследований [4,5] по изучению взаимодействия вышеуказанных оксиранов с конденсированными гетероциклами осуществлен синтез новых функционально замещенных лактонов. Найдено, что при взаимодействии вышеуказанных оксиранов с 5-амино-2-меркаптобензотиазолом разрыв оксидного кольца I и II происходит по правилу Красуского с атакой по наименее замещенному углеродному атому. Дальнейшая внутримолекулярная циклизация приводит к 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(5¹-амино-2¹-бензотиазолотиометил)-4-бутанолидам IV а-в, V а,б. Выходы продуктов увеличиваются за счет уменьшения осмоления при проведении реакции в бензоле.



$\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ (Ia, IVa,), C_5H_{11} (Iб, IIa, IVб, Va), C_6H_{13} (Iв, IIб, IVв, Vб);
 $\text{R} = \text{COOEt}$ (Ia-в, IVa-в,); COMe (IIa,б; Va,б)

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре "UR-20", спектры ЯМР – на приборе "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц в ДМСО, внутренний стандарт – ГМДС. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", элюент – гептан-ацетон [1,0:0,6 (IV а-в); 0,8:1,0 (V а,б)]; проявление – парами йода.

Алкилглицидилмалоновые I а-в и алкилглицидилацетоуксусные эфиры IIa,б получены по методу [3].

2-Алкил-4-(5'-амино-2'-бензотиазолтиометил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды IV а-в. К 20 ммоль диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты I а-в добавляли 10 ммоль 5-амино-2-меркаптобензотиазола, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревали 5-6 ч на кипящей водяной бане. После удаления растворителя остаток разгоняли под вакуумом. Полученные лактоны – вязкие желтоватые жидкости, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, ацетоне, этаноле, диметилсульфоксиде, не растворимые в воде (табл.). Реакцию проводили также без растворителя, нагревая реакционную смесь 8-10 ч при 95-100°C. Данные соединений, полученных двумя способами, совпадают (табл.). ИК спектр IV, в, cm^{-1} : 1775(C=O лактон), 1735(C=O сложный эфир), 1600-1610(Ar), 3350(NH₂). ЯМР ¹H спектры для IV (δ, м. д.): 0,9 т(3H, CH₃); 1,3 т(3H, COOCH₂CH₃); 1,6 м(пH, CH₂); 2,2 м(2H, CH₂ в лактоне); 3,5 с(2H, NH₂); 4,2 к(2H, COOCH₂CH₃ IV); 6,5-7,5 м(3H, Ar).

2-Алкил-2-ацетил-4-(5'-амино-2'-бензотиазолтиометил)-4-бутанолиды V а,б. К 16 ммоль этилового эфира алкилглицидилацетоуксусной кислоты II а,б добавляли 8 ммоль 5-амино-2-меркаптобензотиазола, растворен-

Таблица

Выходы, температуры плавления, данные ТСХ и элементного анализа соединений (IV-V)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/ <i>мм</i>	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
					N	S		N	S
IV а	60	218- 224/2	—	0,52	6,60	15,09	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄ S ₂	6,86	15,69
IV б	55	235- 240/1	—	0,54	6,51	14,95	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₄ S ₂	6,64	15,17
IV в	50,5	192- 197/1	—	0,51	6,39	14,09	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂	6,42	14,68
V а	50	—	210- 215	0,51	7,00	15,94	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S ₂	7,14	16,33
V б	55	—	220- 225	0,51	6,60	15,27	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S ₂	6,90	15,76

ого в 15 мл абс. бензола. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане 6-7 ч. Растворитель удаляли и реакционную смесь оставляли под низким давлением некоторое время. После этого к реакционной смеси добавляли диэтиловый эфир. Выпавший осадок несколько раз промывали эфиром. Полученные кристаллические вещества V а,б хорошо растворяются в этаноле, ацетоне, хлороформе, не растворяются в воде, бензоле (табл.). Получены тиосемикарбазон [175-177°C (этанол)], а также 2,4-динитрофенилгидразон [190°C (диэтиловый эфир)] соединения V б. ИК спектр ν , см^{-1} : 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1720 ($\text{C}=\text{O}$ кетон), 1600-1610 (Ar), 3350 (NH_2). ЯМР ^1H спектры для V (д, м. д.): 0,9т(3H, CH_3); 1,5 м (nH, CH_2); 1,8 с (3H, COCH_3); 2,2 м (2H, CH_2 в лактоне); 3,5 с (2H, NH_2); 6,5-7,5 м (3H, Ar).

2,2-ԴԻՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-4-(5¹-ԱՄԻՆԱ-2¹-ԲԵՆԶՈԹԻԱԶՈԼՈԹԻՈՄԵԹԻԼ)-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Գ. Ս. ՄԵԼԻԿՅԱՆ և Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Իրականացվել է 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ(ացետիլ)-4-(5¹-ամինա-2¹-բենզոթիազոլոթիոմեթիլ)-4-բուտանոլիդների սինթեզ՝ փոխազդեցության մեջ դնելով ալկիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերները և ալկիլգլիցիդիլացետոքսալաթթվի էթիլ էսթերները 5-ամինա-2-մերկապտոբենզոթիազոլի հետ 2:1 հարաբերությամբ, լուծիչի ներկայությամբ կամ առանց լուծիչի: Հաստատված է, որ ռեակցիայի վերջանյութի էլքը մեծանում է, երբ ռեակցիան տարվում է լուծիչի ներկայությամբ:

SYNTHESIS OF 2,2-DISUBSTITUTED-4-(5¹-AMINO-2¹-BENZOTHAZOLOTHIOMETHYL)-4-BUTANOLIDS

E. G. MESROPYAN, G. B. HAMBARDZUMYAN, A. A. AVETISSYAN,
G. S. MELIKYAN and A. S. GALSTYAN

2-Alkyl-2-ethoxycarbonyl(acetyl)-4-(5¹-amino-2¹-benzothiazolothiomethyl)-4-butanolids have been synthesized by interaction of diethyl esters of alkylglycidylmalonic and ethyl esters of alkylglycidyl-acetic acids with 5-amino-2-mercaptobenzothiazole.

Reactions were performed using reagents in an 2:1 ratio both in benzene and in its absence. It has been shown that yields of reaction products are higher in the first case.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 3528223 США //С.А. 1971, v.74, 22694j.
- [2] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Медицина, 1972, т.1,2.
- [3] Месропян Э.Г., Карапетян З.Т., Дангян М.Т. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 904; Месропян Э.Г., Дангян М.Т., Ягубян Э.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №10, с. 888.
- [4] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. // ХГС, 1988, №1, с. 20; Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 1995, т. 31, вып. 10, с. 1557.
- [5] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. //ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 1, с. 118.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

УДК 541.6,64:678.763

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИ(1-АЦЕТОКСИ-1,2-ДИХЛОР-1,4-
БУТАНДИИЛ-СО-1-ХЛОР-1-БУТЕН-1,4-ДИИЛА)

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

Ереванский государственный университет

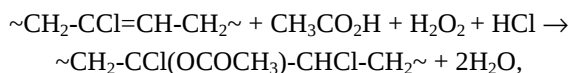
Поступило 3 III 2000

Разработан способ получения поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диила) из полихлоропрена. 1-Ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиильные единицы под действием диэтилентриамин и сульфата натрия превращаются в 5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонановые и 2-бутанон-1-сульфокислота-1,4-диильные единицы, соответственно.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами окислением полихлоропрена (ПХ) пербензойной кислотой или смесью уксусный ангидрид-пероксид водорода были получены поли(1-хлор-1,2-эпокси-1,4-бутандиил-со-1-хлор) и поли(1-хлор-2 бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диилы), соответственно [1,2].

В данной работе исследована реакция ПХ со смесью пероксид водорода-уксусная кислота в присутствии избытка хлорида водорода (1:1,5). Установлено, что в этих условиях хлорбутеновые фрагменты в полимере превращаются в 1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиильные:



т.е. получается поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (ПАДХБ). Образование ПАДХБ подтверждается ИК и ЯМР ^1H спектральными данными: ИК спектр (пленка), ν , см^{-1} : 2940 – 2970, 2860, 1450 – 1460, 1375 (C-H связи), 1730, 1770 пл. (C=O), 1220 (=C-O), 1110, 1050 (C-O), 770 (C-Cl), 1660 сл. (остаточные двойные связи). ЯМР ^1H спектр, δ , м. д.: 1.9(CH₃), 5,5-6,0 (CH=C), 3,8-4,6 (Cl-C-H) и 1,0-3,4 (CH₂).

Методом бромирования определены остаточные двойные связи [3], составляющие 20-26 % от общего количества хлоропrenoвых единиц, т. е. 74-80 % двойных связей ПХ подвергнуты окислению. Полученный полимер более стабилен, чем поли(1-хлор-1,2-эпокси-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил) и в основном дает те же реакции, что и последний. Так, ПАДХБ реагирует с ди(2-аминоэтил)амином, образуя поли(2,3-диметилен-1-(2-аминоэтил)-1,2,5,6-тетрагидропиразин-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил), который обратимо превращается в поли(5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонан-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) [4].

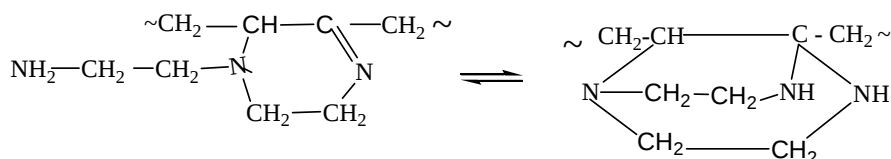
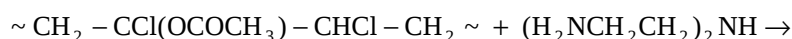


Таблица 1

Реакция ПАДХБ с ди(2-аминоэтил)амином

ПАДХБ, <i>г, ммоль</i>	ди(2-амино-этил)-амин, <i>г, ммоль</i>	Выход, <i>г</i>		Найдено,%						СОЕ по 0,1 <i>н</i> НСl, <i>мЭКВ/г</i>
		раство- римой части	нераст- воримой части	растворимый полимер			нераствори- мый полимер			
				С	Н	N	С	Н	N	
3,5; 17	1,9; 18	0,4	2,7	52,3	6,8	14,5	52,2	7,3	13,0	5,1
2,0; 9	1,3; 12	0,4	1,5				55,8	8,1	14,9	4,5; 9,8 ^a
3,5; 17	3,5; 34	1,7	1,8	49,7	6,8	20,0	52,3	7,3	14,5	
2,0; 9	3,9; 38	2,8	0,0	47,0	5,5	21,7				

а – СОЕ определена после набухания полимера в ДМФА.

Таблица 2

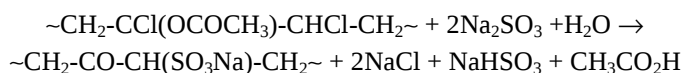
Взаимодействие ПАДХБ с сульфитом и гидросульфитом натрия

ПАДХБ, г, ммоль	Реагент	Выход, г	Найдено, %		СОЕ по 0,12 н КОН, мэкв/г
			С	Н	
3,5; 17	Na ₂ SO ₃ ^а	3,0	26,1	5,5	3,4
3,5; 17	NaHSO ₃	2,9	39,4	3,7	1,8
3,0; 14	NaHSO ₃ ^а	2,4	41,4	4,4	2,5; 2,5 ^б
3,0; 14	Na ₂ SO ₃ ^а	2,3			3,0; 3,0 ^б
3,0; 14	Na ₂ SO ₃	2,1	33,3	3,3	1,5; 1,5 ^б
3,0; 14 ^в	Na ₂ SO ₃	2,0	38,8	4,1	1,4; 1,6 ^б

а – добавлен катамин АВ; б – СОЕ определена после набухания полимера в ДМФА; в – в качестве растворителя вместо хлороформа использован бензол.

В зависимости от мольного соотношения ПАДХБ и амина получают частично растворимые полимеры (табл. 1). Нерастворимые полимеры являются слабоосновными анионитами, а растворимые – полиэлектролитами[4]. Полученные нерастворимые полимеры имеют статическую обменную емкость (СОЕ) 4,5 – 5,1 [5] и 9,8 *мэкв/г*, если полимер предварительно подвергнут набуханию в ДМФА. При большом избытке амина реакция протекает количественно.

Исследована также реакция ПАДХБ с сульфитом и гидросульфитом натрия в присутствии и в отсутствие катамина АВ.



В результате реакции образуется поли(2-бутанон-1-сульфокислота – 1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил), в ИК спектре которого имеются характерные поглощения сульфонатных групп при 1140 и 1050 и кетогрупп при 1710 *см*⁻¹.

Полученные полисульфонаты в воде не растворяются, но хорошо набухают. Определены СОЕ по 0,12 *н* раствору гидроксида калия (табл. 2), согласно которым при проведении реакции в присутствии катамина АВ в полимере концентрация сульфогрупп больше, чем в его отсутствие. В некоторых случаях СОЕ определены после предварительного набухания в ДМФА-СОЕ не увеличивается. СОЕ полученных катионитов изменяются в пределах от 1,4 до 3, а производных сульфокатионитов – 1,7 – 5,0 *мэкв/г* [5].

Экспериментальная часть

Использовали ПХ марки “Наирит”, полимер из бензольного раствора переосажден спиртом, ди(2-аминоэтил)амин марки “ч.д.а.”, сульфит натрия марки “ч.д.а.” без очистки. ИК спектры сняты на приборе “UR-20”, ПМР спектры – на “Тесла BS-497” 100 *МГц*, внутренний стандарт – ГМДС.

Поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил).

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и газопроводной трубкой, загружают 8,3 *г* (0,095 *моля*) полихлоропрена, растворенного в 45 *г* хлороформа, 23 *мл* уксусной кислоты, 11,6 *г* (0,104 *моля*, 30,5%) раствора перекиси водорода и при перемешивании пропускают 5 *г* (0,137 *моля*) хлорида водорода при 297 *К*. Реакционную смесь перемешивают 7 *ч* (реакция контролируется методом иодометрического титрования). По окончании реакции отделяют водный слой от хлороформного, удаляют под вакуумом 3/4 растворителя, осаждают полимер спиртом, промывают раствором гидрокарбоната натрия, а потом водой до нейтральной реакции. Полученный полимер переосаждают дважды из бензольного раствора спиртом. Выход 13,2 *г* (93 %).

Поли(2,3-диметилен-1-β-аминоэтил-1,2,5,6-тетрагидропиразин-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил). К хлороформному раствору ПАДХБ (на 1 г полимера используют 2 мл хлороформа) добавляют ди(2-аминоэтил)амин, на 1 г полимера 0,4 мл спирта. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на один день, затем нагревают на водяной бане с обратным холодильником 15 ч. Содержимое колбы отфильтровывают, осадок промывают спиртом, обрабатывают раствором поташа, промывают водой до нейтральной среды, спиртом и сушат при 323 К/2 кПа. К фильтрату добавляют поташ, хорошо перемешивают, оставляют на один день, содержимое колбы отфильтровывают, из фильтрата осаждают полимер смесью эфир-гексан и сушат.

Реакция ПАДХБ с сульфитом (гидросульфитом) натрия. К хлороформному или бензольному раствору ПАДХБ (на 1 г полимера используют 2,5 мл растворителя) прибавляют на 1 моль ПАДХБ 2 моля водного раствора сульфита или гидросульфита натрия (на 1 г соли используют 3,5 мл воды), в некоторых случаях на 1 г полимера добавляют 0,27 г 50 % водного раствора катамина АВ, хорошо перемешивают до образования эмульсии, затем кипятят с обратным холодильником 30 ч. Под вакуумом удаляют растворитель и осадок промывают водой до отсутствия сульфит-иона. Полимер переосаждают из ДМФА раствора смесью эфир-гексан и сушат при 323 К/1 кПа.

ՊՈԼԻ(1-ԱՅԵՏՕԶՄԻ-1,2-ԴԻԲԼՕՐ-1,4-ԲՈՒՏԱՆԴԻԻԼ-ՀԱՄԱ-1-ՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆ-1,4-ԴԻԻԼ)ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

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

Մշակվել է պոլիքլորոպրենից պոլի(1-ացետօքսի-1,2-դիքլոր-1,4-բուտանդիլ-համա-1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիիլ)ստացման եղանակ: Ստացված պոլիմերը փոխազդեցության մեջ դնելով դիէթիլենտրիամինի ու նատրիումի սուլֆիտի հետ ստացվել են համապատասխանաբար պոլի(5,9-դիմեթիլեն-1,4,6-տրիազաբիցիկլո[3.3.1]նոնան-համա-1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիիլ) և պոլի(2-բուտանոն-1-սուլֆոնաթթու-1,4-դիիլ):

SYNTHESIS AND REACTIONS OF POLY(ACETOXY-1,2-DICHLORO-1,4-BUTANDIYLE-CO-1-BUTEN-1,4-DIYLE)

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

The reactions of poly(chloroprene) with hydrogen peroxide, acetic acid and hydrogen chloride lead to chloroprene groups transformation into 1-acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiyle units. It is shown that reactions of 1-acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiyle units with diethylenetriamine and sodium sulfite lead to the 5,9-dimethylene-1,4,6-triazabicyclo[3.3.1] nonane and 2-butanon-1-sulfonic acid-1,4-diyle units respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е., Дургарян Н.А.* // ВМС, сер.Б, 1998, т. 40, No 7, с.1231.
- [2] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.560.
- [3] *Вайбель.* Идентификация органических соединений. М., ИЛ, 1957, с. 102.
- [4] *Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Аракелян Р.А.* // ВМС, сер.Б, 1996, т. 38, №2, с. 340.
- [5] *Салдадзе К.И., Пашков А.Б., Титов В.Е.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Хим. лит., 1960, с. 89.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.046.3

ВОДОСТОЙКАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

А. О. НОРАВЯН, Р. А. КАРАМЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х.Абовяна, Ереван

Поступило 7 XI 2001

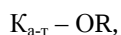
Получен модифицированный каолин, содержащий концевые полярные реакционно-способные группы, легко совмещающийся с водной дисперсией и при повышенных температурах образующий водостойкий шов.

Рис. 3, библи. ссылок 4.

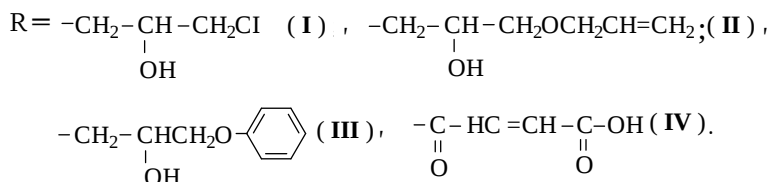
Несмотря на универсальность клеев на основе поливинилацетатной водной дисперсии (ПВАД) при склеивании субстратов различной природы из-за низкой водостойкости клеевого шва склеенных ими материалов область их использования ограничена. В клеях на основе ПВАД часто в качестве наполнителя используют каолин [1,2] с содержанием в таких системах 15% по массе.

Нами поставлена задача получить на основе каолина новые соединения с концевыми полярными реакционноспособными группами, которые способны вступать в конденсацию с основаниями клеев на основе ПВАД. С этой целью была проведена модификация каолина с различными органическими соединениями. Следует отметить, что каолинит состоит из смеси $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответственно [3, 4]. В соединении $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ Si-OH связи ковалентны, что дает возможность модификации различными органическими соединениями. В техническом каолините содержание $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ составляет 45-48% от общей формулы.

Для модификации каолинита использованы эпихлоргидрин (ЭХГ), аллилглицидиловый эфир (АГЭ), фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) и малеиновый ангидрид (МА), соответственно. В качестве катализатора для реакции между каолинитом и соединениями с оксиановыми группами использованы аммониевые соли, содержащие органические радикалы. В зависимости от природы органического радикала примерная формула модифицированного каолинита представляется в виде:



где



Окончательные структуры соединений I-IV до конца не исследованы и поэтому их, скорее всего, можно назвать аддуктами. Соединения I-III хорошо растворяются в этиловом спирте, ацетоне, сложных эфирах, ДМФА, ДМСО и ограниченно в воде. Соединение IV хорошо растворяется (при нагревании) в воде, ДМФА, ДМСО, нитробензоле, этиловом спирте. Соединения I-IV являются высоковязкими продуктами коричневого цвета, они исследованы с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа. В дальнейшем соединения I-IV и немодифицированный каолин в качестве наполнителей были использованы при разработке клеев на основе ПВАД.

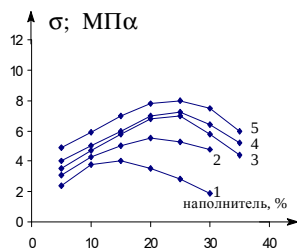


Рис 1. Зависимость прочности клеевого шва на равномерный отрыв от концентрации наполнителя: 1 – каолин, 2 – продукт III, 3 – продукт I, 4 – продукт IV, 5 – продукт II.

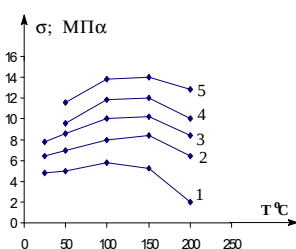


Рис 2. Зависимость прочности клеевого шва на отрыв от температуры отверждения: 1 – каолин, 2 – продукт I, 4 – продукт IV, 5 – продукт II.

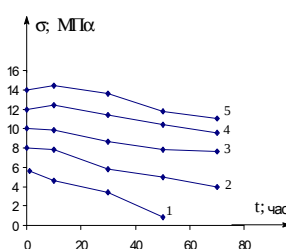


Рис 3. Зависимость прочности клеевого шва на отрыв от времени выдержки в воде склеенных субстратов: 1 – каолин, 2 – продукт III, 3 – продукт I, 4 – продукт IV, 5 – продукт II.

Для нахождения оптимального содержания наполнителя в клеях исследована зависимость прочности на отрыв склеенных субстратов из дерева (рис. 1). Из рис. 1 видно, что содержание соединений I-IV в ПВАД

композициях в пределах 20-25% приводит к оптимальным результатам, в то время как при использовании каолина максимальная прочность клея достигается при его содержании до 15%.

С учетом наличия полярных реакционноспособных функциональных групп в соединениях I-IV и их способности при повышенных температурах вступать в сшивки с основными компонентами ПВАД клея изучена зависимость прочности на равномерный отрыв от температуры склеивания. Как видно из рис. 2, оптимальной температурой отверждения клеевого шва, независимо от природы применяемого наполнителя, является 150°C. Выше этой температуры прочность клеевого шва снижается, что, по-видимому, связано с началом деструкции поливинилацетата.

Из рис. 3 можно заключить, что клеевые композиции, модифицированные каолином, теряют свою прочность после их пребывания в холодной воде через 50 ч, в то время когда клеи, модифицированные продуктами I- IV, после пребывания в воде в течение 70 и более часов обладают достаточной остаточной прочностью.

Таким образом, клеевые композиции на основе ПВАД, наполненных аддуктами модифицированного каолина, благодаря их водостойкости и физико-механическим показателям как более усовершенствованные можно использовать в мебельной промышленности.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений I-IV сняты на приборе “Nexus FT-YR Spektrofotometer”. Использованы каолин по ГОСТ 19608-74, малеиновый ангидрид марки “ч.д.а.”, фенилглицидиловый (ФГЭ), аллилглицидиловый эфиры (АГЭ), эпихлоргидрин (ЭХГ) очищали отгонкой, использовали фракции: ФГЭ – $T_{\text{кип}} 109^{\circ} - 110^{\circ}/5 \text{ мм рт. ст.}$, $n_d^{20} 1,53$; АГЭ – $T_{\text{кип}} 75^{\circ}/50 \text{ мм рт. ст.}$, $n_d^{20} 1,437$; ЭХГ – $T_{\text{кип.}} 112^{\circ}$, $n_d^{20} 1,4190$. Склеивание деревянных образцов проводилось следующим образом: клей наносился на склеиваемые поверхности слоем 150-200 мкм валиком или кистью, давалась открытая выдержка 1-1,5 мин, затем образцы накладывались друг на друга, запрессовывались под давлением 0,5-1 МПа в течение 30-35 мин. Прочность клеевых швов склеенных субстратов на равномерный отрыв определялась согласно ГОСТ 209-75. Отверждение клеевых швов при указанных температурах проводилось в течение 2,5 ч.

Взаимодействие каолина с ЭХГ, аллил-, фенилглицидиловыми эфирами. В реактор загружают 30 мл ДМФА, 5,16 г каолина, 50 мл ЭХГ (аллилглицидилового или фенилглицидилового эфиров) и 0,2 г тетраметил-аммонийхлорида. При интенсивном перемешивании температуру реакционной среды доводят до 115°C (до 140-150°C в случае аллил- и фенилглицидиловых эфиров). При указанных температурах перемешивание продолжают 8-10 ч. В процессе реакции наблюдается изменение цвета реакционной массы и

частичное растворение каолина. Реакционную массу охлаждают и фильтруют. Из фильтрата под вакуумом (15-20 мм рт. ст.) отгоняют ДМФА и непрореагировавший ЭХГ (аллил- или фенилглицидиловый эфир), высоковязкие массы неоднократно промывают хлороформом, эфиром и сушат под вакуумом (4-5 мм рт. ст.) при 60-70°C до постоянной массы.

Соединение I. Выход 45%. Найдено, %: С 16,7; Н 3,8. $C_{12}H_{28}O_{22}Si_4Al_4Cl_4$. Вычислено %: С 16,25; Н 3,16. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 780(C-Cl), 750 (Al-O); 850-900(Al-O-Si), 1020-1090 (Si-O-C); 1093-1081(Si-O-цикл тетрамера); 2850-2980 (CH, CH₂), 3300-3450(OH).

Соединение II. Выход 40%. Найдено, %: С 29,2; Н 4,0. $C_{24}H_{48}O_{26}Si_4Al_4$. Вычислено, %: С 29,75; Н 4,5. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 750 (Al-Cl), 850-900 (Al-O-Si), 1020-1080 (Si-O-C); 1093-1081(Si-O- цикл тетрамера); 1100-1180 (C-O-C), 1645((C=C)), 3350-3450(OH).

Соединение III. Выход 43,5%. Найдено, %: С 38,5 Н 3,5. $C_{36}H_{48}O_{26}Si_4Al_4$. Вычислено, %: С 38,85 Н 3,96. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 750 (Al-O); 850-900 (Al-O-Si), 1020-1090 (Si-O-C); 1093 – 1081 (Si-O- цикл тетрамера); 1500, 1600 (ph), 2850-2980 (CH, CH₂), 3350-3460(OH) 620.

Взаимодействие каолина с малеиновым ангидридом. В реактор загружают 30 мл ДМФА, 5,16 г каолина, 14,4 г малеинового ангидрида. При интенсивном перемешивании температуру реакционной среды доводят до 125-130°C и продолжают перемешивание в течение 7-8 ч. Реакционная масса окрашивается в коричневый цвет и наблюдается частичное растворение каолина. После этого реакционную массу охлаждают и фильтруют. Из фильтрата под вакуумом (15-20 мм рт. ст.) отгоняют ДМФА, оставшуюся массу неоднократно промывают хлороформом и эфиром. Сушат под вакуумом (4-5 мм рт. ст.) при 60-70°C до постоянной массы.

Соединение IV. Выход 41,5%. Найдено, %: С 20,6; Н 1,4. $C_{24}H_{48}O_{26}Si_4Al_4$. Вычислено, %: С 21,14; Н 1,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 750 (Al-O); 850-900 (Al-O-Si), 1030-1080 (Si-O), 1640 (>C=C<), 1720 (-COOH), 3350-3450 (OH).

ՋՐԱԿԱՅՈՒՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏԻԱ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԵՏՍՏԱՅԻՆ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ռ. Ա. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Պոլիվինիլացետատային ջրային դիսպերսիայի հիմքով սուսինձների սոսնձային կարին բարձր ամրություն և ջրակայունություն ապահովելու համար առաջարկվում է որպես լցանյութ օգտագործել մոդիֆիկացված կաուչին, որը պարունակում է ծայրային բենտային ռեակցիոնընդունակ խմբեր, հեշտությամբ համատեղվում է ջրային դիսպերսիայի հետ և բարձր ջերմության դեպքում առաջացնում է կայուն սոսնձային կար:

THE BRIEF CONTENTS OF WATER-RESISTANT COMPOSITION ON THE BASE OF POLIVINILATSETAT WATER DISPERSION (PWD) ARTICLE BY

A. O. NORAVYAN, R. A. KARAMYAN and M. L. ERITSYAN

We suggest to use a filling agent kaolin modified by capable organic compounds in order to increase a water resistance of glues on the base of PWD. Kaolin was modified by epichlorohydrin, phenilglitsidil and allilglitsidil ethers as well as by maleinic anhydride. The kaolinit of glitsidil groups containing the combinations is modified in the mass. The modification of kaolinit by maleinic anhydride is conducted with a polar aprotic resolvers, particularly with a dimetylphormaldegid. Unlike kaolin, the modified kaolinit is well diluted both in water and a many organic resolvers. It gives us a possibility to increase considerably its concentration in glue on the base of a PWD. WE have found that a glue on the base of a PWD filled by the modified kaolinit, creates a water-resistant glutinous joint which is capable to work a long time under the high damp.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ерицян М.Л., Карамян Р.А., Неговорина Т.Г., Саргарян Н.А.* А.с. 810749(1980) // Б.И. 1980 №3.
- [2] *Неговорина Т.Г., Исаева Т.Г., Ерицян М.Л.* А.с. 677467(1979) // Б.И. 1979, №4.
- [3] *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М., Изд. литературы по геологии и охране недр, 1956, с. 462.
- [4] *Самойлов В.Ф. Мельников И.Л.* Каолин. М., Химия, 1951.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА И ТОЛУОЛА
НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛАЦЕТАТА С БУТИЛАКРИЛАТОМ

Փ. Օ. ԿԱՐԱՔԵՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՅԱՆ, Մ. Յ. ԱՏԱՏՄՅԱՆ և Վ. Տ. ԿԻՇՈՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 17 III 2002

Проведена сополимеризация винилацетата (ВА) и бутилакрилата (БА) в среде 6% водного раствора поливинилового спирта (ПВС) в присутствии инициатора радикальной полимеризации. Изучена зависимость средних размеров частиц ($\bar{r}$) от содержания ВА и БА в сополимере, а также от объема добавляемых малых количеств этилацетата (ЭА) и толуола (Тол). Показано, что этим путем можно модифицировать сегменты ВА и БА в сополимере, а также клеящую способность поливинилацетатных (ПВА) водных дисперсий.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Ранее было показано наличие взаимосвязи между структурой, распределением функциональных групп (РФГ) и адгезией полимера к различным субстратам [1-5]. Важное значение имеет также смачиваемость поверхности склеиваемого материала, зависящая от наличия функциональных групп, а для сополимера клеящего назначения – молекулярное массовое распределение, конформация сегментов полимера, размеры дисперсных частиц и др. [5-11].

Целью настоящего исследования является модифицирование водных дисперсий сополимеров клеящего назначения путем изменения состава лиофильных растворителей, влияющих на конформацию полимерных сегментов на примере водных дисперсий сополимеров ВА и БА.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию ВА с БА проводили в среде 6% водного раствора поливинилового спирта (ПВС) под током гелия с постепенным добавлением ВА

при рН 3÷3,5, поддерживаемом муравьиной кислотой. Продолжительность процесса 7-9 ч, максимальная конверсия сополимеризации 97-98%. Полимеризацию осуществляли начиная с температуры 338К, постепенно повышая ее до 357К. Содержание БА в исходной смеси варьировалось от 2 до 12%. В качестве инициатора использовали реактив фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,5 \text{ моль/л}$). Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Средние размеры частиц дисперсии ($\bar{r}$) определены колориметрически при длинах волн 340, 400, 440, 490, 540 и 590 нм с использованием данных таблиц из [11]. Как показали исследования (рис.1), кривая зависимости радиуса дисперсных частиц от содержания БА в сополимере проходит через минимум.

Таблица 1

Условия проведения сополимеризации в водной дисперсии

[БА], мл	[БА] в % от [ВА]	[ДАК], моль/л	[H_2O_2], моль/л
106	2	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$
103	4	—	—
101	6	—	—
99	8	—	—
96,7	10	—	—
94,6	12	—	—
106	2	0,09	$1,6 \cdot 10^{-3}$
103	4	0,09	$1,5 \cdot 10^{-3}$
101	6	—	—
99	8	—	—
96,7	10	—	—
94,6	12	—	—

Примечание: сополимеризация проводилась в 6% водном растворе ПВС в соответствии с заводским регламентом, t° полим. 65-80°C.

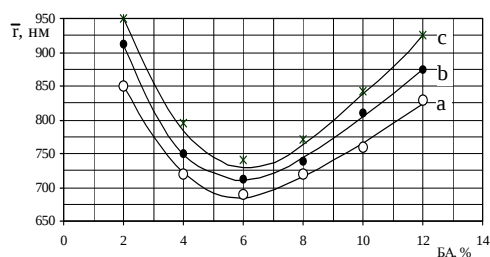


Рис. 1. Зависимость радиуса частиц от содержания бутилакрилата: а – в отсутствие растворителя, б – в 12% этилацетате, с – в 12% толуоле.

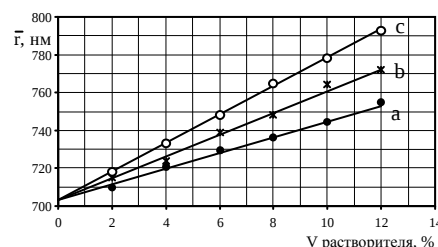


Рис.2. Зависимость изменения средних размеров частиц дисперсии от объема добавленного растворителя: • – ЭА, * – толуол, 0 – (ЭА +Тол).

Уменьшение ($\bar{r}$) при увеличении содержания более гидрофобного БА от 2 до 6% можно объяснить изменением гидрофобно-гидрофильного баланса (ГЛБ) сополимера в сторону повышения гидрофобности, приводящего к

плотной упаковке дисперсных частиц. При дальнейшем увеличении содержания БА (8(12%)), очевидно, протекает флокуляция частиц дисперсии, приводящая к росту ($\bar{r}$). При добавлении к дисперсии ЭА или толуола в объеме 12% оба растворителя солюбилизуются, локализуясь в дисперсных частицах. Соплимерные частицы набухают, что приводит к увеличению их размеров, при этом не изменяется вид зависимости ($\bar{r}$) от БА. В случае ЭА увеличение ($\bar{r}$) меньше, чем в случае толуола, поскольку ЭА из-за растворимости в воде не полностью локализуется в дисперсных частицах.

Изучалась зависимость ($\bar{r}$) от природы и объема добавляемого растворителя. Она оказалась линейной и для дисперсий с 4% содержанием БА (рис.2). Установлено, что модифицированная органическими растворителями дисперсия по сравнению с ее немодифицированным аналогом в качестве клеевой композиции отличается более высокими физико-механическими показателями.

Водная дисперсия модифицированной ЭА и толуолом композиции, а также ее немодифицированный аналог в качестве связующего были использованы для склеивания дерева. Оптимальные данные этих результатов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Прочностные данные сополимерной дисперсии модифицированной ЭА и Тол. по сдвигу и отрыву дерево-дерево

БА, %	Прочность на отрыв/сдвиг, МПа 10^{-1}											
	этилацетат, %						толуол, %					
	2	4	6	8	10	12	2	4	6	8	10	12
6	7,56	8,0	8,25	8,45	8,52	8,0	7,8	8,35	8,6	8,8	8,6	8,0
	7,6	8,6	9,0	9,2	9,1	8,5	8,4	9,2	9,6	9,4	9,3	7,8
8	7,7	8,0	8,4	8,6	8,7	8,1	7,9	8,0	8,4	8,5	8,3	8,1
	8,1	8,65	9,0	9,1	9,0	8,7	8,3	9,1	9,5	9,1	9,0	8,5
Стандарт БА=0	7,3	7,5	8,0	8,3	8,4	7,8	7,8	8,1	8,3	8,4	8,6	8,1
	5,1	5,4	5,7	6,1	6,0	5,4	5,7	6,1	6,2	7,1	7,0	5,9

Приведенные в табл. 2 данные дают основание полагать, что органические растворители, солюбилизуя внутри частичек полимера, способствуют их набуханию и раскрытию полимерных функциональных групп, ответственных за увеличение общей силы взаимодействия с поверхностью субстрата.

ԷԹԻԼԱՑԵՏՍՏԻ ԵՎ ՏՈԼՈՒՈԼԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍ - ԲՈՒՏԻԼԱԿՐԻԼՍ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ԱՂՀԵԶԻՈՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ֆ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Վ. Ս. ՔԻՇՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլսպիրտի ջրային լուծույթում բուտիլակրիլատի պարունակության ազդեցությունը ռադիկալային

մեխանիզմով վինիլացետատ-բուտիլակրիլատ համապոլիմերացման փոխարկման խորության, ստացված համապոլիմերի ջրային դիսպերսիայի դիսպերզացման միջին չափի վրա: Ցույց է տրված որ փոքր ծավալներով (մինչև 12 % ըստ ծավալի) էթիլացետատ կամ տոլուոլ ավելացնելով կարելի է պոլիվինիլացետատ-պոլիբուտիլակրիլատ համապոլիմերում մոնոմերային տվյալ օղակով հարուստ սեգմենտը ընտրողաբար սովատացնել: Այս ճանապարհով սկզբունքորեն հնարավոր է դառնում փոփոխել սոսինձ-սուբստրատ փոխադարձ ադիզիայի չափը: Հետևաբար, փոփոխելով սոմոնոմերների հարաբերությունը ելային խառնուրդում, կարելի է ստանալ համապոլիմերներ, որոնց մեջ տարբեր կլինի երկու սոմոնոմերների օղակների թվերի հարաբերությունը: Ուրեմն, ավելացնելով համապատասխան լուծիչ, հնարավոր է լավացնել դիսպերսիայի սոսնձող հատկությունները: Այս վարկածը հաստատված է անմիջական փորձերով՝ ուսումնասիրելով էթիլացետատի և տոլուոլի ներկայությամբ բուտիլակրիլատի հավելույթների ազդեցությունը սոսնձված փայտ-փայտ սոսնձային կարի ամրության վրա:

STUDY OF THE INFLUENCE OF ETHYLACETATE AND TOLUENE ON ADHESION PROPERTIES OF AQUEOUS DISPERSIONS OF VINYLACETATE - BUTYLACETATE COPOLYMER

F. H. KARAPETYAN, N. M. BEYLERYAN, M. Z. ASATURYAN and V. S. KISHOYAN

The influence of butylacrylate content on conversion degree of vinylacetate-butylacrylate radical copolymerization in aqueous solution of polyvinylalcohol, on the viscosity of obtained aqueous dispersion and on the mean size of dispersed particles has been studied. Adding few quantities (up to 12% by volume either ethylacetate (EA) or toluene) each of which selectively solvate polyvinylacetate or polybutylacrylate units the possibility of VA-BA copolymer aqueous dispersion modification has been studied too. By this way one can improve their adhesive properties. This hypothesis has been confirmed by direct experiments.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Басин В.Е. Адгезионная прочность. М., Химия, 1981.
- [2] Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова думка, 1980.
- [3] Гуль В.С. Структура и прочность полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1978.
- [4] Берман А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. 2-е изд. М., 1974.
- [5] Кардашов Д.А. Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976.
- [6] Липатов Ю.С., Веселовский Р.А., Значков Ю.К. // ДАН СССР, 1978, т. 233, №1, с. 174.
- [7] Smets C. //Pure and Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 253.
- [8] Napper D., Parts A. // J.Polym. Sci., 1963, v. 61, №171, p. 113.
- [9] Кардашов Д.А. Полимерные клеи. М., Химия, 1983.
- [10] Клеи и их применение в технике / Под ред. Е.М.Бляхмана, В.Г.Каргозова. Л., ЛДНГП, 1975, с.114.
- [11] Heller W., Bhatnaqar H.L., Nakagaki M. // J. Chem. Phys., 1962, v. 36, №5, p. 1163-1170.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.765

ОБОГАЩЕНИЕ МУСКОВИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЦАХКУНЯЦКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ФЛОТАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

А. А. ХАЧАТРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, П. М. БАРТИКЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

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

Управление геологии при министерстве охраны природы, Ереван

Поступило 10 IX 2001

Химическим, рентгенографическим и термографическим методами изучена представительная проба Цахкуняцкого метаморфического комплекса. Установлено, что проба содержит мусковит, хлорит и кварц. Предложены схема и основные параметры флотационного обогащения, позволяющие получить мусковитовый концентрат и кварцевый песок, пригодный для варки тарного стекла.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 6.

За последнее время возрос интерес промышленности к мелкочешуйчатому мусковиту как сырью для производства молотой слюды [1]. За рубежом, в частности в США, молотая слюда находит широкое применение в самых различных отраслях промышленности: как наполнитель для усиления в термопластичных и термоустойчивых смолах, для улучшения коэффициента изгиба и сжатия, в производстве обоев, резины, пластмасс, керамики, сухой штукатурки, битумных и клеевых покрытий [2], пенослюды, изоляционных покрытий и лакокрасочных изделий [3].

Молотую слюду получают как из отходов листовой слюды, так и из мелкочешуйчатого мусковита, содержащегося в различных метаморфических изверженных породах.

В республике Армения отсутствуют залежи листовой слюды. Однако на Цахкуняцком хребте распространены мусковитсодержащие метаморфические сланцы [4]. Метаморфический комплекс представлен разнообразными

сланцами: кварц-биотит-хлорит-мусковитовыми, ильменит-слюда-кварцитовыми, турмалин-кварцит-мусковитовыми и другими, содержащими разное количество мусковита. В кварц-мусковитовых сланцах с переменным содержанием биотита и мусковита содержание мусковита достигает 70 об.% [4].

Геологическим управлением РА представлена представительная проба из Цахкуняцкого метаморфического комплекса. Химический состав этой пробы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав (масс.%) мусковитсодержащей пробы

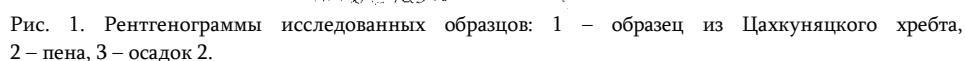
Состав, масс. %										
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
78,49	0,25	1,57	10,56	1,20	2,27	<0,1	0,08	0,1	2,58	1,91

На рентгенограмме пробы (рис.1.1) присутствуют определяющие линии [5] мусковита с d -9,83; 4,95; 2,00 Å; хлорита – 6,97; 4,71; 3,52 Å и природного β -кварца – 4,25; 3,34; 1,82; 1,54; 1,36 Å.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

С целью получения концентрата проводились исследования по обогащению мусковитсодержащей породы. Возможные методы обогащения основаны на таких физических свойствах слюд, как повышенная магнитная проницаемость, низкое значение электрической проводимости, большой коэффициент трения и высокая степень гидрофобности поверхности [6]. В литературе [6] описан опыт флотационного отделения биотита от граната. Схема флотационного обогащения образца из Цахкуняцкого хребта показана на рис. 2.

Подготовка пробы к флотации проходит следующие этапы: дробление образца механическим способом до размера 5 мм, мокрое измельчение в лабораторной шаровой мельнице емкостью 1 л и мокрый рассев на сите №063. Пульпа с фракцией 0,63 мм добавочно разбавлялась водой из расчета одной весовой части твердого на четыре-пять весовых частей воды. В качестве флотореагента использован олеинат натрия.



Для улучшения селективности процесса в пульпу перед флотацией подавался раствор силиката натрия из расчета 160 мг на 1 кг навески. Флотация проводилась на флотационной машине марки “АЕ 2046 М” до окончания пенообразования (10-15 мин). Пена фильтровалась отдельно. Через 10 мин из пульпы отделялась неоседаемая часть пульпы. Весовое соотношение фракции соответственно 1:0,92:2. Полученные фракции подвергались химическому, термографическому и рентгенографическому анализу. Результаты химического анализа фракции приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав фракций после флотационного обогащения

Фракция	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Пена	53,63	0,36	2,96	24,62	0,97	4,95	<0,1	0,1	0,32	5,90	5,24
Осадок1	80,11	0,27	1,56	9,78	1,25	1,68	<0,1	0,06	0,17	2,76	1,84
Осадок2	87,42	0,25	1,37	4,71	0,83	1,29	<0,1	0,05	0,10	1,08	1,88

На рентгенограмме пенной фракции (рис. 1.2) замечено усиление интенсивности определяющих линий мусковита и хлорита, что соответствует химическому анализу (увеличению количества Al₂O₃, MgO, K₂O, Fe₂O₃ и, наоборот, уменьшению количества SiO₂). Термограмма пены представлена на рис. 3.1. Небольшие эндотермические остановки при температурах 630 и 750° С обусловлены присутствием хлорита. Эндо-эффект при 850° С, при котором потеря веса составляет 3,2%, соответствует удалению конституционной влаги мусковита. Пик при 940° С (без весовых изменений) можно приписать иллиту (начальная стадия разложения мусковита). Эндо-эффект при 1030-1090° С обязан распаду мусковита. Общая потеря веса составляет 5,1%.

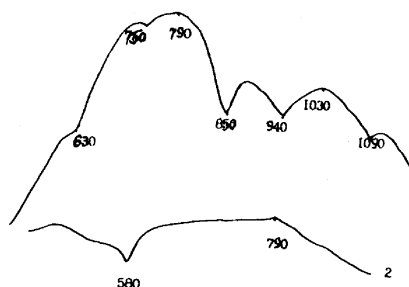


Рис. 3. Термограммы фракций после флотации: 1 – пена, 2 – осадок.

Рентгенограмма осадка 2 (рис. 1.3) характеризуется интенсивными линиями кварца (SiO₂ – 87,43%). Имеются также неинтенсивные линии мусковита и хлорита. На термограмме осадка 2 (рис. 3, кр. 2) имеется эндо-эффект при 580°С, что характерно превращению β-кварца в α-кварц. Осадок 2 после флотации рекомендован для варки тарного стекла. Составы стекла

апробированы в лабораторных условиях. Сварены составы стекол для широкогорлой тары. Температура варки 1420-1450°C, время выдержки 1 ч. Проведенные исследования подтвердили возможность использования осадка 2 в качестве исходного сырья для варки тарного стекла.

Таким образом, предложена безотходная технология переработки мусковитсодержащих пород Цахкуняцкого месторождения, позволяющая получить мусковитовый концентрат и кварцевый песок, пригодный для варки тарного стекла.

ԾԱՂԿՈՒՅԱՑ ՄԵՏԱՄՈՐՖԻԿ ՀԱՄԱԼԻՐԻ ՄՈՒՄԿՈՎԻՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀՈՒՄՔԻ ՀԱՐՍՏԱՑՈՒՄԸ ՖԼՈՏԱՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Պ. Մ. ԲԱՐՏԻԿՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ծաղկունյաց մետամորֆիկ համալիրի բնութագրական նմուշը ուսումնասիրված է քիմիական, ռենտգենագրաֆիկ և թերմիկ անալիզի եղանակներով: Հաստատված է, որ նմուշը պարունակում է մուսկովիտ, քլորիտ և կվարց: Առաջարկվում է մուսկովիտային խտանյութ ստանալու համար ֆլոտացիոն հարստացման հիմնական պարամետրերը և սխեման:

FLOTATION OF MUSCOVITE CONTAINING METAMORPHIC COMPLEX ORES OF TSAKHUN REGION

**A. A. KHACHATRYAN, O. V. GRIGORYAN,
P. M. BARTIKYAN and G. H. GRIGORYAN**

Characteristic specimen of Tsakhun region metamorphic complex ores were investigated by the chemical, X-ray and thermal analysis-tool methods. It was attested that muscovite, chloride and quartz are present in the samples in concern. The basic parameters for running flotation of the ores to obtain muscovite concentrate were deduced.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Токманов П.П., Зорин Ю.М. // Сб. Новые виды неметаллических полезных ископаемых. М., Наука., 1975, 69 с.
- [2] Фустов И.М., Павленко В.И., Киряк И.И. Заявка РФ 93053320/04 (1993)//Б.И. 1996, №20.
- [3] Келуп V.Y. Oil and Colour Chem. Assoc., 1998, v. 81, №7, p. 350.
- [4] Агамалян В.А. Строение и состав осадочных, вулканогенно-осадочных и метаморфических формаций – Докембрий – нижний полеозой. Геология Арм. ССР, Ереван, 1974, с. 9.
- [5] Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шурыгина Е.А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М., Изд. АН СССР, 1952, 186 с.
- [6] Бергер Г.С., Ефимов И.А. Методы выделения мономинеральных фракций, М., Госгеологоиздат, 1963, 227 с.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.65+546.663

РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДАТА ТЕРБИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОСЛЕ ПОТЕРИ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ

Идентификацию фаз в образце молибдата тербия $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$, синтезированном нами методом осаждения из водных растворов, проводили на основе анализа дифракционной картины, получаемой при исследовании образца методом порошка. Съемка проводилась в кварцевой кювете на модернизированной установке “URD-6”, на $Cu-K\alpha$ -излучении (никелевый раствор) в режиме интегрального счета с определением межплоскостных расстояний на компьютере РС 486; индицирование проводилось по специальной компьютерной программе.

Дифрактограмма образца $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ не соответствует имеющимся данным Банка JCPDS (карточки 28-1286 и 25-0934) для $Tb_2(MoO_4)_3$. Данных по кристаллогидрату молибдата тербия в карточке не имеется. Исходные компоненты практически отсутствуют. Индицирование дифрактограммы показало, что $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ — соединение, имеющее моноклинную решетку с параметрами элементарной ячейки: $a=11,12$ (2) $\text{\AA}$; $b=6,313$ (6) $\text{\AA}$; $c=5,077$ (5) $\text{\AA}$; $\beta=91,3$ (1); $v=356,4$ (5) $\text{\AA}^3$. Соединение с подобными данными в Банке данных отсутствует. Для определения количества молекул воды в гидрате молибдата тербия был проведен термический анализ образца $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$, включающий термогравиметрический (ТГА и ДТГ) и дифференциально-термический (ДТА) методы. С этой целью использовали дериватограф “Q-1500” при нагревании в интервале температур 25-900°, со скоростью нагрева 10-15°С/мин (внутренний стандарт — Al_2O_3 , навеска ~0,15-0,30 г), охлаждение — в режиме остывания печи (рис. 1).

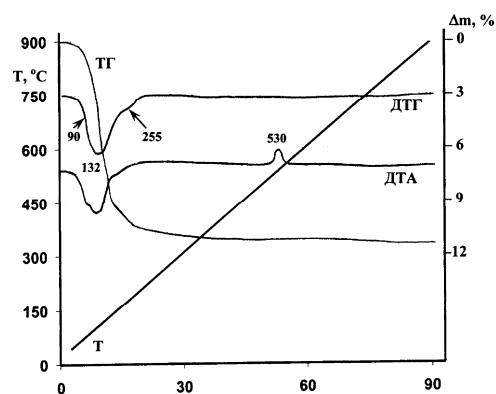


Рис. 1. Дериватограмма $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Термический анализ показал, что трехстадийное разложение ($\Delta m_{\text{общ.}}$ (11,2 масс.%) образца молибдата тербия происходит в интервале от 60 до 410°C (эндо-эффекты с максимумами при $T=90$, 132 и 255°C). Анализ данных, касающихся потери массы образцом $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, показал, что в обсуждаемом соединении содержание кристаллизационной воды равно 5,6 молекул H_2O на одну формульную единицу.

При более высоких температурах (530°C) на ДТА обнаружен экзо-эффект. Мы предполагаем, что идет процесс полиморфного превращения. Это толкнуло нас на мысль провести рентгенофазовый анализ массы образца, оставшейся после термического анализа, в тех же условиях. Выяснилось, что полученные данные РФА не имеют сходства с данными синтезированного нами соединения $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Индексирование показало, что образец имеет ромбоэдрическую симметрию с параметрами элементарной ячейки: $a=11,257$ (10) Å; $b=6,018$ (4) Å; $c=10,190$ (6) Å; $v=690,3$ (7) Å³. Полученные нами данные не соответствуют данным Банка JCPDS (карточки 28-1286, 25-0934 и 84-0089) для $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также для других молибдатов РЗЭ.

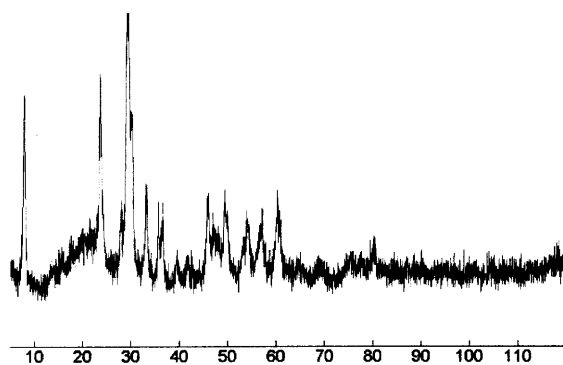


Рис. 2. Данные РФА образца $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ после термического анализа.

Таким образом, исследования показали, что полученный нами $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot 5,6H_2O$ – новое соединение. После потери гидратной воды оно превращается в другую структуру, не имеющую аналога в Банке JCPDS.

Работа выполнена на кафедре химии и физики высоких давлений химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

**ՏԵՐԲԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՌԵՆԳԵՆԱՖԱԶԱՅԻՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԶՐԻ
ՀԵՌԱՑՈՒՄԻՑ ՀԵՏՈ**

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Կ. Պ. ԲՈՒՐԴԻՆԱ և Մ. Գ. ԺԻԺԻՆ

Կատարվել է տերբիումի մոլիբդատի ռենգենաֆազային հետազոտություն և ուսումնասիրվել են նրա կառուցվածքային փոփոխությունները բյուրեղաջրի հեռացումից հետո: Ուսումնասիրության արդյունքները համեմատվել են JCPDS Բանկի տվյալների հետ և պարզվել է, որ Բանկում նմանակն ունեցող միացություն՝ $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot 5,6H_2O$ չկա:

**X-RAY PHASES RESEARCH OF MOLIBDATE OF TERBIUM
AND STRUCTURAL CHANGES AFTER THE LOSS OF HYDRATED WATER**

L. G. NERSISYAN, K. P. BOURDINA and M. G. DZIDZIN

X-Ray phases analysis of molibdate of terbium carried out, structural changes had been observed after the loss of hydrated water. It has been established, that we have received a new combination, which does not exist in JCPDS Bank – $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot 5,6H_2O$.

Ереванский государственный университет
Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

**ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ Լ.Գ.
ԲՈՒՐԴԻՆԱ Կ.Պ.
ԺԻԺԻՆ Մ.Գ.**

Поступило 23 VII 2003

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, краткие сообщения, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной – 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепление приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц. В виде кратких сообщений (не более 4-х страниц машинописного текста) может быть опубликован материал, дополняющий или корректирующий ранее опубликованный, но не требующий публикации в виде полной статьи.

Необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не рекомендуется. Редакция сохраняет за собой право принимать решение о сокращении и объединении материалов.

4. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала, заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами.

5. Авторы должны снабжать статьи индексом Универсальной десятичной классификации (УДК).

6. В статьях должно быть принято в основном следующее расположение материала:

а) Заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города.

б) Краткое резюме (500-600 знаков), содержащее изложение основных результатов исследования. Использование сокращений и условных обозначений в резюме недопустимо. К статьям, написанным на русском языке, дополнительно следует представить резюме на армянском и английском языках. Английское резюме рекомендуется представить объемом в одну полную страницу в тщательно отредактированном виде.

в) Вводная часть, содержащая краткое критическое рассмотрение ранее опубликованных работ в данной области и цель работы.

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру,

условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

[1] Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М., Мир, 1974, с.255.

Статьи из журналов

[1] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. //Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №1, с.35.

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հնդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանթաշյան Ա.Հ., Ավետիսյան Ա.Մ., Մակարյան Է.Մ. Մեթանի դանդաղ այրման առանձնահատկությունները SO_2 գազի առկայությամբ .	5
Գևորգյան Մ.Գ., Բելլերյան Ն.Ս. Ջրային լուծույթներում բենզիլամին- կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիայի հարուցման մեխանիզմը	17
Գալստյան Ա.Ս., Գաբրիելյան Լ.Ս., Մարգարյան Շ.Ա. Միզանյութի դիմերիլսուլֆոքսիդային լուծույթների դիէլեկտրիկ նեղաքսացիան	27

Անօրգանական քիմիա

Գրիգորյան Ա.Շ. Միլիկագելի վրա նստեցված պալադիում, պալադիում-արծաթ և պալադիում-պղինձ կատալիզատորների ակտիվությունը և տեսակարար մակերեսը	34
--	----

Անալիտիկ քիմիա

Առստամյան Ժ.Մ., Մուշեղյան Գ.Տ., Եղիազարյան Ս.Դ. Երկաթի էքստրակցիոն ֆոտոմետրիկ որոշումը մեթիլ կանաչով բնական ջրերում և արտադրական հոսքաջրերով	39
--	----

Օրգանական քիմիա

Հովակիմյան Ս.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Հակոբյան Շ.Ֆ., Քոչարյան Ս.Տ. β,γ -Չհագեցած և արիլ-, բենզիլ- կամ ֆենիլէթիլօքսիկարբոնիլմեթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը	43
Հովակիմյան Ս.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Քոչարյան Ս.Տ., Փանոսյան Հ.Ա. 2,5-Դիմեթիլբենզիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորման ուսումնասիրումը	52
Շահբազյան Լ.Հ., Բաբախանյան Ա.Վ., Բաբայան Ժ.Ռ., Քոչարյան Ս.Տ. 4- Արիլօքսի-2-բուտենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը	59
Դովլաթյան Վ.Վ., Էլիագյան Կ.Ա., Պիվագյան Վ.Ա., Ղազարյան Է.Ա., Ենգոյան Ա.Փ. 2-(4-Մեթիլ-6-արիլօքսիպիրիմիդինիլ-2- օքսի)ալկանկարբոնաթթուների ալկիլային էթերները	65
Աթթարյան Հ.Ս., Մարտիրոսյան Ս.Ս., Հասրաթյան Գ.Վ., Մացոյան Ս.Գ. Բրոմի ատոմի նուկլեոֆիլ տեղակալումը քլորով 1-(β - բրոմէթիլ)պիրազոլներում	70
Հովհաննիսյան Ա.Շ., Նորավյան Ա.Ս. 2,4-Դիթիոտետրահիդրոպիրիդո- [4',3':4',5]թիենո[2,3-d]պիրիմիդինի սինթեզը	72
Սարգսյան Ա.Բ., Վարդանյան Ս.Օ., Մարգարյան Է.Ա., Ղուկասյան Թ.Ղ., Շիրինյան Է.Ա. 1-Իզոխրոմանիլ մեթիլամինի N-արիլալկիլ տեղակալված ածանցյալների սինթեզը և նրանց α - ադրենոմեկուսացնող հատկությունների ուսումնասիրությունը	75
Մարկոսյան Ա.Ի., Դիլանյան Ս.Վ., Կուռոյան Ռ.Հ. Սպիրո(բենզո[h]սի- նազոլին-5,1'-ցիկլոպենտանի) հետ կոնդենսված տրիազոլների և տետրազոլների սինթեզը	79
Վարդանյան Ռ.Ս., Ադամյան Է.Ա., Շեյրանյան Ս.Ա. Նոր պոտենցիալ ամինապրոպանոլային շարքի β -ադրենոպաշարիչների սինթեզը	87
Գալստյան Լ.Խ., Ավետիսյան Կ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Արիլսուլֆոթթթուների ֆունկցիոնալ տեղակալված տրիքլորմեթիլբենզիլ էթերների սինթեզը	92

Մեսրոպյան Է.Գ., Համբարձումյան Գ.Բ., Ավետիսյան Ա.Ա., Մելիքյան Գ.Ս., Գալստյան Ա.Ս. 2,2-Դիտեղակալված-4-(5 ¹ -ամինո-2 ¹ -բենզոթիազոլոթիոմերիլ)-4-բուտանոլիդների սինթեզ.....	97
Դուրգարյան Ա.Հ., Առաքելյան Ռ.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա. Պոլի(1-ացետոքսի-1,2-դիքլոր-1,4-բուտանդիլ-համա-1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիլի)սինթեզը և փոխարկումները	101

Պոլիմերների քիմիա

Նորավյան Ա.Հ., Քարամյան Ռ.Ա., Երիցյան Մ.Լ. Ջրակայուն կոմպոզիցիա պոլիվինիլացետատային ջրային դիսպերսիայի հիման վրա	106
Կարապետյան Ֆ.Հ., Բեյլերյան Ն.Ս., Ասատուրյան Մ.Ջ., Քիչոյան Վ.Ս. Էթիլացետատի և տոլուոլի ազդեցության ուսումնասիրությունը վինիլացետատ-բուտիլակրիլատ համապոլիմեր պարունակող ջրային դիսպերսիայի ադիեզիոն հատկությունների վրա.....	111

Քիմիական տեխնոլոգիա

Խաչատրյան Ա.Ա., Գրիգորյան Օ.Վ., Բարտիկյան Պ.Ս., Գրիգորյան Գ.Հ. Ծաղկունյաց մետամորֆիկ համալիրի մուսկովիտ պարունակող հումքի հարստացումը ֆլոտացիոն եղանակով	115
--	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Ներսիսյան Լ.Գ., Բուրդինա Կ.Պ., Ժիժին Մ.Գ. Տերբիումի մոլիբդատի ռենգենաֆազային ուսումնասիրումը և կառուցվածքային փոփոխությունները բյուրեղաջրի հեռացումից հետո	120
--	-----

Կանոններ հեղինակների համար	123
---	------------

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.</i> Кинетические особенности медленного горения метана в присутствии SO ₂ газа.....	5
<i>Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М.</i> Механизм инициирования реакции окисления бензиламина персульфатом калия в водных растворах	17
<i>Галстян А.С., Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А.</i> Диэлектрическая релаксация растворов карбамида в диметилсульфоксиде.....	27

Неорганическая химия

<i>Григорян А.Ш.</i> Активность и удельная поверхность нанесенных на силикагель палладиевых, палладий-серебряных и палладий-медных катализаторов.....	34
---	----

Аналитическая химия

<i>Арстамян Ж.М., Мушегян Г.Т., Егиазарян С.Д.</i> Экстракционно-фотометрическое определение железа метиловым зеленым в природных и сточных водах.....	39
--	----

Органическая химия

<i>Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Акопян Ш.Ф., Кочарян С.Т.</i> Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих β,γ-непредельную и арил-, бензил- или фенилэтилоксикарбонил-метильную группы	43
<i>Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Кочарян С.Т., Паносян Г.А.</i> Изучение перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих 2,5-диметилбензильную группу.....	52
<i>Шахбазян Л.Г., Бабаханян А.В., Бабаян Ж.Р., Кочарян С.Т.</i> Перегруппировка Стивенса аммониевых солей с участием 4-арилокси-2-бутенильной группы.....	59
<i>Довлатян В.В., Элиазян К.А., Пивазян В.А., Казарян Э.А., Енгоян А.П.</i> Алкиловые эфиры 2-(4-метил-6-арилокси-пиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот	65
<i>Аттарян О.С., Мартиросян С.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.</i> Нуклеофильное замещение атома брома хлором в 1-(β-бромэтил)пиразолах.....	70
<i>Оганисян А.Ш., Норавян А.С.</i> Синтез 2,4-дифтотетрагидропиримидо[4',3':4'5]тиено[2,3-d]пиримидина	72
<i>Саркисян А.Б., Вартамян С.О., Маркарян Э.А., Гукасян Т.Г., Ширинян Э.А.</i> Синтез N-арилалкилзамещенных производных 1-изохроманилметиламина и изучение их α ₂ -адреноблокирующей активности	75
<i>Маркосян А.И., Диланян С.В., Куроян Р.А.</i> Синтез триазолов и тетразолов, конденсированных со спиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентаном)	79
<i>Вартамян Р.С., Адамян Э.А., Шейранян М.А.</i> Синтез новых потенциальных β-адреноблокаторов аминокпропанолового ряда	87

<i>Галстян Л.Х., Аветисян К.С., Аветисян А.А.</i> Синтез функционально замещенных трихлорметилбензиловых эфиров арилсульфокислот	92
<i>Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Меликян Г.С., Галстян А.С.</i> Синтез 2,2-дизамещенных-4-(5 ¹ -амино-2 ¹ -бензотиазолотиометил)-4-бутанолидов	97
<i>Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А.</i> Синтез и превращения поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диила)	101
Химия полимеров	
<i>Норавян А.О., Карамян Р.А., Ерицян М.Л.</i> Водостойкая композиция на основе поливинилацетатной водной дисперсии	106
<i>Карапетян Ф.О., Бейлерян Н.М., Асатурян М.З., Кишоян В.С.</i> Изучение влияния этилацетата и толуола на свойства водных дисперсий сополимеров винилацетата с бутилакрилатом	111
Химическая технология	
<i>Хачатрян А.А., Григорян О.В., Бартикян П.М., Григорян Г.О.</i> Обогащение мусковитсодержащих пород Цахкуняцкого метаморфического комплекса флотационным способом	115
Письма в редакцию	
<i>Нерсисян Л.Г., Бурдина К.П., Жижин М.Г.</i> Рентгенофазовое исследование молибдата тербия и структурные изменения после потери гидратной воды	120
Правила для авторов	123

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mantashyan A.A., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.</i> Kinetic peculiarities of methane slow combustion in presence of SO ₂ -gas	5
<i>Gevorkyan M.G., Beyleryan N.M.</i> The mechanism of initiation of benzylamine oxidation by potassium persulfate in aqueous solutions	17
<i>Galstyan A.S., Gabrielyan L.S., Markaryan Sh.A.</i> A dielectric relaxation of urea/dimethylsulfoxide mixtures.....	27

Inorganic Chemistry

<i>Grigoryan A.Sh.</i> The activity and specific surface of Pd/SiO ₂ , Pd-Cu/SiO ₂ and Pd-Ag/SiO ₂ catalysts	34
---	----

Analytical Chemistry

<i>Arstamyan Zh.M., Musheghyan G.T., Eghiazaryan S.D.</i> Extraction-photometric determination of iron by methylgreen in natural and wastewaters.....	39
---	----

Organic Chemistry

<i>Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Hakobyan Sh.F., Kocharyan S.T.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts containing β,γ -unsaturated and aryl-, benzyl- or phenylethyloxycarbonylmethyl groups.....	43
<i>Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Kocharyan S.T., Panosyan H.A.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts containing 2,5-dimethylbenzyl group	52
<i>Shahbazyan L.H., Babakhanyan A.V., Babayan J.R., Kocharyan S.T.</i> Stevens regrouping of ammonium salts with participation of 4-aryloxy-2-butenyl group rearrangement	59
<i>Dovlatyan V.V., Eliazyan K.A., Pivazyan V.A., Khazaryan E.A., Engoyan A.P.</i> The alkylesters of 2-(4-methyl-6-aryloxypyrimidinyl-2-oxy)-alkancarboxylic acids	65
<i>Attaryan H.S., Martirosyan S.S., Hasratyan G.V., Matsoyan S.G.</i> Nucleophilic moving of brom atom to chlor in 1-(β -bromomethyl)pyrazoles.....	70
<i>Ogannesyan A.Sh., Noravyan A.S.</i> Synthesis of dithiotetrahydropyrido-[4',3':4',5]thieno[2,3-d]pyrimidines.....	72
<i>Sargsyan A.B., Vartanyan S.O., Markaryan E.A., Ghukasyan T.Gh., Shirinyan E.A.</i> Synthesis of some N-arylalkylsubstituted derivatives of 1-isochromanylmethylamine and investigation of their of α_2 -adrenoblocking activities	75
<i>Markosyan A.I., Dilanyan S.V., Kuroyan R.H.</i> Synthesis of triazoles and tetrazoles condensed with spiro(benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentane)	79
<i>Vartanyan R.S., Adamyan E.A., Sheyranyan M.A.</i> Synthesis of new aminopropanol derivatives as potencial β -adrenoblockers.....	87
<i>Galstyan L.Kh., Avetissyan K.S., Avetissyan A.A.</i> Synthesis of functional substituted trichloromethylbenzyl esters of arilsulfonyl acids	92
<i>Mesropyan E.G., Hambarzumyan G.B., Avetissyan A.A., Melikyan G.S., Galstyan A.S.</i> Synthesis of 2,2-disubstituted-4-(5 ^l -amino-2 ^l -benzothiazolothiomethyl)-4-butanolids.....	97

<i>Durgaryan A.H., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A.</i> Synthesis and reaction of poly(acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiylo-co-1-buten-1,4-diyle).....	101
---	-----

Polymeric Chemistry

<i>Noravyan A.O., Karamyan R.A., Eritsyan M.L.</i> The brief contents of water-resistant composition on the base of polivinilatsetat water dispersion (PWD) article by.....	106
<i>Karapetyan F.H., Beyleryan N.M., Asaturyan M.Z., Kishoyan V.S.</i> Study of the influence of ethylacetate and toluene on adhesion properties of aqueous dispersions of vinylacetate-butylacetate copolymer	111

Chemical Technology

<i>Khachatryan A.A., Grigoryan O.V., Bartikyan P.M., Grigoryan G.H.</i> Flotation of muscovite containing metamorphic complex ores of Tsakhun region.....	115
---	-----

Letters to the Editor

<i>Nersisyan L.G., Bourdina K.P., Dzidzin M.G.</i> X-Ray phases research of molibdate of terbium and structural changes after the loss of hydrated water	120
--	-----

Rules for Authors	123
--------------------------------	-----