

Издается с 1947 г.

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

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

ԽՍՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

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

ԽՍՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ՄԱՆԻՏԻՅԱՆ Հ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТАН С.М., 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

АВETISЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН В.В., 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

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., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

*Редколлегия выражает искреннюю благодарность Довлатяну В.В.
за оказание финансовой помощи.*

ЮБИЛЕИ

АКАДЕМИК М. Г. МАНВЕЛЯН



Исполнилось 90 лет со дня рождения выдающегося ученого-химика, крупного организатора науки, заслуженного деятеля науки Армении, академика **Манвела Гарегиновича Манвеляна**.

Заслуги М.Г.Манвеляна перед отечественной химической наукой велики, однако среди них можно выделить два наиболее крупных деяния. Он создал оригинальный способ химического обогащения высококремнеземистых алюмосиликатных пород (способ Манвеляна) с получением глинозема и целого ряда нужных народному хозяйству химических продуктов (метасиликатов натрия, кальция, ереванитов, чистого кремнезема и др.). Манвел Гарегинович основал Институт общей и неорганической химии НАН РА с крупной опытно-промышленной базой для претворения научных разработок в жизнь. Им была создана новая школа с рядом научных направлений.

В последние годы своей жизни, будучи пенсионером, он занимался разработкой путей использования псевдолейцитовых пород — сынныритов, огромные запасы которых были обнаружены в Сибири; предложил и испытал новое, бесхлорное высококалийное удобрение (удобрение Манвеляна).

М.Г.Манвелян избирался депутатом Верховного совета Арм.ССР IV и V созывов. Он был награжден орденами Трудового Красного Знамени, Знак почета и медалями. Именем Манвела Гарегиновича Манвеляна назван созданный им Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:539.12

СИНТЕЗ ДЕЙТЕРИДОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Н. Н. АГАДЖАНЫН

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

Поступило 10 I 2004

Впервые под пучком ускоренных электронов проведены исследования радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия. Реализован радиационно-термический синтез (РТС) дейтеридов и карбодейтеридов титана. Показано, что при облучении образцов пучком ускоренных электронов инициируется экзотермическая реакция образования дейтеридов и карбодейтеридов титана в режиме теплового взрыва. Установлено, что взаимодействие предварительно облучённых в вакууме образцов титана и нестехиометрического карбида титана с дейтерием начинается при относительно низких температурах в режиме холодного синтеза (ХС) с образованием дейтеридов с высоким содержанием дейтерия. Методом нейтронографии проведены структурные исследования карбодейтеридов титана, синтезированных в режимах СВС и ХС.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 10.

В материаловедении гидридов металлов замена атома водорода его тяжелыми изотопами представляет значительный интерес. Следует отметить важную роль некоторых дейтеридов в изучении природы связи металл-водород, особенно в сложных системах, где расположение водорода в кристаллической решетке может меняться в зависимости от наличия других неметаллов. Известно, что термодинамические и физические свойства водорода и дейтерия незначительно отличаются друг от друга [1,2]. Для установления позиции атомов водорода в структуре карбогидрида полезно проведение нейтронографического анализа карбодейтеридов (водород заменяется дейтерием). Известны

трудности рентгендифракционного анализа, которые возникают из-за малой амплитуды рентгеновского рассеяния на атомах водорода. Характеристики сечения рассеяния на атомах дейтерия позволяют успешно использовать метод дифракции тепловых нейтронов для анализа распределения атомов углерода и водорода (дейтерия) в тетра- и октаэдрических пустотах кристаллической решетки металлического каркаса.

В последние годы в результате проведенных нами исследований взаимодействия металлов и сплавов с водородом под пучком ускоренных электронов был впервые реализован радиационно-термический синтез бинарных и сложных гидридов [3-6]. Показано, что титан реагирует с водородом в условиях воздействия пучка ускоренных электронов с образованием гидридов в режимах РТС и ХС. В обоих случаях радиация инициирует процесс синтеза, который затем развивается в режиме теплового самораспространения.

Из литературы известно, что при облучении энергия первичного излучения трансформируется в тепловую энергию в результате увеличения интенсивности колебаний решетки твердофазного материала, вызывая его нагрев. С другой стороны, воздействие ионизирующего излучения на твердые тела может вызвать нарушения структуры и приводить к образованию дефектов [7]. Излучение с энергией более 0,5 МэВ (~1 МэВ для электронов) при прохождении через твердое тело способно генерировать дефекты его структуры и смещать атомы. При взаимодействии пучка электронов с кристаллической решеткой происходит образование каскада дефектов, которые перемещаются в кристалле. Этот процесс сильно увеличивает напряженность в металлической матрице и увеличивает свободную энергию системы, т.е. в результате воздействия пучка происходит активирование материала за счет накопления энергии на точечных дефектах решетки, что в свою очередь увеличивает реакционноспособность вещества. В этих условиях можно ожидать повышенную эффективность гидрирования различных материалов.

Таким образом, исследование радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия является актуальной задачей. В работе ставится цель экспериментально доказать принципиальную возможность взаимодействия металлической матрицы с дейтерием под пучком ускоренных электронов, оценить новый метод синтеза, когда для инициирования реакции используется энергия пучка ускоренных электронов, в спектре известных методов получения дейтеридов и сравнить свойства дейтеридов, полученных разными способами.

Методика эксперимента

Исследования радиационно-термических процессов проводились в специальной герметической камере с использованием линейного ускорителя электронов "ЛУЭ-5" с энергией ускоренных электронов 4 МэВ, при силе тока до 150 μ А. Рабочая камера приспособлена работать в условиях радиации и обеспечивает электронно-лучевую обработку материалов в вакууме (10^{-3} - 10^{-4} мм рт ст) и в атмосфере дейтерия (до 2 атм). Измерение температур образцов осуществлялось в процессе их облучения с помощью платино-платинородиевых термопар. Аттестация образцов проводилась методами химического анализа на определение содержания углерода и дейтерия методом пиролиза и рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-0,5". Схема и методика эксперимента более подробно представлены в ранее опубликованных работах [4,8].

Нейтроннографические исследования карбодейтеридов проводились в Университете Женевы в Лаборатории кристаллографии (под руководством проф. Клауса Ивона).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Радиационно-термический синтез дейтерида титана

Исследования радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия показали, что под пучком ускоренных электронов титан взаимодействует с дейтерием аналогично водороду. В результате этого взаимодействия происходит радиационно-термический синтез с образованием дейтерида титана состава $TiD_{2,03}$, с ГЦК решеткой. Эксперимент проводился при мощности дозы пучка $P=0,7$ Мрад/с. На рис.1а представлена термограмма процесса. При облучении образца происходит нагрев вследствие трансформации энергии электронов в тепловую энергию. Температура образца повышается, и при достижении 360°C происходит резкий скачок (тепловой взрыв), что свидетельствует об осуществлении экзотермической реакции между радиационно-активированным титаном и дейтерием. Термограмма процесса взаимодействия аналогична термограмме радиационно-термического синтеза гидроксида титана.

Эксперименты подтвердили, что образование дейтерида титана может происходить также в режиме холодного синтеза. Титан подвергается облучению в вакууме до определённой дозы поглощения, при этом температура образца повышается вследствие диссипации энергии ускоренных электронов в кристаллической решетке металла. Затем пучок выключается, и через некоторое время на остывший образец при определенной температуре подается дейтерий. Экспе-

рименты подтвердили, что радиационно-активированный металл сохраняет реакционную способность при относительно низких температурах и определенных промежутках времени. При подаче дейтерия моментально происходит всплеск температуры, что свидетельствует об осуществлении экзотермического взаимодействия металла с дейтерием. Процесс происходит в режиме теплового взрыва с образованием дейтерида титана. Например, холодный синтез был осуществлен при предварительном облучении титана в вакууме мощностью дозы $P=0,7 \text{ Мрад/с}$. После остывания образца до 100°C подавали дейтерий.

На рис. 1б представлена термограмма холодного синтеза дейтерида титана, аналогичная термограмме ХС гидрида титана.

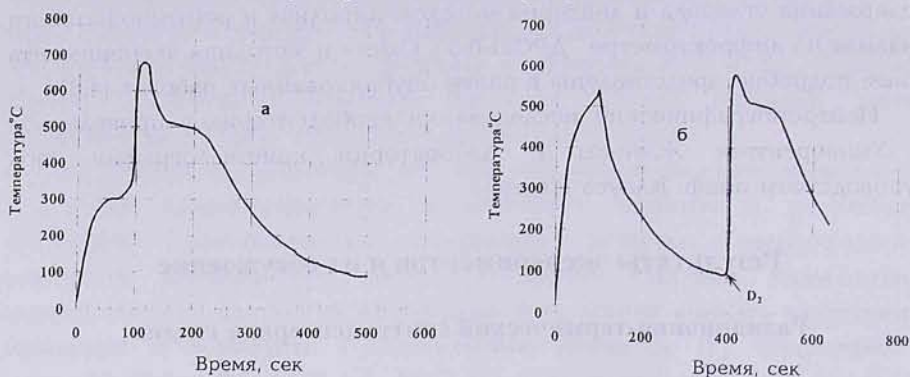


Рис. 1. Термограмма радиационно-термического синтеза (а) и холодного синтеза (б) дейтеридов титана.

В табл. 1 представлены характеристики дейтеридов титана, синтезированных в режимах РТС и ХС. Для сравнения приведены также характеристики дейтерида титана, полученного нами методом СВС.

Таблица 1

Система	Метод синтеза	Рад. разогрев $T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. реак.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{реак.}}, ^\circ\text{C}$	Сод. дейтерия, вес. %	Формула и параметр a
$\text{Ti} + \text{D}_2$	СВС	—	—	715	7,06	$\text{TiD}_{1,82}; 4,451 A$
$\text{Ti} + \text{D}_2$	РТС	360	360	680	7,77	$\text{TiD}_{2,03}; 4,430 A$
$\text{Ti} + \text{D}_2$	ХС	500	100	535	7,91	$\text{TiD}_{2,043}; 4,430 A$

Таким образом, установлено, что радиационно-термический и холодный синтез могут осуществляться не только в водороде, но и в атмосфере дейтерия; синтезированы дейтериды титана с высоким содержанием дейтерия. Установлено, что дейтериды титана в условиях РТС и ХС образуются в режиме теплового взрыва, процесс происходит с большой скоростью и во всем объеме образца.

Радиационно-термический синтез карбодейтеридов титана

Процессы горения и механизм формирования карбогидрида титана подробно изучены в работе [9]. Показано, что в режиме СВС могут формироваться карбогидриды титана с высоким содержанием водорода с ГПУ либо с ГЦК структурой. Формирование той или иной структуры зависит от параметров процесса — содержания углерода в шихте, давления водорода, температуры инициирования.

Радиационно-термические процессы в системе Me-C-H и синтез карбогидридов титана под пучком ускоренных электронов ранее представлены в работах [5,6]. Был установлен механизм взаимодействия нестехиометрических карбидов титана с водородом в режимах радиационно-термического и холодного синтезов. Определены основные параметры процесса, при которых обеспечивается синтез карбогидридов титана с ГПУ либо с ГЦК структурами, с использованием энергии пучка ускоренных электронов.

Для исследования взаимодействия дейтерия с металлической матрицей в условиях радиации и синтеза карбодейтерида титана под пучком ускоренных электронов методом СВС были изготовлены нестехиометрические карбиды состава $TiC_{0,4}$ с ГЦК структурой. Параметр кристаллической решётки $a = 4,249 \text{ \AA}$. Поскольку указанный состав по углероду ниже нижней области гомогенности карбида титана, в конечном продукте, наряду с основной ГЦК карбидной фазой, осталось около 7-8 вес.% свободного титана.

Было установлено, что при облучении пучком ускоренных электронов нестехиометрического карбида указанного состава в атмосфере дейтерия происходит радиационно-термический синтез, в результате которого образуется двухфазный карбодейтерид титана с ГПУ и ГЦК структурами. Здесь следует обратить внимание на то, что под действием пучка ускоренных электронов в ходе облучения происходит реакция гомогенизации карбидной фазы и титана. В результате образуются две фазы карбодейтеридов (ГПУ и ГЦК), а не карбодейтерид титана и дейтерид титана, как следовало бы ожидать в присутствии свободного титана в исходном образце.

РТС проводили при мощности дозы облучения $P = 0,7 \text{ Мрад/с}$. Радиационно-термический синтез в атмосфере дейтерия происходит аналогично РТС в водороде, т.е. в режиме теплового взрыва. Причем в обоих случаях образуются двухфазные продукты.

При предварительном облучении карбида титана в вакууме с последующей подачей дейтерия происходит холодный синтез, аналогично ранее изученным системам. Синтез проводили при мощности дозы облучения $P = 0,7 \text{ Мрад/с}$. После остывания образца до 100°C подавали дейтерий.

По данным рентгенофазового анализа, в отличие от РТС при холодном синтезе образуются карбодейтерид титана с кубической ГЦК структурой и кубический дейтерид титана около 7-8%. В этом случае имеющийся в исходном карбиде свободный титан самостоятельно реагирует с дейтерием с образованием TiD_2 . Исходя из этого можно утверждать, что процесс гомогенизации под пучком электронов не может происходить в вакууме. Для этого необходимо присутствие дейтерия либо водорода.

По данным химического анализа, общее содержание дейтерия в этом продукте — 3,16 вес.%. Согласно нашим расчетам, это количество дейтерия распределяется в указанных двух фазах примерно следующим образом: $TiC_{0,4}D_{0,77} + TiD_2$.

На рис. 2 представлены термограммы радиационно-термического (2а) и холодного (2б) синтезов карбодейтерида титана.

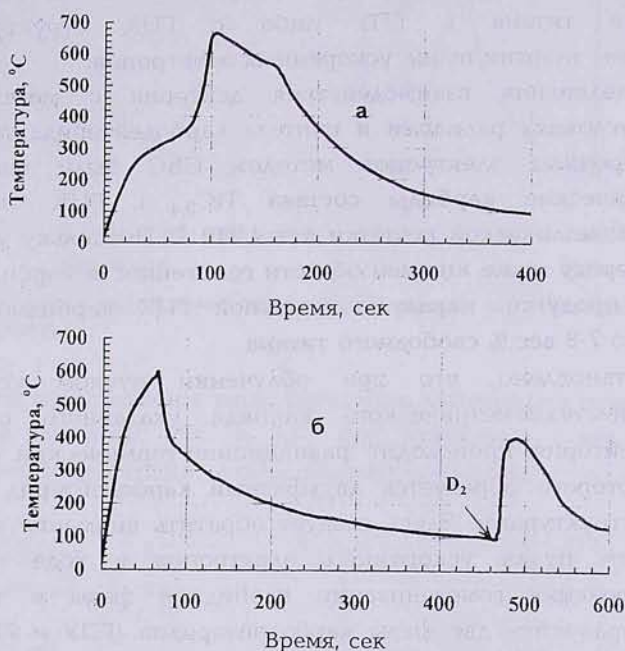


Рис. 2. Термограмма радиационно-термического синтеза (а) и холодного синтеза (б) карбодейтеридов титана.

Для сравнения методом СВС проведены серии экспериментов в той же системе, но уже в обычном режиме горения с инициирующим термическим поджигом. Было установлено, что при горении шихты $Ti + 0,4C$ в атмосфере дейтерия ($P_{D_2} = 2 \text{ атм}$) образуется однофазный карбодейтерид титана состава $TiC_{0,4}D_{0,92}$ с ГПУ структурой и параметрами кристаллической решетки $a_0 = 3,0762 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,027 \text{ \AA}$.

В табл. 2 представлены некоторые характеристики синтезированных карбодейтеридов титана в режимах СВС, РТС и ХС. Фактически нам удалось синтезировать карбодейтериды титана с различными кристаллическими структурами в зависимости от метода их получения. При использовании метода СВС образуется однофазный карбодейтерид с ГПУ структурой, в режиме РТС формируется двухфазный карбодейтерид – смесь с ГПУ и ГЦК структурами, а при холодном синтезе формируется в основном ГЦК фаза карбодейтерида, т.е., варьируя методом синтеза, можно получить одно и то же вещество с различными кристаллическими структурами.

Нейтроннографические исследования карбодейтеридов титана показали [10], что ГЦК и ГПУ карбодейтеридные структуры, несмотря на близость химического составов и идентичность металлических пор, имеют на редкость различное распределение атомов дейтерия. Это, по-видимому, связано с расположением окта- и тетраэдрических пор в ГЦК и ГПУ металлических матрицах. В кубической решётке октаэдрические поры полностью заняты смесью углерода и дейтерия, и тетраэдрические поры частично заняты (~4%) дейтерием. При относительно низком содержании углерода некоторые тетраэдрические поры могут быть заняты дейтерием при условии, что их соседние октаэдрические поры не заняты углеродом. В гексагональной структуре одна субгруппа октаэдрических пор полностью занята углеродом и одна субгруппа тетраэдрических пор частично занята дейтерием, тогда как другие субгруппы пусты. Это приводит к чередующимся углерод- и дейтерийсодержащим структурным слоям различной толщины вдоль тригональной оси. Подробно эти исследования приведены в работе [10].

Таблица 2

Система	Метод синтеза	Рад. разогрев T, °C	T _{нач.реак.} °C	T _{реак.} °C	Сод. D ₂ , вес %	Сод. угле- рода, вес. %	Формула и параметр крист. решетки, Å
Исх. TiC _{0,4} в аргона	СВС	—	—	1850	—	8,9	TiC _{0,4} , ГЦК a = 4,249 + Ti сл.
Ti + 0,4C + D ₂	СВС	—	—	1500	3,41	8,72	TiC _{0,4} D _{0,92} , ГПУ, a ₀ = 3,0762 c ₀ = 5,027
TiC _{0,4} + D ₂	РТС	355	355	660	3,29	8,67	TiC _{0,4} D _{0,89} , ГПУ a ₀ = 3,084, c ₀ = 5,035 + ГЦК, a = 4,302
TiC _{0,4} + D ₂	ХС	595	100	400	3,16	8,86	TiC _{0,4} D _{0,85} , ГЦК a = 4,311 + TiD ₂ сл.

Таким образом, установлена принципиальная возможность взаимодействия нестехиометрических карбидов титана с дейтерием под пучком ускоренных электронов. Показано, что в отличие от СВС при радиационно-термическом синтезе всегда образуются двухфазные продукты с ГПУ и ГЦК структурами аналогично РТС карбогидридам титана. Установлен факт взаимодействия нестехиометрического карбида титана с дейтерием в режиме холодного синтеза, при котором формируется карбодейтерид с ГЦК структурой. Показано, что содержание дейтерия увеличивается в режимах ХС и РТС по сравнению СВС в случае дейтерида титана, а при синтезе карбодейтеридов — наоборот. Установлено, что закономерности протекания радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия и водорода аналогичны. Показано, что радиационно-термический и холодный синтезы карбодейтеридов титана, как и дейтеридов титана, происходят в режиме теплового взрыва. Нейтронографическим методом изучено расположение атомов дейтерия и углерода в СВС и ХС карбодейтеридах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Республики Армения (тема N 00-436) и Международного научно-технического центра (проект А-192).

ԴԵՅՏԵՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԱՐԱԳԱՅՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՓՆԶԻ ԱՂԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Արագացված էլեկտրոնների փնջի տակ առաջին անգամ իրականացվել են դեյտերիումի միջավայրում ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսների ուսումնասիրություններ: Իրագործվել է տիտանի դեյտերիդների և կարբոդեյտերիդների ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզը: Ցույց է տրվել, որ արագացված էլեկտրոնների փնջով նմուշների ճառագայթման ժամանակ հարուցվում է տիտանի դեյտերիդների և կարբոդեյտերիդների ստացման էկզոթերմիկ ռեակցիա ջերմային պայթման ռեժիմում: Հաստատվել է, որ տիտանի և տիտանի ոչ ստեխիոմետրիկ կարբիդի վաղորդք վակուումում ճառագայթված նմուշների փոխազդեցությունը դեյտերիումի հետ սկսվում է համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում սառը սինթեզի /ՍՍ/ ռեժիմում դեյտերիումի բարձր պարունակությամբ դեյտերիդների ձևավորմամբ: Նեյտրոնոգրաֆիկ մեթոդով իրականացվել են ԲԻՍ և ՍՍ ռեժիմներում սինթեզված տիտանի կարբոդեյտերիդների կառուցվածքների ուսումնասիրություններ:

SYNTHESIS OF DEUTERIDES UNDER EFFECT OF ACCELERATED ELECTRON BEAM

N. N. AGHAJANYAN

The thermal-radiation processes under accelerated electron beam have been studied for the first time in deuterium environ. The thermal-radiation synthesis (TRS) of titanium deuterides and carbodeuterides were realized. It was shown, that at irradiation

of samples in the accelerated electron beam, exothermal reaction of titanium deuterides and carbodeuterides synthesis in the thermal explosion regime have been initiated. It was established that the interaction of deuterium and the preliminary irradiated in vacuum samples of both the titanium and its non-stoichiometric carbides begins at rather low temperature, in cold synthesis (CS) regime. This interaction results in the deuterides formation of high deuterium content. It was shown that the regularities of thermal-radiation processes in both the deuterium and the hydrogen environs are identical. The localization of deuterium and carbon atoms in SHS and CS carbodeuterides was studied using neutronography technique. It was obtained that the localization of deuterium atoms in FCC and HCP structures of carbodeuterides with close chemical content and identical metallic pores essentially differs, because of difference in the localization of octahedral and tetrahedral pores in FCC and HCP metallic matrix. In the cubic lattice, the octahedral pores are completely occupied by the carbon and deuterium atoms, and the tetrahedral pores are partly (~4%) occupied by deuterium. In the hexagonal structure one subgroup of the octahedral pores is completely occupied by carbon, one subgroup of tetrahedral pores is partly occupied by deuterium, but the other subgroups are empty. It results in alternating carbon and deuterium containing structures of different thickness along with the trigonal axis. This work had been implemented at support of ISTC (Project A-192) and the grant N 00-436 of Ministry of Education and Sciences of Republic of Armenia

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гидриды металлов. Под ред. Мюллера В., Блекледжа Д. М., Атомиздат, 1973, с.431.
- [2] Маккей К. М. Водородные соединения металлов. Мир, 1968, с.244.
- [3] Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Aghajanyan N.N., Abrahamyan K.A., Harutyunyan Kh.S., Aleksanyan A.G., Hakobyan H.G., Ter-Galstyan O.P. // Chem. Phys. Reports, 2001, v. 19 (12), p. 2249.
- [4] Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Агаджанян Н.Н., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, № 3-4, с.5.
- [5] Агаджанян Н. Н., Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Таманян Н.Г., Абрамян К.А., Тер-Галстян О.П. // Химическая физика, 2001, т. 20, №3 с.42.
- [6] Алексанян А.Г., Агаджанян Н.Н., Акопян А.Г., Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, 1-2, с.4.
- [7] Ullmaier H. // Radiation Damage in Metallic Materials. MRS Bulletin, 1997, v. 22, №4, p.14.
- [8] Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Aghajanyan N.N., Abrahamyan K.A., Harutyunyan Kh.S., Aleksanyan A.G., Hakobyan H.G., Ter-Galstyan O.P. // Int. J. of Alloys and Compounds, 2002, v. 330-332, p. 551.
- [9] Долуханян С.К. Автореферат дисс. "Синтез порошков гидридов переходных металлов в режиме горения" на соиск. уч. ст. доктора технических наук, Ереван, 1985.
- [10] Renaudin G., Yvon K., Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N., Shekhtman V.Sh. // Int. J. Alloys and Compounds, 2003, v. 356-357, p.120.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1+543.5

БОРАТНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛА КАК ОСНОВЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

К. А. КОСТЯНЯН, Н. Б. КНЯЗЯН, С. Г. МУРАДЯН и Л. А. ГАСПАРЯН

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

Поступило 6 X 2003

Методами ЯМР ^{19}F и ИК спектроскопии исследованы структуры и электрические свойства стекол псевдобинарных систем $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ и $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ (Me-Zn, Cd, Pb). Выявлено, что введение фторидов сопровождается изменением координационного числа бора $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$, а микронеоднородное строение стекол связано с образованием оксифторидных и фторидных групп типа $[\text{MeO}_x\text{F}_y]$, $[\text{BO}_{3/2}\text{O}^-]\text{Me}^{2+}\text{F}^-$, $[\text{MeF}_4]^{2-}$ Me^{2+} и т.п., которые определяют степень связности каркаса стекла. Обнаружено, что подвижность фтор-иона в значительной степени зависит от концентрации фторида. Изменение хода зависимостей $\lg \sigma$ от состава при определенной концентрации PbF_2 интерпретировано с точки зрения образования непрерывного мотива фторной подсистемы, где ионы фтора являются мостиковыми и менее подвижны.

Рис. 3, библи. ссылок 22

Требования к стеклообразным твердым электролитам, предназначенным для накопления и хранения энергии, измерения концентрации ионов в различных растворах, состоят в следующем: высокая ионная проводимость и химическая стойкость. Стекла, используемые в качестве мембран или электродов, должны иметь очень низкую растворимость в водных растворах. Для высоковольтных батарей большой интерес представляют стекла с проводимостью, обусловленной миграцией катионов лития и фтора [1-3].

Ионный транспорт в стеклообразных материалах можно активизировать или увеличением концентрации электроносителей (что не

всегда удается сделать ввиду расстекловывания стеклообразующего расплава), или частичной деполимеризацией пространственной структуры (т.е. путем изменения энергетического состояния подвижных ионов) путем замещения ионов кислорода ионами фтора, хлора, серы и т.д. и синтеза оксигалогенидных и сульфидных стекол [4]. В высокопроводящем состоянии строение кристаллических тел (возможно, и стеклообразных) представляется как наложение двух взаимопроникающих подрешеток — жесткого каркаса, обеспечивающего механическую прочность материала, и "подвижной" подрешетки, содержащей подвижные ионы [5].

Лучшими катионными проводниками являются β -оксид алюминия $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ и Li_3N , проводимость которых при комнатной температуре достигает до $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [6]. Хорошим анионным проводником является PbSnF_4 ($\sigma_0 \sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), ZrF_4 , InF_3 и ZnF_2 . Для получения высокопроводящих нетрадиционных стекол, например LiNbO_3 с $\sigma = 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, используются высокие скорости охлаждения. Сравнительно высокую проводимость $\sigma \sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ имеют щелочные халькогенидные стекла (Na_2SiS_3 , Li_2GeS_3), которые получают плавлением соответствующих смесей компонентов в запаянных под высоким вакуумом кварцевых ампулах с последующей закалкой. [7].

Известные в настоящее время оксифторидные и фторидные стекла уступают кристаллическим материалам, однако технологические преимущества, такие, как изотропность, малый вклад электронной проводимости, легкость получения тонких пленок и изделий сложной формы, выдвигают эти стекла как наиболее перспективные материалы для твердых электролитов с высокой плотностью энергии.

С целью выявления влияния фторидов лития и свинца на структуру и свойства боратных стекол были проведены синтез и исследование фторсодержащих стекол на основе систем $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{PbF}_2$, $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ ($\text{Me} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$).

Методика эксперимента

Синтез стекол проводился плавлением шихт в платиновом тигеле на воздухе в лабораторной электропечи при температурах 700-1200°C в течение 30 мин. В качестве шихтных материалов использовались предварительно синтезированные метабораты. В качестве сырьевых материалов применялись реактивы ZnO , CdO , PbO , H_3BO_3 марки "х.ч.", PbF_2 и LiF марки "ос.ч.". Применение соединений ZnB_2O_4 , CdB_2O_4 , PbB_2O_4 является технологическим приемом, применяющимся для уменьшения потерь фтора при стеклообразовании. Кроме того, такой прием позволяет повысить гомогенность расплава путем предварительного связывания оксидов модификаторов. Химический анализ серии стекол

на содержание фтора показал, что при варке улетучивается в среднем 2-9,5 масс.% фтора.

ИК спектрические исследования показали незначительное наличие OH^- групп в структуре малофторидных ($\text{LiF} \leq 20$ мол.%) стекол, в области $2000-2600 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая слабоструктурированная полоса, а при содержании LiF более 25 мол.% происходит практически полное исчезновение полос поглощения у 2900 и 2290 см^{-1} . Данное исследование было связано с тем, что перенос электричества может осуществляться за счет ионов, возникающих при диссоциации воды, как правило, присутствующей в структуре боратных стекол, т.е. ионов H^+ и OH^- [8].

Структурные особенности стекол исследовались методами ИК (в диапазоне $400-1500 \text{ см}^{-1}$) и ЯМР (JNM-3H-60 в магнитном поле 12 кГс) спектроскопии. Измерение электрической проводимости проводилось с использованием графитовых электродов. Расчет энергии активации электрической проводимости E_σ и предэкспоненциального множителя σ_0 проводился по уравнению $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / RT)$.

Результаты эксперимента и обсуждение

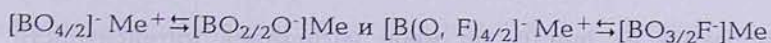
Исследованные системы MeB_2O_4 - PbF_2 и MeB_2O_4 - LiF характеризуются наличием следующих областей стеклообразования:

ZnB_2O_4 - PbF_2	0-70 мол.%	PbF_2 ZnB_2O_4 - LiF	0-25 мол.% LiF
CdB_2O_4 - PbF_2	0-80 мол.%	PbF_2 CdB_2O_4 - LiF	0-40 мол.% LiF
PbB_2O_4 - PbF_2	0-80 мол.%	PbF_2 PbB_2O_4 - LiF	0-45 мол.% LiF

В щелочно-боратных системах имеются также области образования глушеных стекол. Как и следовало ожидать, важную роль в этой закономерности играет природа модифицирующего катиона. Область образования стекол возрастает с увеличением ионного радиуса катиона модификатора. Псевдобинарные системы с PbF_2 представляют особый интерес, поскольку стекла в них образуются в таких широких областях составов, что при самом низком содержании B_2O_3 образование непрерывной боратной сетки невозможно [15].

Важнейшим фактором, обуславливающим стеклообразование оксифторидных расплавов, является наличие в них процессов комплексобразования в результате протекания обменных реакций в процессе синтеза.

Введение фторидов PbF_2 и LiF в исходный метаборат приводит к пространственной деполимеризации структурных единиц, сопровождаемой образованием немостиковых кислорода и фтора по схеме



Начиная с определенной концентрации модификаторов приведенные равновесия смещаются вправо, т.е. образование тетраэдров резко сокращается.

Проведенные исследования ЯМР ^{11}B и ^{19}F показывают, что в стеклах систем $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ ионы фтора частично участвуют в модификации борокислородного мотива стекла и преимущественно встраиваются в пустотах каркаса в позициях $\text{F}(\text{Me})$, координирующих катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Температурное поведение спектров ЯМР выше 240 К существенно зависит от концентрации фторида свинца. В стеклах с малым содержанием PbF_2 (<30 мол.%) спектральные линии изменяются незначительно. Нагрев стекол с высокой концентрацией фторида приводит к сужению резонансной линии, указывая на наличие диффузионного движения анионов фтора (рис.1а). Анализ концентрационной зависимости формы спектров указывает на наличие в стекле фтора в двух структурно-неэквивалентных позициях. Изменение величин химических сдвигов ($\Delta \approx 30 \pm 5 \text{ м.д.}$) указывает на то, что диффузия осуществляется преимущественно по позициям $\text{F}(\text{Pb})$, т.е. увеличение фторида приводит к формированию в каркасе стекла непрерывного фторного мотива, по которому происходит диффузия ионов фтора [9]. Характер температурного поведения спектра стекол, содержащих LiF , указывает на междоузельный механизм диффузии. Подвижность фтора зависит от концентрации LiF и является наибольшей в стеклах, содержащих более 30 мол.% фторида. Температурное поведение формы спектров для стекла $60\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-}40\text{LiF}$ приведено на рис.1б. Одновременное существование узкой и широкой компонент связано с наличием динамической неоднородности фторной подсистемы [21].

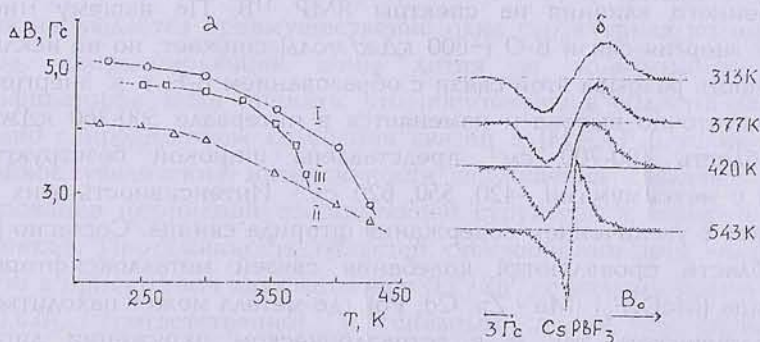
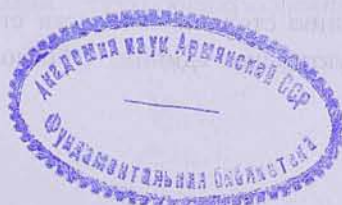


Рис. 1. (а) – Температурная зависимость ширин спектральных линий (ΔB) спектров ЯМР ^{19}F стекол составов: 1- $50\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-}50\text{PbF}_2$; 2- $50\text{CdB}_2\text{O}_4\text{-}50\text{PbF}_2$; 3- $50\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-}50\text{PbF}_2$. (б) – Температурная зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F для стекла состава $60\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-}40\text{LiF}$.



Как видно из рис.16, по мере нагревания интенсивность узкой компоненты растет, что соответствует доле подвижных ионов фтора.

Особенностью ИК спектров фторсодержащих боратных стекол является наличие большого числа полос поглощения, положение которых совпадает с максимумами полос в спектрах соответствующих кристаллических боратов, что позволяет предложить сохранение в матрице стекла аналогичных структурных фрагментов [10]. ИК спектры поглощения стекол содержат ряд полос в областях проявления валентных колебаний связей В-О в BO_3 ($1350\text{--}1220\text{ см}^{-1}$) и BO_4 ($1050\text{--}900\text{ см}^{-1}$) группировок. Область $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных колебаний В-О в группах BO_3 и BO_4 . В этой же области проявляются колебания связей в металл-оксифторидных группировках [11,12]. С введением и увеличением концентрации PbF_2 усиливается интенсивность полосы поглощения в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, одновременно происходит уменьшение интенсивности полосы в области $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, т.е. происходит уменьшение доли тетраэдрических групп BO_4 с переходом их в тригональные. Как видно из спектров (рис.2.а), координационные переходы $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ происходят во всем интервале вводимого фторида. На основании этого можно предположить, что введение фторида свинца вызывает деструкцию тетра- и диборатных групп с образованием мета-, пиро- и ортоборатных групп, где ион бора находится в тригональной координации. Как показали наши расчеты, доля BO_4 групп с введением катиона модификатора уменьшается от 0,4 до 0,08 на границе области стеклообразования [15]. Некоторое смещение полосы в области $900\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ с максимумом $\approx 925\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область связано, по-видимому, с образованием бороксифторидных групп ($\text{BO}_{3/2}\text{F}$). Видимо, количество этих групп невелико, т.к. они не оказывают существенного влияния на спектры ЯМР ^{11}B . По нашему мнению, большая энергия связи В-О ($\sim 800\text{ кДж/моль}$) снижает, но не исключает возможность разрыва этой связи с образованием В-Ф, т. к. энергия этой связи достаточно высока и изменяется в интервале $500\text{--}760\text{ кДж/моль}$ [13]. Область $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ представлена широкой безструктурной полосой с максимумами $\sim 420, 550, 620\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этих полос возрастает с увеличением содержания фторида свинца. Согласно [14], в этой области проявляются колебания связей металлоксифторидных групп типа (MeO_xF_y) (Me - Zn, Cd, Pb), где металл может находиться как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружении лигандов. Увеличение содержания фторида практически не приводит к смещению полос, что свидетельствует о слабой связи боратных группировок с оксифторидными группировками. Обособление подобных группировок приводит к уменьшению степени связности структуры, легкоплавкости и подвижности структурных единиц. Образование координационных

оксифторидных полиэдров $[\text{Zn}(\text{O},\text{F})_4]$, $[\text{Cd}(\text{O},\text{F})_4]$ и $[\text{PbO},\text{F}]$, несмотря на сравнительно высокие значения радиуса центрального иона, связывается с эффектом поляризации ионов [15]. Компенсация отрицательного заряда анионной группировки происходит за счет локализации двухвалентных металлов на тетраэдрах $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$. Таким образом, наиболее вероятными структурными единицами стекла могут быть: $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $\text{Me}^{2+}[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$, $\text{Me}^{2+}[\text{BO}_{4/2}\text{F}]^{2-}$, $[\text{BO}_{3/2}\text{O}]\text{Me}^{2+}\text{F}^-$, $\text{Me}^{2+}[\text{MeO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$, $\text{Me}^{2+}[\text{MeO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$, $\text{Me}^{2+}[\text{MeF}_4]^{2-}$, $\text{Me}^{2+}[\text{MeO}_{4/2}] \neq [\text{MeO}_{6/3}]\text{Me}^{2+}$, т.е. структура стекла строится из полярных и неполярных структурных единиц.

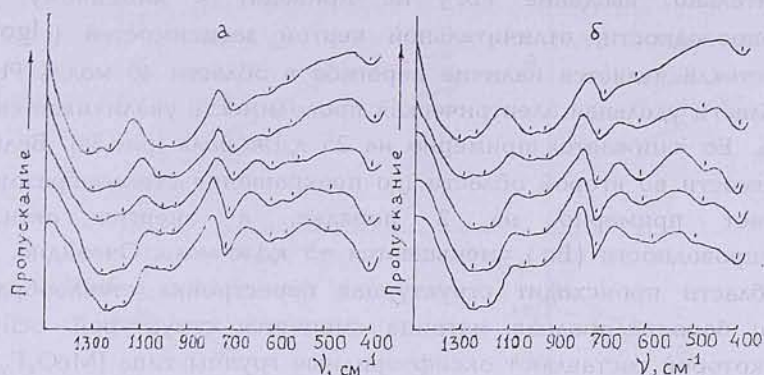


Рис. 2. ИК спектры поглощения стекол систем: а)- $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ (1- PbB_2O_4 -100, 2-20, 3-40, 4-60, 5-80 мол. % PbF_2), б)- $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ (1- PbB_2O_4 -100, 2-10, 3-20; 4-30; 5-40 мол. % LiF).

Введение фторида лития также приводит к уменьшению количества тетраэдрических группировок BO_4 , о чем можно судить по уменьшению интенсивности полос поглощения в областях $900\text{-}1100\text{ см}^{-1}$. Одновременно с увеличением концентрации LiF возрастает интенсивность полос в области $1200\text{-}1350$ и $400\text{-}600\text{ см}^{-1}$ (происходит рост селективного поглощения). Как показали спектры ЯМР ^{19}F , в стеклах с фторидом лития наблюдается преимущественно одна структурная позиция ионов фтора, координирующая ионы лития и, по-видимому, катионы модификаторов. Если принять, что поглощение в области $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ связано с проявлением колебания связей в $[\text{MeO}_x\text{F}_y]$, то практически линейное увеличение интенсивности поглощения свидетельствует об образовании фторидной составляющей структуры с плотной фторной упаковкой. Протяженность областей стеклообразования указывает на то, что в присутствии двух катионов (Li^+ , Zn^{2+} с малыми радиусами ($0,68$ и $0,83\text{Å}$, соответственно) и сильным полем преимущественно образуются фторидные тетраэдры ($[\text{LiF}_4]$, $[\text{ZnF}_4]$), структурно более не совместимые с BO_3 и BO_4 группами, чем оксифторидные. Разница как структурных, так и энергических параметров фторидных групп по сравнению с основными сеткообразующими полиэдрами, резко

уменьшает их трехмерное увязывание, что сопровождается ликвацией или кристаллизацией расплава.

Ионный перенос во фторсодержащих стеклах обусловлен как неупорядоченной структурой стекла, так и существованием большого числа немостиковых атомов кислорода и фтора, обеспечивающих образование подвижных ионов при наложении электрического поля [16]. Лишь небольшая часть подвижных ионов может перемещаться, участвуя в ионном переносе, который осуществляется при переносе ионов из одного узла стеклообразующего каркаса в другой [17]. Действительно, введение PbF_2 не приводит к линейному росту электропроводности, отличительной чертой зависимостей $(-lg\sigma)$ — состав стекла является наличие перегиба в области 40 мол.% PbF_2 . В этой области удельная электрическая проводимость увеличивается на 4 порядка. Ее снижается примерно на 25 $\kappa Дж/моль$ (рис.3а). Величина проводимости во второй области (до прекращения стеклообразования) возрастает примерно на 2 порядка, а энергия активации электропроводности ($E\sigma$) уменьшается $\sim 5 \kappa Дж/моль$. Очевидно, что в этой области происходит структурная перестройка стеклообразного каркаса: борокислородная матрица сменяется структурой, основной скелет которой составляют оксифторидные группы типа $[MeO_xF_y]$. По-видимому, в первой области перенос электрического тока осуществляется преимущественно ионами фтора, слабо закрепленными и являющимися "немостиковыми" в группировках $[BO_{3/2}O \cdot Me^{2+}F]$, концентрация которых уменьшается с увеличением содержания PbF_2 . В аналогичных силикатных стеклах при 20 мол.% PbF_2 обнаружена униполярная проводимость, обусловленная миграцией ионов фтора (число переноса по фтору стремится к 1,0) [18]. Во второй области при высоком содержании фторида (40 мол.% и более) ионы фтора более активно принимают участие в построении структурных единиц типа $[Me^{2+}(MeO_xF_y)]^2$, где ионы фтора являются «мостиковыми». Степень диссоциации этих единиц ниже, чем в $F \cdot Me^{2+}[O \cdot BO_{3/2}]$, и количество ионов фтора, образующихся при диссоциации, сравнительно меньше, а их участие в процессе электропереноса не приводит к заметному росту электропроводности.

Минимальной электропроводностью среди исследованных стекол обладают свинцовоборатные стекла (система $PbB_2O_4 - PbF_2$). Присутствие в других системах ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} способствует заполнению различных координационных полостей в структурной сетке стекла. Это приводит к росту компактной упаковки структурной сетки стекла, снижению числа свободных полостей и подвижности носителей зарядов [19].

Сопоставление проводимости литиевых фторборатных стекол с проводимостью эквимолекулярных составов стекол с PbF_2 показывает, что

несмотря на высокую концентрацию LiF (до 30 мол.%) проводимость стекол при 200°C на 1-1,5 порядка ниже, а значения энергии активации по величине сопоставимы с таковыми для стекол, содержащих фторид свинца (рис. 3б). В щелочных оксифторидных стеклах проводимость обусловлена главным образом миграцией щелочных ионов, образующихся при диссоциации полярных фрагментов структуры $[\text{BO}_{4/2}]\text{-Li}^+$ [20].

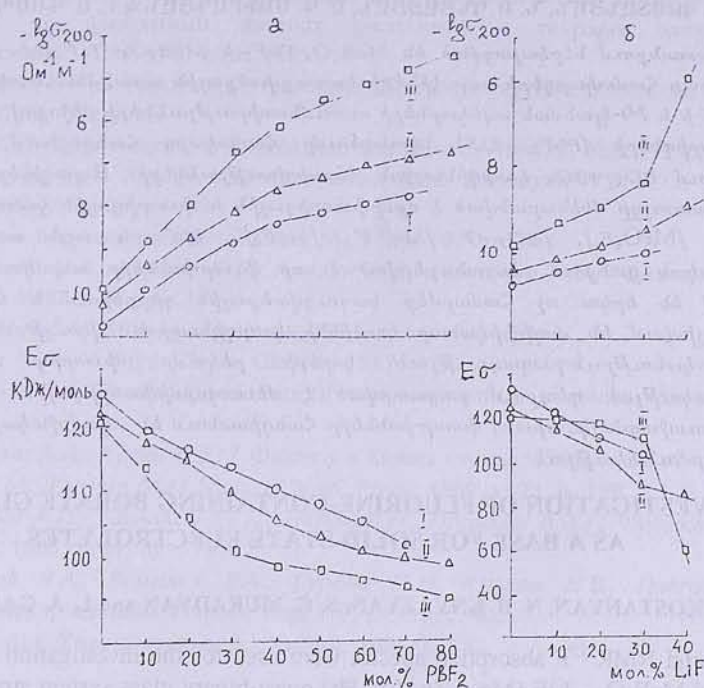


Рис. 3. Зависимости электропроводности ($-\lg \sigma$) и энергии активации проводимости (E_{σ}) от содержания фторида для стекол систем: (а) – $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$; (б) – $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ($\text{M-Zn(I); Cd(II); Pb(III)}$).

Учитывая высокую "активность" Li^+ строить $[\text{Li}(\text{O}_2\text{F})_4]^{3-}$, $[\text{Li}(\text{F})_4]^{3-}$ группы (активность катиона = 0.6), по-видимому, большая часть вводимого лития участвует в образовании этих фрагментов структуры и исключается из процессов электропереноса. С увеличением LiF структура стекла становится более открытой, а количество фтороксидных группировок увеличивается, образуя единый анионный каркас. Как показали исследования ЯМР ^{19}F , именно в этой области наблюдается увеличение подвижности ионов фтора, т.е. наряду с ионами лития часть фтора принимает участие в электропереносе [21], о чем свидетельствуют более резкое увеличение проводимости и снижение E_{σ} для стекол свинцовообратной системы. Поведение ионов Pb^{2+} при построении структуры стекол заметно отличается от ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} ввиду большой разницы их ионных радиусов. Более низкие значения

свободных объемов для стекол с Zn^{2+} и Cd^{2+} [15] предопределяют более низкую возможность перераспределения Li^{+} и Me^{2+} и меньшую подвижность ионов, ответственных за электроперенос.

ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ՖՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՊԵՏ ՀԻՍՔ ԿԱՐԾՐ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ՀԱՍԱՐ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ, Ս. Գ. ՄՐԱԴՅԱՆ և Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում ներկայացված են $MeB_2O_4-PbF_2$ և MeB_2O_4-LiF ($Me-Zn, Cd, Pb$) կեղծ բինար համակարգերի ապակիների կառուցվածքային առանձնահատկությունները ՄՄՒ- ^{19}F -ի և ԻԿ-կլանման սպեկտրների ուսումնասիրությունների միջոցով: Պարզված է, որ ֆտորիդների (PbF_2, LiF) ներմուծումը համակարգ հանգեցնում է ապակու կառուցում $BO_4 \rightarrow BO_3$ կոորդինացիոն ձևափոխությունների: Ապակիների միկրոհամասեռ կառույցը մեկնաբանված է օքսիֆտորիդային և ֆտորիդային կառուցվածքային խմբերի՝ $[MeO_xF_y]$, $[BO_{3/2}O^-]Me^{2+}F^-$, $[MeF_4]^{2-}Me^{2+}$ և այլն առկայությամբ տարածական ցանցում: Հայտնաբերված է, որ ֆտոր-իոնները ապակու կառուցում գտնվում են երկու ոչ համարժեք կառուցվածքային դիրքերում և հիմնականում տեղաբաշխվում են մոդիֆիկատոր կատիոնի կոորդինացիոն տիրույթում: Էլեկտրահաղորդականություն-բաղադրություն կորերի բեկումը ֆտորիդ ~40 մոլ% պարունակության դեպքում բացատրված է մետաղօքսիֆտորիդային տարածական ցանցի առաջացմամբ, որտեղ ֆտոր-իոնները հանդիսանում են «կամրջակային» և ունեն ցածր շարժունակություն:

INVESTIGATION OF FLUORINE-CONTAINING BORATE GLASSES AS A BASE FOR SOLID-STATE ELECTROLYTES

K. A. KOSTANYAN, N. B. KNYAZYAN, S. G. MURADYAN and L. A. GASPARYAN

IR and NMR ^{19}F absorption spectra were used for the investigation of $MeB_2O_4-PbF_2$ and MeB_2O_4-LiF ($Me-Zn, Cd, Pb$) quasi-binary glass system structure. It was found out that in the glass structure $BO_4 \rightarrow BO_3$ coordination modification occurs during introduction of fluorides (as PbF_2 and LiF). The micro-non-uniformity is due to presence of oxy-fluoride and fluoride groups, such as, $[MeO_xF_y]$, $[BO_{3/2}O^-]Me^{2+}F^-$, $[MeF_4]^{2-}Me^{2+}$, etc. in the 3D-structure. As it was established, the two fluorine ions are in two non-counterpart positions, and mainly are within the cation-modifier co-ordination range. Electro-conductivity investigations of the synthesized glasses showed, that lead-borate glasses are more perspective for the use in chemical power sources as their conductance is higher. Steep change in *electro-conductivity-composition* curves is explicable by the formation of 3D lattice for 40 Mol per cent of fluoride content, where fluoride ions are of "bridge" type and possess little conductivity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ravaine D., Souquet J.L. // Ann. Rev. Mater. Sci., 1981, v. 11, p. 211.
- [2] Ein-Eli Y., Thomas S.R., Chadla R., Blakley T.J., Koch V.R. // J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, N3, p. 823.
- [3] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М., Химия, 1987, с. 313.
- [4] Равен Д. Стекла для электрохимических приборов. В кн. "Стеклообразное состояние", Л., Наука, 1983, с. 216.

- [5] *Masqueller C., Tabuch M., Takeuchi T.* // J. Solid State Ionics, 1995, v. 79, p. 98.
- [6] *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., Мир, 1986, с. 558.
- [7] *Kawamoto Y., Nagura N., Tsuchihashi S.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 56, p. 189.
- [8] *Schluchukerev V.A., Muller R.L.* // Z. Physik Chem., 1935, v. 150, p. 183
- [9] *Вопилов В.А., Гурова Н.Н., Князян Н.Б., Григорян С.А.* Материалы Всес. конф. по физ-химии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987, т. 3, ч.1, с. 119.
- [10] *Геворкян М.М., Чалян Г.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, «1-2, с.11.
- [11] *Weir C.E., Schroeder R.A.* // I. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v. 68A, N5, p.465
- [12] *Kostanyan K.A., Kalilev V.D. Oganesyanyan R.M., Knyazyan N.B.* // J. Non-Cryst Sol., 1980, v. 38-39, p. 153
- [13] Химия и периодическая таблица, М., Мир, 1971, с. 304.
- [14] *Жмырева И.А., Карпов С.В., Князян Н.Б., Колобков П.В.* // Физика и химия стекла, 1980, т. 6, «5, с.171
- [15] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, «1-2, с. 36.
- [16] *Ingram M.D.* // Phys. Chem. Glasses, 1987, v. 28, N6, p.215
- [17] *Мюллер Р.А.* Электропроводность стеклообразных веществ, Л., Изд. ЛГУ, 1968, с. 251.
- [18] *Пронкин А.А., Коган В.Е.* // Физика и химия стекла, 1994, т. 20, «3, с.387.
- [19] *Reau I.M., Poulain M.* // Mater. Chem. Phys., 1989, v. 23, p. 198
- [20] *Соколов А.И., Тарлаков Ю.П., Нараев В.Н., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 1998, т. 24, «6, с.795.
- [21] *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н., Князян Н.Б., Григорян С.А.* Радиоспектроскопия. Пермь, Изд. ПГУ, 1989, с. 63.
- [22] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., Химия, 1974, с. 352.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНОГО ЛЮМИНОФОРА

Д. П. ЕГИАЗАРЯН, А. П. ГЮНАШЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

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

Поступило 24 IX 2003

Используя щелочно-силикатный раствор с различным кремневым модулем ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), водный раствор хлорида кальция с одновременной активацией марганцем и свинцом, методом соосаждения получен кальций-силикатный люминофор. Установлены оптимальные условия синтеза, способствующие более интенсивному излучению люминофора.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылка 9

Традиционная технология получения люминофоров для производства люминесцентных ламп и экранов цветных кинескопов заключается в спекании при температурах 1150-1350°C шихты из механически смешанных люминофорно-чистых солей или оксидов металлов, диоксида кремния с любой активацией. Продолжительность термообработки длится от нескольких часов до неоднократного повторения процесса термообработки с использованием минерализующих добавок [1-3]. Недостатками традиционного метода получения силикатных люминофоров является высокая температура и большая продолжительность термической обработки шихты, необходимые для завершения твердофазных реакций синтеза, неравномерное распределение в получаемом продукте активаторов, а также создание восстановительной атмосферы [2-5]. Гомогенизации химического состава и структуры препаратов мешают большая вязкость и малая реакционная способность образующихся силикатов [1].

Известны способы получения силикатных люминофоров золь-гель методом [4,5], однако они применяются для получения небольших количеств продукта из-за сложности технологического режима и высокой стоимости образующегося люминофора.

Наибольшее промышленное применение в люминесцентных лампах низкого давления и электронно-лучевых трубках специального назначения получил кальций-силикатный люминофор состава $\text{CaSiO}_3\cdot\text{Pb}\cdot\text{Mn}$, обладающий высокой эффективностью преобразования УФ-излучения ртутного разряда в видимое.

Известно, что увеличению яркости свечения люминофора способствует равномерное распределение в нем активаторов и установление максимального равновесия между ним и кристаллической решеткой матрицы [1,2].

Целью данной работы являлось получение кальций-силикатного люминофора методом соосаждения [3,6,7] из смеси щелочно-силикатных растворов, водных растворов хлорида кальция в присутствии соответствующих активаторов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных растворов для получения кальций-силикатного люминофора были приготовлены: щелочно-силикатные растворы с кремневым модулем $N = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,0-1,3$; одномолярный раствор CaCl_2 ; водные растворы активаторов $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, содержащие соответственно 0,04-0,13 моля Mn^{2+} и 0,003-0,008 моля Pb^{2+} на моль CaO . Опыты проводились при 25°C в реакторе емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой (240 об/мин¹).

Расчетные количества исходных растворов при непрерывном перемешивании сливались в реактор. Образовавшаяся пульпа перемешивалась в течение 0,5 ч, после чего фильтровалась. Осадок на фильтре промывался дистиллированной водой ($20-25^\circ\text{C}$) при масс. отн. Ж:Т=6:1 до отсутствия Cl^- -иона в промывных водах. Промытый и высушенный при $110-115^\circ\text{C}$ осадок подвергался термической обработке при 1000°C в течение 1 ч.

Полученные образцы исследовались рентгенографическим и термическим методами на дифрактографе "ДРОН-3" с $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением и на дериватографе марки "Q-1500D", соответственно. Полученные дифракционные картины по положению максимумов и по их интенсивности сравнивались с набором межплоскостных расстояний, характерных для метасиликатов кальция [8]. Измерение люминесцентных характеристик — относительной яркости свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом люминофоров на основе метасиликата кальция — проводилось на фотометре "ФМ-58". Исследовалось влияние концентрации SiO_2 в щелочно-силикатных растворах ($N = 1,0-1,3$) на свойства получаемого люминофора, т. к. известно, что избыток SiO_2 в исходных смесях по сравнению с их стехиометрическим составом способствует более интенсивному излучению люминофора [1].

Дифрактограммы свидетельствуют об образовании волластонита (β - CaSiO_3) ($I=100$, $d/n=2,979\text{\AA}$) и незначительного количества (~5-6%) псевдоволластонита (α - CaSiO_3) ($I=20$, $d/n=3,22\text{\AA}$) в образцах, полученных из щелочно-силикатных растворов с кремневым модулем $N=1,0$ (рис.1, а), и α -кristобалита (SiO_2) ($I=29$, $d/n=4,06\text{\AA}$) в образцах, полученных из растворов с кремневым модулем $N=1,3$ (рис.1, б).

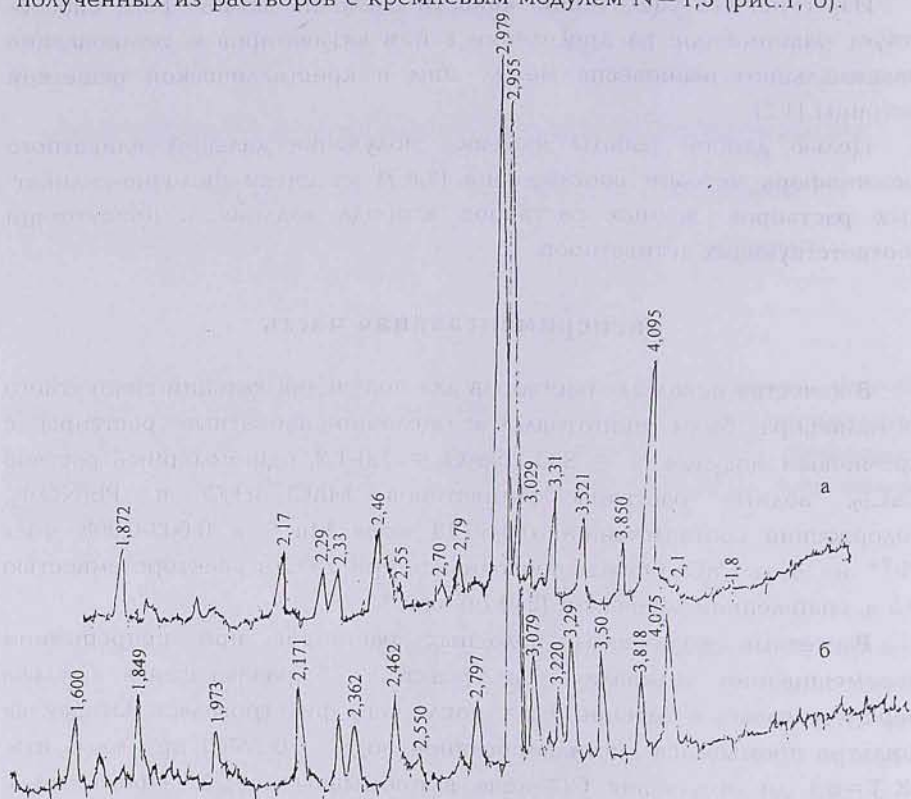


Рис. 1. Дифрактограмма кальций-силикатного люминофора [с кремневым модулем исходного щелочно-силикатного раствора $N=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ (а) и $N=1,3$ (б)].

Данные термического анализа изученных образцов представлены на рис. 2. На кривой ДТА наблюдаются растянутые экзоэффекты с максимумом при 420 (рис. 2а) и 320°C (рис. 2б), характерные для кристаллизующего кальций-силикатного люминофора. Эндоэффекты с минимумом при 350 , 640 (рис. 2а) и 200 , 765°C (рис.2б) относятся к процессу его дегидратации, экзоэффекты с максимумом при 910 (рис. 2а) и 940°C (рис. 2б) соответствуют кристаллизации люминофора. Несколько более высокая температура кристаллизации объясняется внедрением активаторов (Mn^{2+} , Pb^{2+}) в кристаллическую решетку волластонита [1,5]. Ход кривых ТГ показывает отсутствие фазовых превращений.

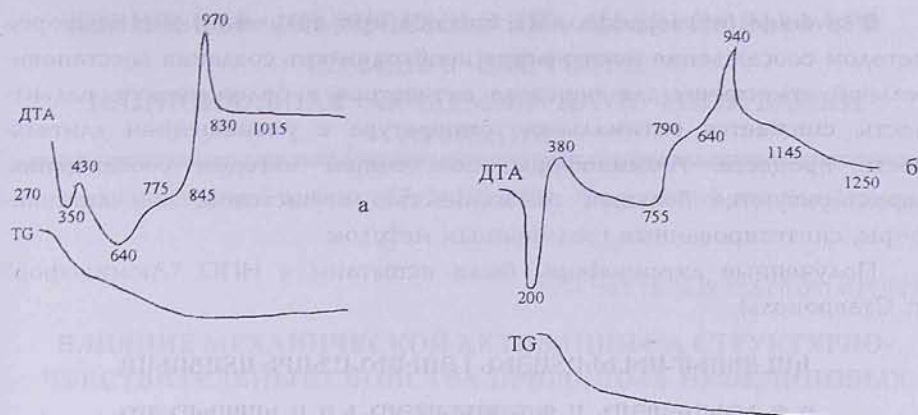


Рис. 2. Кривые ДТА кальций-силикатного люминофора [с кремневым модулем исходного щелочно-силикатного раствора $N=SiO_2/Na_2O=1$ (а) и $N=1,3$ (б)].

На рис.3 представлен спектр люминесценции кальций-силикатного люминофора. Он состоит из двух полос, одна из которых расположена в ультрафиолетовой области с максимумом излучения около 350 nm и обусловлена активизирующим действием свинца, а другая имеет максимум при 610 nm и определена наличием марганца [1].

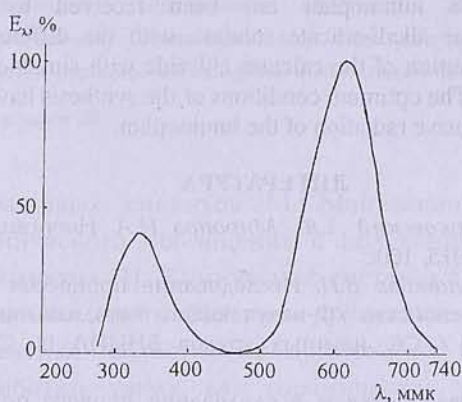


Рис. 3. Спектр излучения кальций-силикатного люминофора.

Таблица

Параметры относительной яркости свечения в зависимости от способа получения

Люминофоры	Способ получения	Цвет свечения	Относительная яркость свечения, %
$CaSiO_3 \cdot Mn^{2+} \cdot Pb^{2+}$ типовой образец	твердофазный	розовый	102
$CaSiO_3 \cdot Mn^{2+} \cdot Pb^{2+}$ $SiO_2/CaO = 1,3$ опытный образец	соосаждение	розовый	104

В отличие от твердофазного способа при получении люминофоров методом соосаждения исключается необходимость создания восстановительной атмосферы для перевода активатора в более низкую валентность, снижается оптимальная температура с уменьшением длительности процесса. Люминофоры, полученным методом соосаждения, характеризуются большей гомогенностью и чистотой, чем люминофоры, синтезированные традиционным методом.

Полученные люминофоры были испытаны в НПО "Люминофор" (г. Ставрополь).

ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՅՈՒՄԻՆՓՈՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ջ. Պ. ԵԳԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Հարստացման եղանակով ստացվել է կալցիում-սիլիկատային լյումինաֆոր՝ օգտագործելով հիմնա-սիլիկատային տարրեր մոդուլով ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) և կալցիումի քլորիդի լուծույթներ՝ միաժամանակ ակտիվացնելով մանգանով և կապարով: Որոշված են սինթեզի օպտիմալ պայմանները, որոնք նպաստում են լյումինաֆորի ինտենսիվ լուսարձակմանը:

THE RECEPTION OF THE CALCIUM-SILICATE LUMINOPHOR

D. P. EGIASARYAN, A. P. GUNASHYAN and S. S. KARAKHANYAN

The calcium-silicate luminophor has been received by the method of co-precipitation, using the alkali-silicate solution with the different silicic modulus ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), aqueous solution of the calcium chloride with simultaneous activation of the manganese and lead. The optimum conditions of the synthesis have been determined, which promote more intensive radiation of the luminophor.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казакин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. Неорганические люминофоры. Л., Химия, 1975, 190с.
- [2] Гаврилов В.В., Винникова В.И. Исследование процессов формирования и эксплуатационные свойства УФ-излучающего катодолюминофора на основе дисиликата бария. / Сб. научных трудов ВНИИЛ (г. Ставрополь), 1978, вып.17, с. 22.
- [3] Манамиров О.Я. Разработка и исследование первого поколения люминофоров для газоразрядных матричных индикаторов. / Сб. научных трудов ВНИИЛ (г. Ставрополь), 1990, вып.38, с. 91.
- [4] Кораблев Н.М., Гаврилов В.В. Влияние примесных дефектов на люминесценцию метасиликата кальция. / Сб. научных трудов ВНИИЛ (г. Ставрополь), 1984, вып.47, с. 33.
- [5] Христов Ц.И., Попович С.С., Галактионов С.С., Социн Н.П. // Стекло и керамика, 1994, №9-10, с.7.
- [6] Пат. РА №000635 (1995) // Бюлл. изобр., 1996, №2.
- [7] Егиазарян Дж.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 36.
- [8] Пашкевич Л.А., Броневова В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. М., Металлургия, 1983, 129с.
- [9] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госхимиздат, 1987, 860с.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНО-
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ
СИЕНИТОВ**

**А. А. ХАНАМИРОВА, В. Г. АВЕТИСЯН, Л. П. АПРЕСЯН,
А. Р. АДИМОСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН**

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

Поступило 1 X 2003

Показано, что кратковременная механическая активация природного нефелинового сиенита, сопровождающаяся образованием структурных дефектов на поверхности, способствует существенному изменению его структурно-чувствительных свойств – увеличению химической, сорбционной, полировочной и спекательной активности.

Табл. 2, библиографических ссылок 20.

Для нефелиновых сиенитов М.Г.Манвеляном была разработана технология химического обогащения с получением глинозема и ряда химических продуктов [1]. Химический состав и свойства нефелиновых сиенитов определили многообразие и других, ставших традиционными в мировой практике, областей их применения без сложной предварительной обработки, таких, как керамическая, стекольная, кожевенная, резинотехническая, агрохимическая [2]. Интересно было с привлечением современных методов воздействия улучшить некоторые природные свойства нефелиновых сиенитов (НС), в частности, повысить их сорбционную, полировочную и термическую активность, расширив тем самым диапазон их использования.

Сорбционную активность горных пород и минералов можно повысить, предварительно активировав их поверхность тем или иным способом – химическим, радиационным или упруговолновым [3-6]. В качестве природных сорбентов наибольшее применение нашли слоистые силикаты, а из каркасных алюмосиликатов – только природные цеолиты. Калиевый полевошпат и нефелин – основные минералы НС – в определенных условиях могут служить хорошими

ионообменниками для находящихся в воде ионов [3,4], но их сорбционная способность по отношению к газам мало изучена.

Полирование, как и сорбция, — многофакторный процесс. Технологические показатели полировальных порошков определяются совокупностью физических и химических свойств, составом, прочностью, микроструктурой и спайностью в частицах [7,8]. Полировальные порошки должны иметь микрометровую дисперсность, изометрическую или близкую к ней форму частиц, обеспечивающих их наибольшую прочность, и остаточные микронапряжения в кристаллах [7,8].

Способ спекания с известняком (способ ГИПХ-а) [9] является единственным осуществляемым в промышленном масштабе способом переработки высококачественного нефелинового сырья, содержащего 25-30% Al_2O_3 и 38-44% SiO_2 . Он позволяет перевести в растворимое состояние 86-90% Al_2O_3 и R_2O (R — Na, K) из таких пород, как кольский нефелиновый концентрат и кия-шалтырские уртиты. Было показано, что процесс спекания высококачественного нефелинового сырья можно значительно интенсифицировать радиационно-термической [10] или механической [11,12] активацией. Однако промышленная переработка способом прямого спекания низкокачественных высококремнеземистых нефелиновых пород типа нефелиновых сиенитов, содержащих 18-21 % Al_2O_3 и 53-57% SiO_2 , считается нерентабельной, т. к. температура спекания их с известняком значительно выше, а степень извлечения из породы в раствор полезных компонентов значительно ниже, чем из качественных алюмосиликатных руд. Исследований, посвященных интенсификации процесса спекания НС с известняком, в литературе нам найти не удалось.

Процессы сорбции, полирования и спекания зависят от энергетического состояния поверхности твердых тел и наличия в них структурных дефектов, возникающих как следствие пластических деформаций. Наиболее быстрым, бессточным, экологически чистым и эффективным способом создания в твердом теле глубоких пластических деформаций и генерации в нем дефектов является способ механической активации в планетарных центробежных мельницах [13], уже давно вышедший из стадии лабораторных испытаний на рубежи промышленного использования.

Целью данной работы было исследование процесса механической активации природного нефелинового сиенита и установление условий, влияющих на улучшение таких его структурно-чувствительных свойств, как сорбционная, полировочная и спекательная активность.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергалась проба природного НС Тежсарского месторождения (Армения) с твердостью по Моосу, равной 6, следующего состава, масс. %: 54,78 SiO_2 , 21,47 Al_2O_3 , 4,33 Fe_2O_3 , 4,21 CaO , 4,35 Na_2O , 8,25 K_2O , 1,85 п.п.п. + вл. Основная часть породы представлена калиевым полевым шпатом (~60%), нефелином и продуктами его изменения (~25%), вторичными и темно-цветными минералами [14]. Известняк Араратского месторождения (Армения) содержал, масс. %: 54,80 CaO , 0,88 SiO_2 , 0,70 Al_2O_3 , 0,50 Fe_2O_3 , 43,0 п.п.п. + вл.

Механическую обработку НС и известняка осуществляли сначала в шаровой мельнице с отбором заданной фракции, а затем в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ), снабженной халцедоновыми барабанами, либо в присутствии измельчающих шариков, либо без них. Выделяли следующие фракции механоактивированного НС: -1,5 + 1,0 мм (для определения сорбционной способности), 90% менее 5 мкм (для определения полировочной способности) и 90% менее 80 мкм и 80% менее 10 мкм (для определения спекательной активности). Интенсивность механического воздействия на нефелиновый сиенит в ПЦМ зависит от технических параметров мельницы: скорости вращения барабанов вокруг главной оси ($W = 160\text{--}350 \text{ об./мин}^1$), ускорения центробежных сил (7-13 g), продолжительности обработки ($\tau = 5\text{--}30 \text{ мин}$), количества добавляемого ОП-7 (неионогенного поверхностно-активного вещества) (0,00-0,07% к массе нефелинового сиенита). Показателем эффективности механической активации являлись дефектность поверхности частиц НС и изменение его химической, сорбционной и спекательной активности. Дефектность поверхности и дисперсность определяли кристаллооптическим методом, химическую активность — растворением в воде при температуре 90°C в течение 2 ч при Ж:Т = 50 [15], сорбционную способность (общее количество поглощенного при комнатной температуре CO_2 и количество десорбированного газа при нагревании пробы при температуре 80°C) — статическим объемным методом [16], термическую активность — спеканием с известняком [9,17].

Шихта для спекания составлялась из НС и известняка, взятых из расчета образования в спеке водорастворимых алюминатов калия и натрия и связывания SiO_2 породы в труднорастворимый двухкальциевый силикат $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (мол. отн. $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$, мол. отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,96$). Шихта брикетировалась в матрице гидравлического пресса, брикеты спекались при температурах 1225-1350°C с выдержкой 30-45 мин при заданной температуре в силитовой печи. Спек измельчался и выщелачивался раствором, содержащим 6 г·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$

и $25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ при масс. отн. Ж:Т=4, при температуре 75°C в течение 0,5 ч (в условиях [17]).

Согласно кристаллооптическому анализу, НС после механической обработки раскалывается параллельно плоскостям кристалла, и его частицы образуют пластинки изометрической формы с дефектной поверхностью.

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Как видно, кратковременная механическая активация НС в определенных условиях способствует значительному разупорядочению поверхности его частиц, существенному увеличению растворимости в воде (с переходом в раствор ионов K^+ и Na^+), сорбционной активности в отношении CO_2 -газа (табл. 1) и термической активности при спекании с известняком (табл. 2). Оптимальными условиями механической активации можно считать условия проб 13 и 14. Увеличение W более 320 об/мин^{-1} и продолжительности обработки более 5-15 мин не рационально, т. к. связанные с этим затраты электроэнергии не вызывают значительных изменений в структуре нефелинового сиенита.

Таблица 1

Влияние механической обработки на дефектность поверхности, реакционную и сорбционную способность природного нефелинового сиенита

NN проб	Условия механической обработки				Размер частиц, мм	Степень дефектно- сти поверх- ности, %	Раство- ри- мость в воде, %	Количес- тво сорби- рованного газа, %
	W , об/мин^{-1}	τ , мин	g	добавка ОП-7, %				
1	160	30	7	—	1,0	5	0,5	6
2	160	30	7	—	0,01-0,005	9	0,8	—
3	190	20	8	—	1,0	7	1,0	—
4	190	20	8	—	0,01-0,005	11	1,5	—
5	220	15	9	—	1,0	42	6,5	—
6	220	5	9	—	1,0	40	6,0	60
7	220	15	9	0,05	0,01-0,005	49	8,5	—
8	260	5	10	—	1,0	48	8,0	68
9	260	15	10	0,05	0,01-0,005	56	10,0	—
10	290	7	11	—	1,0	51	9,5	75
11	290	5	11	—	1,0	50	9,0	72
12	290	15	11	0,05	0,01-0,005	58	11,5	—
13	320	5	12	—	1,0	56	10,5	78
14	320	15	12	0,05	0,01-0,005	63	12,0	—
15	350	5	13	—	1,0	60	11,0	80
16	350	15	13	0,05	0,01-0,005	67	12,5	—

Высокая сорбционная активность была достигнута при небольшом измельчении породы, что выгодно с технологической и экономической точек зрения. Согласно расчету, около 88% от общего количества сорбированного газа десорбируется при нагревании пробы, а остав-

шаяся часть, по-видимому, находится в химически связанном состоянии с активными центрами поверхности НС, прежде всего, с ионами Ca^{2+} , и образует с ними поверхностные карбонаты кальция.

При спекании механоактивированного в оптимальных условиях нефелинового сиенита температура получения качественного спека снизилась, а извлечение Al_2O_3 и R_2O в раствор повысилось, по сравнению с неактивированной шихтой, и находится на уровне, близком к уровню, достигаемому при выщелачивании спеков из калиевых химических концентратов [17] и кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате [9] (табл. 2).

Необходимо отметить, что лабораторные опыты по спеканию менее благоприятны для отработки оптимальных технологических режимов, чем промышленные, и потому имеется резерв для повышения извлечения полезных компонентов из механоактивированных спеков.

Таблица 2

Результаты спекания нефелинового сиенита с известняком и гидрохимической обработки спеков

Температура спекания, %	Извлечение в раствор при выщелачивании спека, %		Характеристика спека
	Al ₂ O ₃	R ₂ O	
Спек из исходного нефелинового сиенита и известняка (дисперсность 0,08 мм)			
1250	79,2	81,4	мягкий, пористый, мало гигроскопичный
1275	84,3	87,2	мягкий, пористый, не гигроскопичный
1300	88,7	89,9	плотный, хорошо кристаллизованный
1325	88,0	88,9	плотный, частично оплавленный
Спек из механоактивированного нефелинового сиенита (проба 14, табл.1) и известняка (дисперсность 0,01 мм)			
1225	80,0	82,9	мягкий, пористый, мало гигроскопичный
1250	82,6	85,1	мягкий, пористый, мало гигроскопичный
1260	85,2	88,1	средней плотности
1275	87,7	90,9	средней плотности
1300	88,9	90,0	слабо оплавленный

Механоактивированный в оптимальных условиях нефелиновый сиенит был испытан в ЗАО "Синкрystalл-АР" (г. Аштарак) при полировании монокристалла кварца, выращенного во ВНИИСИМС (г. Александров, Россия). Из монокристалла были вырезаны три пластины диаметром 76 мм и толщиной 0,55 мм по плоскости монокристалла АТ (+35°15') и предварительно отшлифованы свободным

абразивом на основе белого электрокорунда ЭБ 7/5. Полирование проводилось водной суспензией механоактивированного нефелинового сиенита (масс.отн.Ж:Т=3) на полировальном станке планетарного типа "Месарол-660-Е" при частоте вращения суконного полировальника $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, продолжительности 1 ч и давлении $400 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$. При полировании механоактивированным нефелиновым сиенитом монокристалла кварца съём материала составлял 3-4 мкм и была получена хорошая оптическая полированная поверхность. Для сравнения при полировании этого же монокристалла кварца одним из самых эффективных полировальных материалов — полиритом — съём материала составлял 5 мкм. Механоактивированный нефелиновый сиенит обладает хорошей адгезией к материалу полировальника, он гигиеничен в работе, не токсичен и легко смывается с любой поверхности холодной водой.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных исследования химической, сорбционной и спекательной активности НС очевиден положительный эффект механической активации. При проведении механической обработки нефелиновых сиенитов в ПЦМ в присутствии измельчающих шариков происходит их диспергирование и активация, а в отсутствие шариков — только активация при постоянной дисперсности. Но в обоих случаях в структуре нефелинового сиенита появляются различные поверхностные дефекты [13]. Изменение структуры влияет на структурно-чувствительные свойства НС, связанные с активными центрами поверхности, и позволяет контролировать появление активационного эффекта [8,13,18]. Процесс активации отличается от процесса диспергирования своим пороговым характером [19]. На первом этапе механической обработки, когда механический импульс невелик (пробы 1-4, табл. 1), НС измельчается, его поверхность насыщается дефектами, но его структура, растворимость в воде и сорбционная способность мало изменяются. На втором этапе (пробы 5-16, табл.1) имеет место собственно механическая активация, сопровождающаяся запасением энергии на поверхности и в объеме НС.

В результате возникающих при механической активации сдвиговых деформаций каркасной структуры НС происходит искажение алюмо-кислородных полиэдров и разрыв межатомных связей внутри них. Увеличение растворимости механоактивированного НС в воде связано с дефектностью его поверхности, а не с уменьшением размера частиц по закону Кельвина [8,15].

Механоактивированный НС обладает избыточной свободной энергией Гиббса и повышенной термической активностью при

спекании с известняком благодаря тому, что накопленная энергия деформации освобождается при нагревании и реализуется в повышении скорости взаимодействия компонентов шихты и снижении температуры образования спека. Сложность использования высокодисперсных порошков НС заключается в том, что они из-за межчастичного взаимодействия имеют склонность к агрегированию. При механической обработке НС в присутствии небольших количеств ПАВ, образующего на его поверхности мономолекулярный механосорбционный слой [8], уменьшается свободная энергия поверхности частиц, агрегирование предотвращается, увеличивается их дефектность [20].

Повышенную полирующую способность механоактивированного НС можно объяснить механосорбционным механизмом процесса полирования [8], который связан с механохимическими явлениями. Воздействие полировального порошка сводится, по мнению автора работы [8], к механическому активированию им поверхности полируемой детали, происходящему в очень тонком поверхностном слое материала.

Таким образом, установлена возможность интенсификации процессов сорбции газов и полирования монокристалла кварца нефелиновым сиенитом, а также процесса спекания его с известняком путем предварительной механической активации породы в планетарной центробежной мельнице. Использование в качестве сорбентов и полировальных порошков дешевых, экологически чистых природных алюмосиликатов с огромными запасами способствует увеличению конкурентоспособности с синтетическими сорбционными и полирующими материалами. Затраты энергии и времени на механическую активацию незначительны и полностью перекрываются экономией на основных процессах.

ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՅՄԱՆ ԱՉԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆԱԿԱՆ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՄԵԽՆԻՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՉԳԱՅՈՒՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Վ. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ,
Հ. Ռ. ԱԴԻՍՈՍՅԱՆ և Լ. Ա. ԶԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է Հայաստանի բնական նեֆելինային սիենիտների մեխանիկական ակտիվացման պրոցեսը մոլորակային կենտրոնախույս աղացում և որոշված են լավագույն պայմանները, որոնք նպաստում են նրանց քիմիական ռեակցիոնունակության, CO₂-գազի վերաբերմամբ մակակլանման հատկությունների, ինչպես նաև ողորկման ընդունակության և եռակլան պրոցեսի ակտիվության բարձրացմանը:

MECHANICAL ACTIVATION ACTION ON NATURAL NEPHELITE SYENITE STRUCTURAL-SENSITIVE PROPERTIES

A. A. KHANAMIROVA, V. H. AVETISYAN, L. P. APRESYAN,
H. R. ADIMOSYAN and L. A. CHILINGARYAN

The process of mechanical activation in a centrifugal mill of the Armenian natural nephelite syenites has been investigated and the optimal conditions for increase of their chemical reactivity, sorption properties in relation to the CO₂-gases, polishing ability and thermal activity in direct sintering process were determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манвелян М.Г. // Химия и технология глинозема. Труды Всес. совещ. Ереван, 1964, с. 39.
- [2] Ханамирова А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 10.
- [3] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 781.
- [4] Природные сорбенты СССР. М., Недра, 1990, с. 208.
- [5] Комаров В.С., Рабенюк М.Г., Репина И.С. // Изв. НАН Беларуси (серия хим.), 1998, №4, с. 41.
- [6] Григорян Г.Г., Бейлерян Н.М., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 79.
- [7] Абразивная и алмазная обработка материалов. Справочник. М., Машиностроение, 1977, с. 391.
- [8] Ходаков Г.С. // Российский хим. журнал, 2000, т. 44, №3, с. 93.
- [9] Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М., Металлургия, 1978, с. 344.
- [10] Щербан С.А., Канимов Б.К., Срибнер Н.Г. // Цветные металлы, 1984, №8, с. 53.
- [11] Лемина Н.М., Шумская Л.Г., Гусев Г.М. // Докл. VII Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ташкент, 1981, т. 2, с. 141.
- [12] Биленко Л.Ф., Костин И.М., Зенькова Н.А. // Сб. научн. тр. ВАМИ, Л., 1986, с. 29.
- [13] Хайнике Г. Трибохимия. М., Мир, 1987, с. 584.
- [14] Манвелян М.Г., Наджарян А.К., Бабаян С.А., Аревшатын М.С. // Химия и технология глинозема. Труды Всес. совещ., Ереван, 1964, с. 163.
- [15] Алексеев В.А. // Геохимия, 2001, №11, с. 1174.
- [16] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1984, с. 592.
- [17] Манвелян М.Г., Паносян Г.С., Кишмишян А.Г., Авоян А.О. // Химия и технология глинозема. Труды Всес. совещ., Ереван, 1964, с. 327.
- [18] Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н., Берестецкая И.В., Борунова А.В. // Коллоидный журнал, 2001, т. 63, №5, с. 699.
- [19] Стрелецкий А.Н., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. // Коллоидный журнал, 2001, т. 63, №5, с. 90.
- [20] Ребиндер П.А. // Сб. VI съезд русских физиков. М., Госиздат, 1928, с. 29.

ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ АЛЮМОБОРАТЫ, СТЕКЛА И НОВЫЙ
КЛАСС СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ –
«РАФАЭЛИТОВ» НА ИХ ОСНОВЕ

Р. М. ОГАНЕСЯН

Научно-исследовательское и производственное предприятие
материаловедения, Ереван

Поступило 1 X 2003

Исследованы процессы, протекающие при синтезе кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов, которые идут через образование в шихтных компонентах метаборатов с их последующим взаимодействием с оксидом алюминия.

Границы стеклообразования в системах $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$ изменяются от 5-10 до 55 мол.% Al_2O_3 . Введение Al_2O_3 снижает температуру плавления исходных боратов и способствует образованию эвтектик (25-35 мол.% Al_2O_3), а затем тройных щелочно-земельных алюмоборатов с общей формулой $RA_2B_2O_7$ ($R=Ba, Sr, Ca$) (50 мол.% Al_2O_3). Определены температуры и характер плавления, рентгенографические характеристики синтезированных кристаллических соединений. Исследованы закономерности изменения коэффициента термического расширения (ТКЛР) стекол систем $RB_2O_4-Al_2O_3$ ($R=Ba, Sr, Ca$) и продуктов их кристаллизации. Выявлена анизотропия термического расширения закристаллизованных стекол стехиометрических составов, имеющих низкие и минусовые значения ТКЛР.

На основании выявленных закономерностей разработаны составы стеклокристаллических материалов и стеклоцементов (рафаэлитов), сочетающих низкий ТКЛР (0-40), низкие диэлектрические проницаемость ($\epsilon=4-6$) и потери ($tg\delta=7-11\cdot 10^{-4}$) с низкими температурами варки (1400-1500°C).

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 32.

Для расширения базы новых технических стекол и их производных – стеклокристаллических материалов, остается актуальной задача более глубокого исследования физико-химических свойств и структуры как новых, так и известных кристаллических соединений и вовлечения их в сферу деятельности материаловедов. Существующие технические возможности позволяют получать в стеклообразном состоянии

расплавы множества известных неорганических кристаллических соединений независимо от их температуры плавления и катионно-анионной составляющей [1-3]. При переходе в стеклообразное состояние стекла сохраняют структурные особенности исходных кристаллических соединений [4] и их свойства являются определяющими при проектировании и синтезе стеклокристаллических материалов [5]. К числу таких слабо изученных кристаллических соединений можно отнести щелочно-земельные алюмобораты, систематическому исследованию которых как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях посвящено ограниченное количество работ. В литературе практически отсутствуют сведения о физико-химических свойствах кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов, а некоторые диаграммы состояния не исследованы вообще.

Исследования стеклообразования и физико-химических свойств стекол в системах $RO-Al_2O_3-B_2O_3$ проведены в работах [6-10]. В работах [11-16] были исследованы также кристаллические соединения, образующиеся в системах $RO-Al_2O_3-B_2O_3$. Авторы [6-12, 16-26], несмотря на различие методик определения стеклообразования и варки стекол, установили общие закономерности стеклообразования и выявили уникальные электрофизические свойства стекол данных систем. Наибольшее количество составов стекол было синтезировано в кальций-алюмоборатной системе (рис. 1).

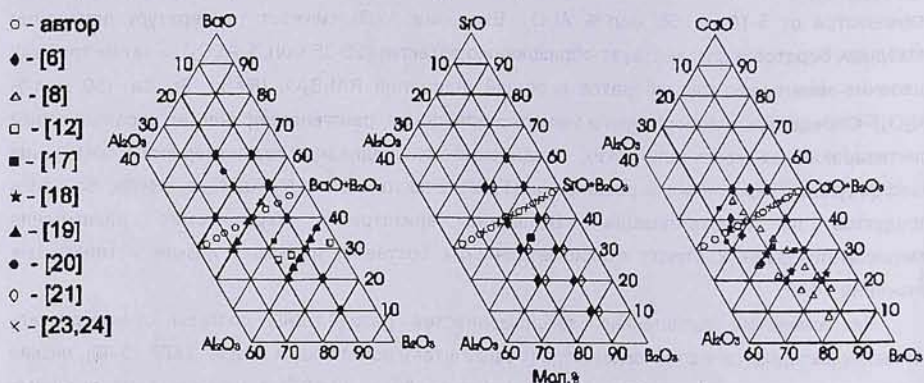


Рис. 1. Составы стекол, синтезированных различными авторами в системах $RO-Al_2O_3-B_2O_3$.

Однако как в данной, так и в стронций- алюмоборатной системах не были синтезированы стекла эквимолекулярных составов $RO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. Хотя часть синтезированных составов и находилась в полях кристаллизации тройных щелочно-земельных алюмоборатов, авторы не приводят данные ТКЛР и диэлектрических характеристик как стекол, так и продуктов их кристаллизации. Исключение составила система $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$, где в псевдобинарной системе $BaB_2O_4-Al_2O_3$

были сварены и исследованы стекла, содержащие 50-55 мол.% Al_2O_3 [25].

В настоящей работе мы попытались дополнить имеющиеся пробелы в синтезе тройных щелочно-земельных кристаллических алюмоборатов эквимолекулярных составов, стекол и стеклокристаллических материалов на их основе.

Методика эксперимента

В качестве шихтных компонентов для синтеза кристаллических соединений и варки стекол использовались ортоборная кислота, гидроокись или окись алюминия, карбонаты кальция, стронция и бария ("х.ч." или "ос.ч."). Твердофазовый синтез кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов осуществлялся термообработкой тщательно перемешанных и отпрессованных таблеток смесей при температурах соответствующих эффектов на кривых ДТА. Интерпретация дериватограмм осуществлялась на основе количественного расчета кривых ТГ кристаллооптической и рентгенографической идентификацией продуктов.

Синтез стекол в количестве до 100 г осуществлялся в платиновых тиглях емкостью до 50 мл в электрической печи марки "Superterm 17/08" фирмы Nabeg при 1300-1600°C в течение 1 ч. Стеклообразование определялось грануляцией 20-30 г расплава в холодную воду. Наличие кристаллической фазы в образцах определялось визуально и кристаллооптически под микроскопом "ПОЛАМ Р-312". С целью стабилизации улета бора при варке стекол применяли предварительно синтезированные метабораты бария, стронция и кальция. Синтез метаборатов проводился в кварцевых стаканах при 850-900°C и контролировался ДТА. Были подобраны режимы варки стекол и откорректированы потери основного «летучего компонента» — борного ангидрида. Данные химического анализа гранулятов расплавов показали совпадение расчетных и фактических величин содержания B_2O_3 , не превышающих 0,2 масс. %.

Дериватографические исследования стекол проводились на дериватографе "Q-1500" (платиновые тигли, навеска порошков 500-600 мг, скорость нагрева — 15 К/мин). Измерения ТКЛР и температур стеклования (T_g) проводились со скоростью нагрева 3 К/мин на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-4А", отградуированном эталоном кварцевого стекла. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре "ДРОН-3" (порошковый метод, $\text{CuK}\alpha$ - излучений, Ni-фильтр).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Синтез кристаллических алюмоборатов. Детально исследованы процессы, протекающие при нагреве исходных реактивов, в бинарных и тройных смесях. При термообработке исходных реактивов наблюдались следующие превращения. Двухступенчатое разложение ортоборной кислоты с образованием B_2O_3 (95-150, 150-200°C) и его плавление (450-550°C); разложение карбоната кальция происходит в интервале 600-970, стронция — 960-1300, бария — 1000-1500°C (температурный предел дериватографа).

Взаимодействия в бинарных смесях $RCO_3 + 2H_3BO_3$. До 515°C во всех смесях происходит дегидратация H_3BO_3 с образованием $B_2O_{3(ж)}$. При нагреве в дериватографическом режиме в интервалах 515-620 (бариевая), 520-715 (стронциевая) и 596-715°C (кальциевая) в смесях начинается взаимодействие между карбонатами и $B_2O_{3(ж)}$. Взаимодействие идет поэтапно: образование многоборных боратов (BaB_8O_{13} , BaB_4O_7 , SrB_6O_{10} , SrB_4O_7 , SrB_4O_7 , CaB_4O_7); образование метаборатов бария, стронция и кальция; образование малоборных соединений ($Ba_3B_2O_6$, $Ca_2B_2O_5$); взаимодействие много- и малоборных соединений с образованием метаборатов; плавление метаборатов бария 1095-1135, стронция 1150-1210, кальция 1170-1200°C. Сходимость материальных балансов по B_2O_3 и $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$, рассчитанных по кривым дериватографических потерь веса в соответствии с приведенной схемой превращений, составила 98,8-99,2%. В продуктах термообработки (850-900°C, 24 ч) бинарных смесей $BaCO_3 + 2H_3BO_3$, $SrCO_3 + 2H_3BO_3$ и $CaCO_3 + 2H_3BO_3$ рентгенографически были обнаружены только метабораты Ba, Sr и Ca. На дериватографических кривых имеются глубокие эндотермические эффекты плавления метаборатов: бария — 970-1110 (по [30] 1095°C), стронция — 1140-1220 (по [29] — 1155) и кальция — 1100-1195°C (по [29] 1180°C).

Взаимодействия в тройных смесях. Исследование процессов, протекающих в тройных смесях на основе карбонатов щелочно-земельных металлов, борной кислоты и окиси (или гидроокиси) алюминия, показало, что до 830-850°C протекают процессы, характерные для взаимодействий в бинарных смесях с образованием метаборатов. В дальнейшем при синтезе тройных щелочно-земельных алюмоборатов нами исследовалось взаимодействие предварительно синтезированных метаборатов с Al_2O_3 .

$BaB_2O_{4(кр)} + Al_2O_3$: до 750°C взаимодействия отсутствуют; 750-960°C — $BaB_2O_{4(кр)} + Al_2O_3 = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_{3(ж)}$ (эндотермия); >960°C — гомогенизация расплава.

$\text{SrB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_3$: до 830°C взаимодействия отсутствуют; $830-895^\circ\text{C}$ — $\text{SrB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ (эндотермия); $895-985^\circ\text{C}$ — плавление эвтектической смеси между $\text{SrB}_2\text{O}_{4(\text{кр})}$ и $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$; $985-1030^\circ\text{C}$ — плавление $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ с образованием расплава и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ (острая эндотермия); $>1030^\circ\text{C}$ — растворение непрореагировавших компонентов и гомогенизация расплава.

$\text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$: до 850°C взаимодействия отсутствуют; $850-910^\circ\text{C}$ — $2\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{кр}) + \text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9(\text{кр})$; $910-975^\circ\text{C}$ — $2\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9(\text{кр}) = 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}) + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$; $975-1000^\circ\text{C}$ — $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{кр}) + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = 2\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})}$ и плавление эвтектики между $\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})}$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ (эндотермия); $1035-1095^\circ\text{C}$ — плавление $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ с образованием расплава и $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33(\text{кр})}$ (интенсивная эндотермия); $>1095^\circ\text{C}$ — растворение непрореагировавших компонентов и промежуточных продуктов реакций и гомогенизация расплава.

Процессы боратообразования в бинарных смесях начинаются в интервалах $515-620$ (бариевая), $520-715$ (стронциевая) и $596-715^\circ\text{C}$ (кальциевая). Активному протеканию данных процессов при низкой температуре способствует образование B_2O_3 в жидкой фазе при разложении борной кислоты.

В тройных смесях процессам образования тройных боратов предшествуют процессы образования бинарных боратов. Использование предварительно синтезированных боратов исключает стадию образования бинарных боратов, и тройные алюмобораты начинают формироваться при температурах 750 (бариевая), 830 (стронциевая) и 910°C (кальциевая). Процессы образования тройных щелочно-земельных алюмоборатов в общем можно представить следующим образом:

1. Взаимодействие компонентов шихты с образованием метаборатов;
2. Взаимодействие метаборатов с окисью алюминия с образованием тройных щелочно-земельных алюмоборатов.

Синтез стекол и стеклокристаллических материалов и их свойства. Исходные метабораты бария, стронция, кальция после грануляции в холодную воду расплава от температур 1400°C содержали соответственно 95, 5 и 80 % кристаллической фазы. Введение Al_2O_3 в количестве 5 мол.% в системы $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 10 мол.% в систему $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижает кристаллизационную способность расплавов и способствует стеклообразованию. Однако монолитные образцы стекол для измерения физико-химических свойств можно было стабильно получать и отжигать только начиная от 15-20 мол.% Al_2O_3 . Стеклообразование прекращалось при содержании 57,5-60 мол.% Al_2O_3 из-за нерастворения окиси алюминия в расплаве при $1500-1600^\circ\text{C}$ и его идентификации в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27] в непроварившихся спеках.

Дериватографические температуры плавления исходных метаборатов бария, стронция и кальция равны соответственно 1140, 1180 и 1190°C (рис. 2). Они несколько выше известных данных 1095 [30], 1155[29] и 1180°C[29], что связано с различиями в проведении экспериментов. Введение 25-35 мол.% окиси алюминия в псевдобинарные системы $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$ (рис. 2) снижает температуры плавления исходных боратов, снижает кристаллизационную способность стекол и приводит к образованию областей эвтектических составов с температурами плавления 850, 890 и 990°C соответственно для Ba, Sr, Ca систем. При содержании 50 мол.% Al_2O_3 на кривых наблюдаются максимумы с температурами плавления 995 и 1135°C (Рис. 2, кр.1и3), соответствующие соединениям $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($T_{пл} = 910^\circ C$)[13] и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($T_{пл} = 1015^\circ C$)[14].

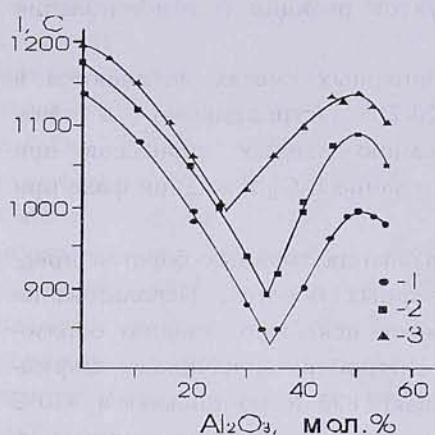


Рис.2. Диаграмма плавкости в системах $RB_2O_4-Al_2O_3$ (1-Ba, 2-Sr, 3-Ca).

Имеются упоминания о попытке синтеза соединения $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ [15,24]. Однако никаких сведений о физико-химических свойствах и его характеристиках авторы не приводят. Выявленная нами температура плавления соединения $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ равна 1070°C (рис.2, кр.2). Имеется также несоответствие кривых плавкости в системах $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$, полученных нами и приведенных в ссылках [23,24], что связано с различиями в методиках.

На кривых ДТА стекол составов $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (рис.3, кр.1-3) наблюдаются четко выраженные экзоэффекты с максимумами при 940, 875 и 845°C и эндоэффекты с минимумами при 995, 1070 и 1135°C, свидетельствующие о кристаллизации и плавлении одной кристаллической фазы.

На кривой ДТА стекла состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (рис. 3, кр. 3) имеется второй эндотермический эффект в интервале 1140-1255°C, который связан с растворением в расплаве $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, выделяющегося во время инкогруэнтного плавления кристаллического $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ [14]. Кристаллический $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ также плавится инкогруэнтно, образуя расплав и соединение $\alpha-Al_2O_3$ (~5%), растворение которого в расплаве приводит к появлению на кривой ДТА второго, слабо выраженного, эндотермического эффекта в интервале 1110-1145°C (рис. 3, кр. 2). Аналогичная картина наблюдается на кривых ДТА предварительно закристаллизованных в течение 6 ч стекол при

температурах максимума экзоэффектов: мы имеем четко выраженные эндоэффекты плавления (рис.3, кр.1'-3'), а также вторые экзоэффекты, соответствующие растворению кристаллических α - Al_2O_3 и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в соответствующих расплавах (рис.3, кр.2*, 3*). Более тщательное исследование продуктов плавления стекол и кристаллического соединения состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ показало, что оно также плавится инкогруэнтно с образованием 2-3% кристаллической фазы. Из-за малого количества эта фаза не проявляется на рентгенограммах и ее растворение в расплаве не проявляется в виде второго эндоэффекта на кривых ДТА. По-видимому, данные обстоятельства также не позволили автору работы [13] выявить инкогруэнтный характер плавления кристаллического $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

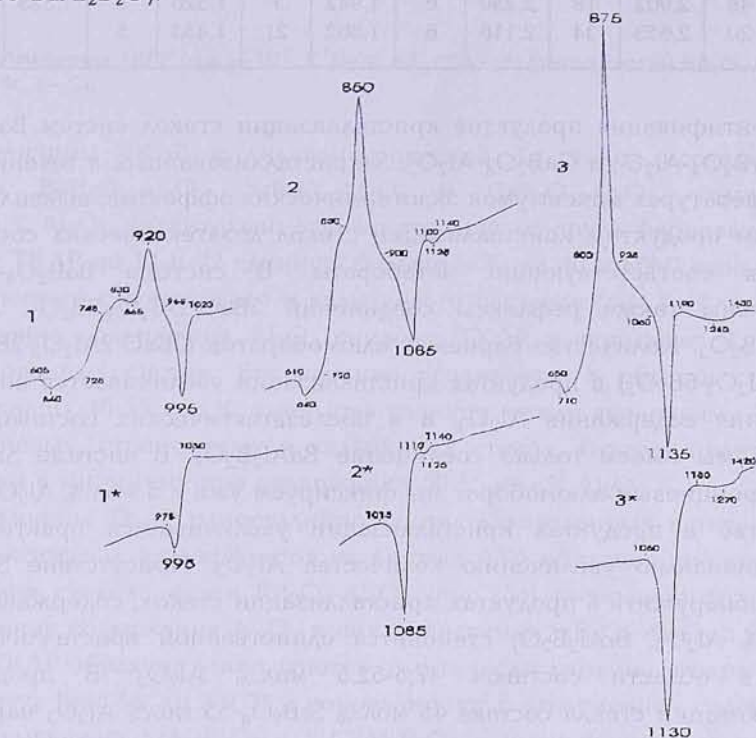


Рис. 3. Кривые ДТА (скорость нагрева 15 К/мин) стекол стехиометрических составов (1,2,3) и их продуктов кристаллизации (1*, 2*, 3*): 1 – стекло состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 1* – продукт его кристаллизации (900°C, 6 ч); 2 – стекло состава $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 2* – продукт его кристаллизации (850°C, 6 ч); 3 – стекло состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 3* – продукт его кристаллизации (870°C, 6 ч).

В монолитных и прессованных из порошков образцах стекол стехиометрических составов, закристаллизованных одностадийно с выдержкой 6 ч при температурах экзоэффектов, были идентифицированы: $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$), полное совпадение рентгенометрических характеристик с данными [13], β - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$), полное совпадение рентгенометрических характеристик с данными [14]. Так как соединение $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ синтезировано впервые, его рентгенометрические характеристики приводим в таблице полностью. По

аналогии с бариевым и кальциевым алюмоборатами его формулу можно представить в виде $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Таблица

**Рентгенометрические характеристики кристаллического $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$
(кристаллизация стекла стехиометрического состава $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
при 850°C , 6 ч)**

d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
7,990	100	3,465	46	2,447	32	2,087	5	1,589	11	1,417	15
4,110	6	3,175	21	2,342	16	1,995	13	1,547	11	1,380	3
3,997	48	2,902	18	2,250	6	1,942	7	1,520	5	1,335	3
3,745	20	2,653	34	2,116	6	1,802	21	1,453	5		

Идентификация продуктов кристаллизации стекол систем BaB_2O_4 - Al_2O_3 , SrB_2O_4 - Al_2O_3 и CaB_2O_4 - Al_2O_3 , закристаллизованных в течение 6 ч при температурах максимумов экзотермических эффектов, выявила, что основным продуктом кристаллизации стекол доэвтектических составов являются соответствующие метабораты. В системе BaB_2O_4 - Al_2O_3 обнаружены также рефлексы соединений $3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$. Количество бариевых алюмоборатов ($3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$) в продуктах кристаллизации увеличивается по мере увеличения содержания Al_2O_3 , а в послеэвтектических составах (40-55мол.%) мы имеем только соединение $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. В системе SrB_2O_4 - Al_2O_3 стронциевый алюмоборат мы фиксируем уже с 5 мол.% Al_2O_3 . Его количество в продуктах кристаллизации увеличивается практически пропорционально увеличению количества Al_2O_3 . Присутствие SrB_2O_4 можно обнаружить в продуктах кристаллизации стекол, содержащих до 45 мол.% Al_2O_3 . $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ становится единственной кристаллической фазой в области составов 47,5-52,5 мол.% Al_2O_3 . В продуктах кристаллизации стекла состава 45 мол.% SrB_2O_4 -55 мол.% Al_2O_3 наряду с $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (95%) появляются рефлексы соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) [28] (~5%). В системе CaB_2O_4 - Al_2O_3 наблюдается картина, аналогичная стронциевой, с той лишь разницей, что в интервале 5-45 мол.% Al_2O_3 рентгенометрически фиксируется смесь ($\alpha + \beta$)- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и только β - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3 > 45$ мол.%. В составе, содержащем 55мол.% Al_2O_3 и находящемся на границе области стеклообразования, наряду с β - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ фиксируется появление на рентгенограмме рефлексов соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) [28]. Данные по продуктам кристаллизации стекол в системе BaB_2O_4 - Al_2O_3 коррелируют с данными [13,25], а в системе CaB_2O_4 - Al_2O_3 — с данными [14].

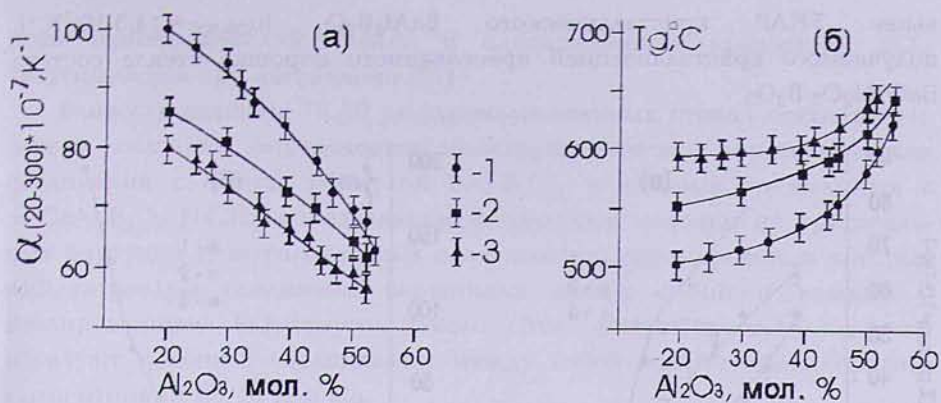


Рис. 4. Изменение ТКЛР ($\alpha_{20-300} \cdot 10^{-7}, K^{-1}$) – (а) и $T_g(^{\circ}C)$ – (б) стекол систем $RB_2O_4-Al_2O_3$. 1 – Ba, 2 – Sr, 3 – Ca.

Величины ТКЛР и дилатометрической T_g стекол исследованных систем $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$, содержащих 20 мол.% Al_2O_3 , значительно отличаются друг от друга: бариевые стекла имеют ТКЛР на 13 и 22 единицы больше и T_g на 40 и 80 $^{\circ}C$ меньше, чем аналогичного стронциевого и кальциевого составов (рис.4). Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 снижает ТКЛР и повышает T_g стекол исследованных систем. Его влияние усиливается в области составов, содержащих 40-55 мол.%, уменьшая разницу между значениями ТКЛР и T_g бариевых, стронциевых и кальциевых стекол, которая практически сводится к минимуму при содержании 50-55 мол.% Al_2O_3 .

Величины ТКЛР одностадийно закристаллизованных в течение 6 ч при максимумах экзоэффектов на кривых ДТА образцов прессованных порошков стекол систем $RB_2O_4-Al_2O_3$ (рис. 5а) уменьшаются по мере увеличения содержания Al_2O_3 в них. В системах $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$ ТКЛР образцов уменьшаются практически линейно и параллельно друг другу (рис.5а, кр.2 и 3) и коррелируют с увеличением содержания кристаллических $SrAl_2B_2O_7$ и $\beta-CaAl_2B_2O_7$ и уменьшением содержания метаборатов стронция и кальция в продуктах кристаллизации стекол. Стронцийсодержащие закристаллизованные стекла имеют меньшие значения ТКЛР, чем их кальциевые аналоги, что связано с меньшей величиной ТКЛР кристаллического алюмобората стронция ($\alpha_{20-300} = 5,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) по сравнению с $\beta-CaAl_2B_2O_7$ ($\alpha_{20-300} = 16,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). ТКЛР барийсодержащих закристаллизованных стекол при содержании 40-55 мол.% Al_2O_3 , когда продуктом кристаллизации является только $BaAl_2B_2O_7$, уменьшается значительно быстрее, чем в области составов, содержащих в продуктах кристаллизации соединения $3BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, $5BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$ (рис.5 а, кр1). Суммарная величина ТКЛР кристаллических $3BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, $5BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$, по-видимому,

выше ТКЛР кристаллического $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\alpha_{20-300} = 14,3 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), получаемого кристаллизацией прессованного порошка стекла состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

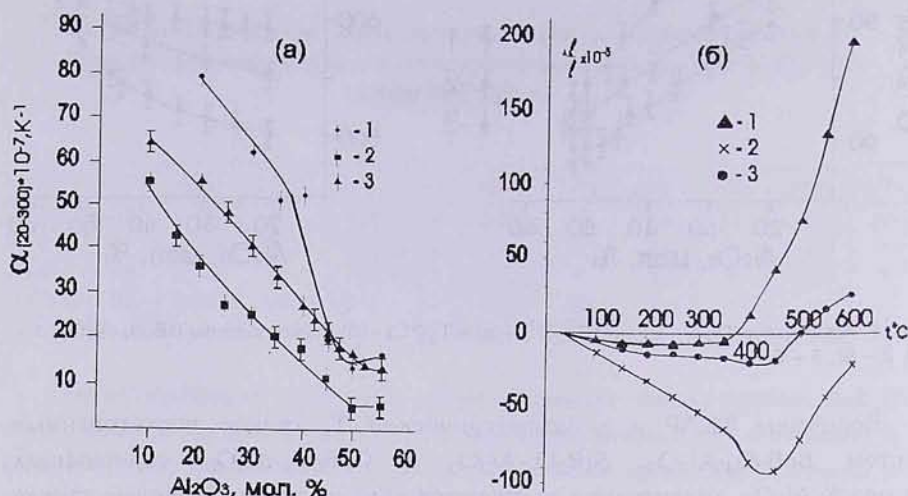


Рис. 5. (а) Изменение ТКЛР (в интервале 20-300°C) закристаллизованных прессованных порошков стекол систем: 1 — $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 — $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а). Относительное удлинение закристаллизованных монокристаллических образцов стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1 — 45 мол.% Al_2O_3 , 840°C, 6 ч; 2 — 50 мол.% Al_2O_3 , 900°C, 6 ч; 3 — 55 мол.% Al_2O_3 , 900°C, 6 ч (б).

Представляют интерес кривые изменения относительного удлинения закристаллизованных монокристаллических стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих 45-55 мол.% Al_2O_3 (рис.5 б, кр.1-3). На кривых наблюдается явная анизотропия: вначале происходит уменьшение относительного удлинения образцов, после чего в интервале 400-450°C происходят изменения характера кривых и относительное удлинение становится положительным. Наименьшее значение относительного удлинения имеют закристаллизованные образцы стехиометрического состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (рис.5 б, кр.2), у которого величина ТКЛР в интервале 20-425°C достигает минуса $17 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, а в интервале 20-300°C величина ТКЛР равна минус 13 единиц, что почти на 20 единиц меньше, чем у образцов закристаллизованных прессованных порошков стекол того же состава. Для закристаллизованных стекол стехиометрических составов $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ величины ТКЛР закристаллизованных монокристаллических образцов и прессованных порошков практически совпадают. Они также имеют менее выраженную анизотропию ТКЛР. Характер кривой изменяется при 250°C для закристаллизованных стекол состава $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а для состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — при 100°C. Анизотропия термического расширения может быть связана с аномальным сжатием по одной из

осей кристаллической ячейки и одновременным вращением VO_3 -треугольников при нагревании [31].

Близость величин ТКЛР закристаллизованных стекол стехиометрических составов определяется изоструктурностью кристаллических соединений с общей формулой $\text{RAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, в которых по аналогии с $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [14,32] определяющими являются цепочки из тригональных боратных и тетрагональных алюминатных группировок, в которых AlO_4 -тетраэдры соединены вершинами между собой и каждый с изолированным VO_3 -треугольником. Эти алюмоборатные цепочки образуют колонны, соединяемые между собой восьмикоординированными атомами Ba, Sr или Ca.

В структуре стекол состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с помощью ИК спектров было обнаружено наличие атомов бора только в тройной, а атомов алюминия — в четверной координациях [25]. По-видимому, при переходе в стеклообразное состояние кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов в стеклах формируются бороалюминатные структурные единицы, состоящие из AlO_4 -тетраэдров и VO_3 -треугольников и восьмикоординированных атомов Ba, Sr или Ca. Последние, независимо от величины ионного радиуса, играют «цементирующую роль» в алюмоборатных структурных единицах.

Новый вид стеклокристаллических материалов — рафаэлитов, имеющих низкий ТКЛР (0-20), и стеклоцементов с ТКЛР (20-40) разработан на основе стехиометрических щелочно-земельных алюмоборатов путем регулирования составов, режимов и природы кристаллизации и растекаемости синтезированных стекол. Обе группы стеклокристаллических материалов имеют низкие диэлектрические проницаемость ($\epsilon = 4-6$) и потери ($\text{tg} \delta = 7-11 \cdot 10^{-4}$). Рафаэлиты имеют самую низкую температуру варки ($1400-1500^\circ\text{C}$, 1-2 ч) из всех известных нам ситаллов с низким ТКЛР.

Автор выражает благодарность МНТЦ (Москва) за финансирование проекта А-288, в рамках которого была проведена настоящая работа. Автор также искренне признателен всем участникам проекта за активное участие в настоящих исследованиях: синтезе кристаллических боратов, стекол, ситаллов, проведении дилатометрических, дериватографических и рентгеновских измерений, расшифровке дериватограмм и рентгенограмм, изучении физико-химических свойств.

ՀՈՂԱԿԱՆԻԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՍԱՐՈՐԱՏՆԵՐ, ԱՊԱԿՆԵՐ ԵՎ ՆՈՐ ԴԱՍԻ ԱՊԱԿԵՔՈՒՐԵԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ ԲԱՅԱՆԻՏՆԵՐ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄՆԱ ՎՐԱ

Բ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Հետազոտվել են բյուրեղական հողալվալիական ալյումաբորատների սինթեզի ժամանակ տեղի ունեցող պրոցեսները: $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ համակարգերում ուսումնասիրվել են ապակեզրայցման տիրույթները, հալման

դիագրամները, ջերմային ընդարձակման գործակցի փոփոխությունները ապակե և բյուրեղացված վիճակներում: Այդ միացությունների հիման վրա մշակվել են նոր դասի ապակեբյուրեղային նյութեր - ռաֆաելիտներ, որոնք ունեն ցածր ջերմային ընդարձակման գործակից, ցածր դիէլեկտրիկական թափանցելիություն, ցածր դիէլեկտրիկ կորուստներ և ցածր ելման ջերմաստիճաններ:

ALKALINE-EARTH ALUMINUM BORATES, GLASSES AND NEW KIND OF GLASS CERAMICS – RAFAELITES ON THEIR BASIS

R. M. HOVHANNISYAN

The processes taking place at the crystalline alkaline-earth aluminum borate syntheses were studied. Ternary alkaline-earth aluminum borate solid state sintering carried out through metaborate formation within ternary mixture and their reaction with alumina. The glass-forming borders in $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ and $CaB_2O_4-Al_2O_3$ pseudo-binary systems are from 5-10 to 55 mol% Al_2O_3 . The introduction of alumina reduced melting point of initial metaborates, promotes to simple eutectic area formation (25-35 mol.% Al_2O_3) and ternary alkaline-earth aluminum borate formation with common formula $RAI_2B_2O_7$ ($R=Ba, Sr, Ca$) (50 mol.% Al_2O_3). The melting points and X-rays characteristics of sintering ternary crystalline compounds were detected. All $RAI_2B_2O_7$ crystalline compounds have incongruent melting. The changes of TEC and T_g of glasses of $RB_2O_4-Al_2O_3$ ($R=Ba, Sr, Ca$) systems and products of their crystallization were studied. The anisotropy of Thermal Expansion Coefficient (TEC) of crystallized glasses of ternary stoichiometric compositions were observed. These crystallized glass compositions have low or negative TEC. New kind of glass ceramics (Rafaelites) with TEC $0-20 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ and also glass-fiber reinforced cements with TEC $20-40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ at an interval 20-300°C by regulating the compositions, nature of crystallization, flowability and heat treatment regimes of synthesized glasses at temperature range 600-850°C were developed on the basis of Ba, Sr and Ca aluminum borates. Both groups of glass crystalline materials have low dielectric constant ($\epsilon=4-6$) and dielectric losses ($tg\delta=7-11 \cdot 10^{-4}$). The glass ceramics Rafaelites have lowest melting temperature and melting duration (1400-1500°C, 1-2 hours) among all known to us glass ceramics with low TEC.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hoffmann H-J. Proc.XIX Int.Congr.Glass. Extended Abstract. v.2, p.80, Edinburgh, Scotland, 1-6 July, 2001.
- [2] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М., Металлургия, 1987, с.328.
- [3] Гамаюнов К.В., Осико В.В., Татаринцев В.М. //ДАН СССР, 1984, т.279, № 4, с.912.
- [4] Минаев В.С. //Физика и химия стекла, 1996, т.22, №3, с.314.
- [5] Тыкачинский И.Д.Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М., Стройиздат, 1977, с.144.
- [6] Hirayama C. J. //Am. Ceram. Soc., 1961, v.44, №12, p.602.
- [7] Imaoka M. Advances in Glass Technology. Pt.1, New York, 1962, p.149.
- [8] Owen A.E. // Phys. Chem. Glasses, 1961, v.2, №3, p.87.
- [9] Owen A.E. // Phys. Chem. Glasses, 1961, v.2, №5, p.152.
- [10] Owen A.E. // Phys. Chem. Glasses, 1962, v.3, №4, p.134.

- [11] *Wahlers R.L.* Nucleation and crystallisation of glasses in a portion of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. PhD Thesis. Alfred University. 1967.
- [12] *Green C.H., Wahler R.L.* Kinetics of reactions in ionic systems. Proc. Intern. Symp. 18-23 IV 1967, New York, 1969, p.545.
- [13] *Hubner K.-H.* // Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 1970, v.112, №3, p.150.
- [14] *Schafer V.L., Kuzel H.-J.* // Neues Jahrb. Mineral., Monatsch., 1967, №4-5, p.131.
- [15] *Nagai T. and Ihara M.* // Yogyo-Kyokai-Shi, 1972, v.80, №11, p.432.
- [16] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. 1979, т.III, ч.2, Л., Наука, с.486.
- [17] *Monneraye M., Trap H.J.L.* // Compt. rend. VII Congr. Intern. du verre. Bruxelles, 1965, v.1, p.107.
- [18] *Schleifer P.* // Szklo i Ceramika, 1969, v.20, p.246.
- [19] *Gough E., Isard J.O., Topping J.A.* // Phys. Chem. Glasses, 1969, v.10, №3, p.89.
- [20] *Abou-el-Azm, EL-Batal H.A.* // Phys. Chem. Glasses, 1969, v.10, №4, p.159.
- [21] *Zagar L., Luneberg H.* // Glasstech. Ber., 1971, v.44, №9, p.345.
- [22] *Немкович И.К., Невар О.В.* В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, 1984, №13, с.11.
- [23] *Галоян К.К., Князян Н.Б., Костянян К.А.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №7, с.563.
- [24] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.283
- [25] *Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костянян К.А.* // Арм.хим.ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [26] *Pevzner B.Z., Klyuev V.P.* // Phys. Chem. Glasses, 2000, v.41, № p.384.
- [27] ASTM 10-173. Powder Diffraction File. Inorganic Materials. JCPDS-ICDD Copyright. USA., 1977.
- [28] *Кондратьева В.В.* Рентгенометрический определитель боратов. Л., Недра, 1969, с.248.
- [29] *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Двойные системы. Л., Наука, 1972, с.514.
- [30] *Mighell A.D., Perloff A., Block S.* // Acta Cryst, 1966, v.20, p.819
- [31] *Bayer G.* // Zeitschrift Fur Kristallographie, 1971, v.133, p.85.
- [32] *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Кристаллохимия безводных боратов. М., МГУ, 1983, с.215.

**ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛОСИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ**

Г. А. КРАВЕЦКИЙ, А. Г. АМБАРЦУМЯН, В. И. КОСТИКОВ и В. В. РОДИОНОВА

Научно-производственное предприятие материаловедения, Ереван
ФГУП НИИГрафит, Москва

Поступило 15 VI 2003

Разработано стеклосилицидное покрытие на основе высококремнеземистого боросиликатного стекла и дисилицида молибдена, предназначенное для защиты как чисто углеродных, так и силицированных материалов, в том числе и композиционных углерод-углеродных. Изделия с таким покрытием могут эксплуатироваться при температуре 1500-1600°C в воздушной атмосфере, а также при небольшом разрежении в струе диссоциированного воздуха.

Рис. 2, библ. ссылок 1.

Ранее нами сообщалось о разработке стеклосилицидного покрытия на основе боросиликатного стекла и дисилицида молибдена, предназначенного для защиты как чисто углеродных, так и силицированных материалов, в том числе и композиционных углерод-углеродных [1]. В процессе исследования стеклосилицидного покрытия М-46 установлен эффект «кипения» покрытия на материале «Гравимол» при температурах, превышающих 1500°C. Настоящая работа посвящена выяснению причин этого «кипения» и определению путей его устранения.

* «Гравимол» — углерод-углеродный материал на основе углеродной ткани марок «ТГН-2М или «ТКК» и имеет следующие свойства: прочность, $г/см^2$ — 1,85; прочность МПА на изгиб — 100, растяжение — 35-50, сдвиг — 20; модуль упругости, ГПА — 25; коэффициент теплопроводности, Вт/м.к. — 25, ТКЛР (20-2000°C) $\alpha 10^6$, 1/К-3-5; работоспособность материала в вакууме, °C ≤ 2000.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Покрyтия М-46 испытывались на высокочастотном, безэлектродном плазмотроне «ВГУ-2» при давлении $P=0,1-0,9$ атм, скорости потока 130-205 м/с в температурном интервале $T_w = 1000-2000^\circ\text{C}$. Исследуемые образцы из материалов «Гравимол» (силицированные и боросилицированные) с покрытием М-46 имели форму дисков диаметром 30 мм и толщиной 4 мм. В результате взаимодействия дозвуковых струй диссоциированного воздуха с покрытием М-46 происходит его деградация, проявляющаяся в изменении оптических свойств, химического состава и образовании пор в покрытии. При давлении 0,1 атм и температуре поверхности 1000-1500°C скорость уноса массы слабо меняется с температурой и составляет $\sim 10^{-5}$ кг/м²·с. На рис. 1 представлено изменение скорости уноса массы образцов из материала «Гравимол» без покрытия (1) и с покрытием М-46. Из графиков следует, что покрытие М-46 в диссоциированном потоке воздуха работоспособно до 1480°C, а скорость уноса материала «Гравимол» с покрытием в 15 раз ниже, чем у материала «Гравимол» без покрытия.

Попытки поднять температуру поверхности выше 1500-1510°C приводят к резкому неконтролируемому повышению температуры $\sim$ до 2000°C. После 2-3 мин бурного газовыделения из объема расплавленного покрытия температура снижается $\sim$ до 1500°C и «кипение» прекращается (рис. 2) При циклических испытаниях «кипение» имеет место только на I цикле; при последующих испытаниях эффекта повышения температуры не наблюдается.

Для выявления механизма «кипения» покрытия М-46 проведены эксперименты в высокотемпературных потоках воздуха и азота как в диссоциированном виде ($P = 0,1$ атм), так и при отсутствии диссоциации ($P = 0,9$ атм). Обнаружено, что в азотной струе эффект «кипения» не наблюдается при нагреве до 1900°C (при температуре $>1900^\circ\text{C}$ опыты не проводились). При этом весовой унос при давлении 0,1 атм несколько выше, чем при 0,9 атм, что указывает на то, что основным механизмом уноса массы в этом случае является испарение стекла.

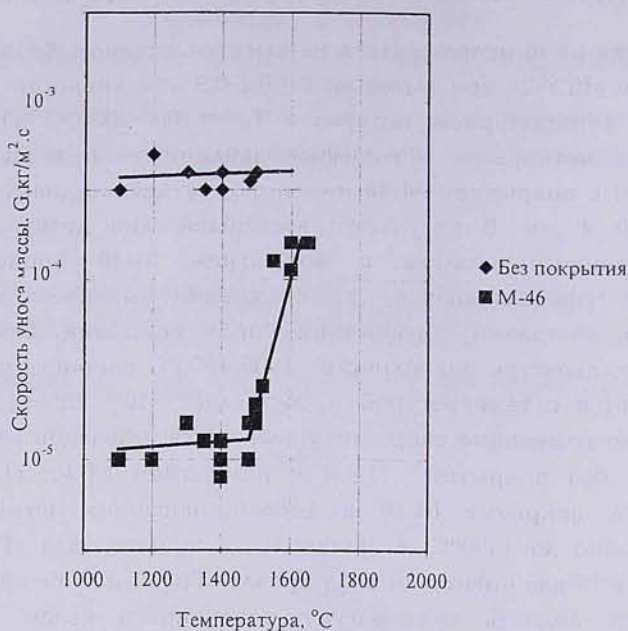


Рис. 1. Изменение скорости уноса массы образцов из материала «Гравимол» без покрытия и с защитными покрытиями в зависимости от температуры на поверхности образца.

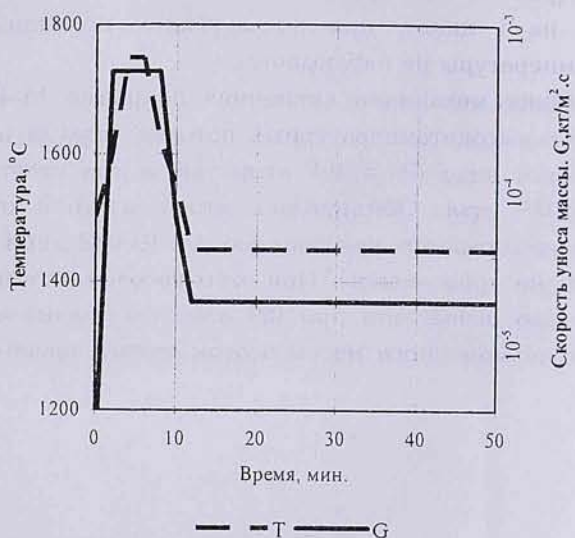


Рис. 2. Поведение образцов с покрытием M-46 в диссоциированном потоке воздуха при температуре выше 1500 $^{\circ}\text{C}$ (эффект «кипения»).

Спектральное исследование пограничного слоя на образцах при 1000-1500°C показало, что в азотной струе линии Мо в излучении пограничного слоя отсутствуют, в то время как при обтекании диссоциированным воздухом интенсивные линии молибдена наблюдаются во всем исследуемом интервале температур поверхности. Эффект «кипения» покрытия М-46 не был обнаружен и при испытании в воздушной струе при давлении 0,9 атм, когда пограничный слой является равновесным и атомарный кислород у поверхности практически отсутствует. Контрольные опыты с боросиликатным покрытием, не содержащим дисилицид молибдена, также показали отсутствие «кипения» как в азотной, так и в воздушной струе при всех давлениях. Таким образом, эффект «кипения» покрытия обусловлен экзотермической реакцией взаимодействия дисилицида молибдена с атомарным кислородом, содержащимся в набегающем потоке. Это предположение подтверждает и тот факт, что покрытие с «тыльной» стороны, не взаимодействующее с атомарным кислородом, сохранило свою структуру и газопроницаемость такими же, как и у исходных образцов до испытания. Для выяснения влияния различных подложек на окислительную стойкость образцов с покрытием были проведены испытания четырех образцов из материала «Гравимол» без покрытия после силицирования и боросилицирования, а также силицированные и боросилицированные образцы с покрытием М-46 (1 цикл испытания 10 мин). Давление газовой воздушной струи — 0,3 атм, температура испытания — 1480°C. В результате испытания установлено, что скорость уноса массы ($\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$) для боросилицированного материала «Гравимол» без покрытия — $12,0 \cdot 10^{-5}$, для силицированного материала «Гравимол» без покрытия — $3,2 \cdot 10^{-5}$, для силицированного материала «Гравимол» с покрытием М-46 — $1,1 \cdot 10^{-5}$.

В процессе испытаний была сделана попытка оценить влияние воздействия на образцы с покрытием М-46 высокотемпературного потока воздушной плазмы на прочность материала подложки. Образцы из силицированного графита $\varnothing 90 \times 10$ с покрытием М-46 испытывались на установке «ВГУ-3». После испытания при температуре 1480-1500°C в течение 10, 20 и 30 десятиминутных циклов определяли прочность при изгибе на трех вырезанных из модели образцах, а также проводили металлографический анализ материала с покрытием. В результате металлографического анализа установлено, что покрытие сохранилось на всех испытанных образцах. После 30 циклов испытания толщина покрытия составляла 80-110 мкм. Во всех случаях следов эрозии основного материала под покрытием не обнаружено. Прочность при изгибе составила после 10 циклов — 4,5, после 20 циклов — 5,5, после 30 циклов — 4,5 $\text{кгс}/\text{мм}^2$. Прочность исходного силицированного графита — $5 \pm 0,3 \text{ кгс}/\text{мм}^2$.

Таким образом, покрытие М-46 сохранило свои защитные свойства после 30 циклов испытаний. Прочность при изгибе образцов, вырезанных из деталей, прошедших испытания, находится на уровне величин, характерных для исходного силицированного материала. В результате исследований механизм взаимодействия образцов силицированных и боросилицированных материалов с покрытием М-46 с потоком диссоциированного воздуха можно представить следующим образом.

При достаточно низких температурах эксплуатации ($1000-1300^{\circ}\text{C}$) разрушение (унос) покрытия происходит за счет испарения оксидов кремния и бора. При повышении температуры происходит уменьшение вязкости материала покрытия, что приводит к «пробулькиванию» газовых включений, находящихся под покрытием в углеродной подложке. При дальнейшем повышении температуры в объеме покрытия происходит экзотермическая реакция окисления дисилицида молибдена атомарным кислородом (на «спокойном» воздухе экзотермической реакции не наблюдается). Эта реакция сопровождается кратковременным повышением температуры образца до $1800-2000^{\circ}\text{C}$. Температура начала «кипения» зависит как от интенсивности «пробулькивания», обусловленной особенностями пористой структуры материала подложки, так и от вязкости расплава, на величину которой, с одной стороны, существенно влияет температура и количество бора в стекле, а с другой — общее содержание твердых частиц в стекле.

Исходя из предложенного механизма повысить температуру эксплуатации покрытия можно уменьшением или заменой дисилицида молибдена другими высокотемпературными наполнителями, например, оксидами гафния и иттрия, что исключает протекание экзотермической реакции при температурах выше 1500°C ; поверхностным уплотнением или уменьшением пористости подложки, что подавляет процесс дегазации подложки при изготовлении и эксплуатации образцов с покрытием; вакуумной дегазацией подложки в процессе нанесения шликерного покрытия; уменьшением или устранением легкоплавких соединений бора в углеродных подложках.

Таким образом, стеклосилицидное покрытие, нанесенное на графитовый материал «Гравимол», успешно защищает последний до температуры 1500°C . Выше этой температуры покрытие начинает «кипеть», что является результатом экзотермической реакции между кислородом и дисилицидмолибденовым покрытием. Намечены пути повышения рабочей температуры стеклосилицидного покрытия.

**ԱՊԱԿԵՍԻԼԻՅԻԳԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ԳՈՐԾԵԼԱԿԵՐՊԸ ՏԱՐՔԵՐ
ԳԱՋԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍԻՃԱՆՆԵՐԻ ՏԱԿ**

Գ. Ա. ԿՐԱՎԵՑԿԻ, Ա. Գ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Վ. Բ. ԿՈՍՏԻԿՈՎ և Վ. Վ. ՌԱԴԻՈՆՈՎԱ

Մշակվել է ապակեսիլիցիդային ծածկույթի բաղադրություն՝ բորասիլիկատային ապակու և դիսիլիցիդ մոլիբդենի հիման վրա, որը նախատեսում է մաքուր ածխածնային սիլիցիումացված, ինչպես նաև ածխածին-ածխածնային կոմպոզիցիոն նյութերի պաշտպանություն համար:

**BEHAVIOUR OF GLASS-SILICIDE COVERINGS AT THE HIGH
TEMPERATURE IN DIFFERENT GAS MEDIUMS**

**G. A. KRAVETSKIY, A. G. HAMBARDZUMYAN,
V. I. KOSTIKOV and V. V. RODIONOVA**

Developed glass-silicide covering on the base of borosilicate glass and disilicide molybdenum. This covering is destined for protection of pure carbon as well as for silicated materials including composition carbon-carbon materials. The wires with such coverings can be exploited at the temperature 1500-1600°C in air atmosphere and in weak rarefied dissociated air stream. The behavior of protective coverings made from the glasses of the Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 system and molybdenum disilicide is considered at high temperature in different gaseous atmosphere. These investigations shown that at temperature 1500°C protective coverings begin "to boil", what causes exothermal interaction between oxygen and molybdenum disilicate. The possibilities to rise working temperature of the protective coverings (decrease of amount of molybdenum disilicide, or substitute it for other substance, the suitable treatment of undercoat leading to increase of their density) are noted.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кравецкий Г.А., Амбарцумян А.Г., Радионова В.В. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 34.

УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ ЖИДКОГО СТЕКЛА
УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

С. С. АЙРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 2003

Рассмотрено получение поликремневой кислоты нейтрализацией жидкого стекла с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,0$ 50% раствором уксусной кислоты. Изучена зависимость ее стабильности от различных факторов. Поликремневые кислоты, полученные нейтрализацией жидких стекол различными кислотами и кислыми солями, нестабильны и подвержены быстрому гелированию. Основным фактором, влияющим на стабильность поликремневых кислот, является ее концентрация по диоксиду кремния, с увеличением которой стабильность резко понижается.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Водные растворы поликремневой кислоты (ПКК), как правило, нестабильны, поскольку даже при низких концентрациях она продолжает полимеризоваться [1-4].

ПКК получают различными способами [1, 2, 5-7]: взаимодействием силиката щелочного металла с кислотами и кислыми солями; гидролизом четыреххлористого кремния; омылением эфиров кремневой кислоты; окислением силана (SiH_4); пропусканием водного раствора силиката натрия через колонку с катионитом в H^+ -форме.

По отношению к ПКК иногда используется выражение «активный кремнезем». Согласно Рулю [1], активный кремнезем — это любой кремнезем в молекулярном или коллоидном водном растворе, находящийся в таком состоянии полимеризации, когда при разбавлении раствором гидроксида натрия до pH 12 и концентрации примерно 0,02 масс. % по SiO_2 при 30°C его полная деполимеризация до мономерной формы происходит не более чем за 100 мин. Из вышеуказанных методов получения ПКК наиболее часто применяют методы нейтрализации, а также ионообменной конверсии жидкого стекла (ЖС).

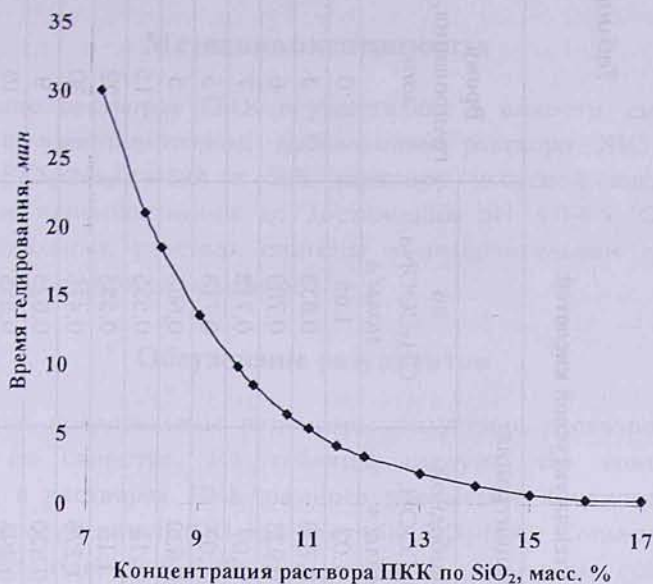


Рис. Устойчивость ПКК в зависимости от концентрации по SiO₂ (масс. %).

Растворы ПКК с содержанием SiO₂ вплоть до 12 масс. % получают добавлением раствора силиката натрия с соотношением SiO₂/Na₂O = 3,25 в энергично перемешиваемый раствор серной кислоты, температура которого поддерживается в интервале 0-5°C. Добавление силиката натрия прекращают, когда pH достигает 1,7. Более разбавленные системы (до 6 масс. % по SiO₂) приготавливают смешиванием силиката натрия и кислоты при pH 1,5-2,0 [1].

В другом варианте получения растворов ПКК, содержащих до 15-20 масс. % по SiO₂, слабый раствор силиката натрия смешивают с серной кислотой при 0-10°C. К полученной смеси добавляют этанол для разведения раствора и придания ему стабильности (при этом также резко падает растворимость сульфата натрия). Полученный раствор центрифугируют или фильтруют с целью удаления соли из раствора. Затем полученный алкозоль пропускают через катионит и анионит для деминерализации. Спирт удаляют дробной перегонкой [1].

Активный кремнезем используют для получения стабилизированных силиказолой [1, 5, 7-9], придания жесткости кремнеземным пористым материалам и приготовления различных связующих [1], получения силикагелей [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение стабильности поликремневой кислоты, полученной из жидкого стекла нейтрализацией раствором уксусной кислоты. ПКК, полученная таким способом, может быть использована для армирования структуры силикагелей, полученных из силиказолой.

Гелирование ПКК, полученной нейтрализацией жидкого стекла уксусной кислотой

Исходная смесь в пересчете на 100 мл жидкого стекла		Концентрация			Время гелирования, мин
вода, мл	50% раствор CH_3COOH , мл	общий объем, мл	по SiO_2 , %	по свободной CH_3COOH , моль/л	по CH_3COONa , моль/л
0	66,7	166,7	15,0	1,02	1,65
33,3	66,7	200	12,5	0,708	0,833
33,3	83,3	216,7	11,54	0,923	0,769
33,3	100	233,7	10,72	1,07	0,713
33,3	100	233,7	10	1,07	0,713
50	100	250	10	0,933	0,685
50	150	300	8,33	1,15	0,555
50	150	300	8,33	1,15	0,555
50	200	350	7,14	1,226	0,476
66,7	100	266,7	9,37	0,820	0,625
75	125	300	8,33	0,898	0,555
100	100	300	8,33	0,648	0,555
100	133	333	7,5	0,871	0,5
					30

Методика эксперимента

Получение растворов ПКК осуществляли в емкости, снабженной мешалкой с электромотором, добавлением раствора ЖС (с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,0$) к 50% раствору уксусной кислоты при интенсивном перемешивании до достижения pH 4,0-4,5. Образовавшиеся в локальных участках системы в незначительном количестве осадки гидрогеля отфильтровывали.

Обсуждение результатов

В таблице представлены параметры получения растворов ПКК и некоторые ее свойства. Из таблицы следует, что концентрация электролита в растворах ПКК намного превышает критическую концентрацию коагуляции (ККК) для системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Согласно Айлеру [1], она составляет 0,25-0,30 моль-экв/л. В щелочной среде такая система гелировала бы мгновенно. С увеличением конечной концентрации SiO_2 в системе время гелирования уменьшается, что более наглядно видно на рисунке. С увеличением количества свободной уксусной кислоты наблюдается увеличение продолжительности гелирования, однако данный фактор не становится решающим для увеличения устойчивости ПКК.

На рисунке представлена зависимость продолжительности процесса гелирования ПКК от содержания SiO_2 в системе. Как видно из рисунка, устойчивость в наибольшей степени зависит от содержания SiO_2 в растворе ПКК. Остальные факторы (pH, количество уксусной кислоты, первичное разбавление жидкого стекла) не влияют в такой степени на устойчивость растворов ПКК.

Таким образом, мы приходим к выводу, что с помощью уксусной кислоты могут быть получены растворы ПКК с содержанием до 10-12 масс. % по SiO_2 , которые устойчивы в течение 15-20 мин. Такая ПКК может быть использована для армирования структуры силикагелей, полученных из силиказолей. Устойчивость полученных растворов ПКК зависит, в основном, от конечной концентрации ПКК по SiO_2 , с увеличением которой уменьшается время гелирования системы. При этом действие других факторов на устойчивость растворов ПКК незначительно.

ՔԱՅԱՍԱԹԹՎՈՎ ՀԵՂՈՒԿ ԱՊԱԿՈՒ ՉԵԶՈՔԱՅՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ
ՍՏԱՅՎԱԾ ՊՈԼԻՍԻԼԻԿԱԹԹՎԻ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Քննարկվել է քաղախաթթվի 50% լուծույթով $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,0$ հարաբերությամբ հեղուկ ապակու չեզոքացման միջոցով պոլիսիլիկաթթվի ստացումը: Ուսումնասիրվել է դրա կայունության կախումը տարբեր գործոններից: Տարբեր թթուներով և թթու աղերով հեղուկ ապակիների չեզոքացման միջոցով ստացված պոլիսիլիկաթթուները անկայուն են և ենթակա են արագ ժելազոյացման: Պոլիսիլիկաթթուների կայունության վրա ազդող հիմնական գործոնը սիլիցիումի դիօքսիդի նկատմամբ դրա կոնցենտրացիան է, որի մեծացման հետ մեկտեղ կայունությունը խիստ նվազում է:

STABILITY OF THE SOLUTIONS OF POLYSILICON ACIDS OBTAINED BY
NEUTRALIZATION OF LIQUID GLASS BY ACETIC ACID

S. S. HAYRAPETYAN

Obtaining of polysilicon acid by neutralization of the liquid glass with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,0$ ratio by 50% acetic acid has been considered. Dependence of its stability on different factors has been studied. Polysilicon acids obtained by neutralization of liquid glasses by different acids and acidic salts are unstable and subjected rapid gelling. The main factor influencing on stability of polysilicic acids is its concentration by silicon dioxide and stability sharply decreases with increasing of it.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Айлер Р.К. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч.2, 1147 с.
- [2] Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, Наукова думка, 1982, 216 с.
- [3] Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Попов В.В. // Коллоидный журнал, 1983, т.45, №2, с.382.
- [4] Dietzel M. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, v.64, №19, p.3275.
- [5] Muroya M. // Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, v.157, №1-3, p. 147.
- [6] Karmakar B., De G., Ganguli D. // Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, v.282, №2-3, p. 119.
- [7] Айрапетян С.С., Мартиросян Ж.Г., Бегларян А.А., Бабаян С.Г. А. с. СССР 1258017. (ДСП) (1986).
- [8] Бегларян А.А., Мартиросян Ж.Г., Саркисян Э.М. А. с. СССР 1174376 (ДСП) (1985).
- [9] Бегларян А.А., Айрапетян С.С., Бабаян С.Г. А. с. СССР 1443248 (ДСП) (1988).

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61 + 546.48 + 549.6 + 637.35

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В МЯСЕ, МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IX 2003

Изучено взаимодействие иодистого анионного комплекса кадмия с основным красителем трифенилметанового ряда — малахитовым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью толуола с дихлорэтаном (3:1). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя и др.. Метод применен для определения кадмия в мясе, молоке, сметане и твороге. Метод отличается чувствительностью и доступен для применения в заводских лабораториях.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Кадмий — высокотоксичный кумулятивный яд, блокирующий работу ряда ферментов, поражает почки (30-60%), печень (20-25%) и нарушает фосфорнокальциевый обмен. Недельная безопасная доза составляет 6,7-8,3 мкг/кг. В растительных продуктах кадмий накапливается от удобрения — суперфосфата. Кадмий поступает в организм вместе с пищей (90-95%), водой (5-10%) и воздухом (1%).

Среднее содержание кадмия в мясе, молоке и сметане — 0,02, в твороге — 0,1, в сухом молоке — 0,03 мкг/кг. Поэтому аналитический контроль за содержанием кадмия должен проводиться достаточно надежными методами [1].

Для определения кадмия в пищевых продуктах чаще всего используют полярографический метод [2], а в качестве арбитражного — атомно-абсорбционный [3]. Колориметрия с дитизоном [6] не рекомендуется, т. к. не позволяет определить величины ПДК. Кроме того, метод малоизбирателен, т. к. с дитизоном реагирует более десяти

элементов. Спектрофотометрический метод определения кадмия 1,2-пиридилазо-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения также малоизбирателен и малочувствителен [7]. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии отличается высокой чувствительностью (0,005-0,1 мкг/мл) [8]. Так, этот метод применен для определения кадмия в печени и теле рыб Японского моря и Тихого океана [5], а также в твердых пищевых продуктах (фруктах, овощах) [3]. Однако требуется предварительная обработка пробы и электрохимическое или сорбционное концентрирование кадмия [4]. Это может привести к загрязнению проб, что делает метод трудоемким. С этой точки зрения экстракционно-абсорбиметрический метод определения микрограммовых количеств элементов с применением основных красителей отличается чувствительностью и избирательностью. Литературные данные по определению кадмия основными красителями немногочисленны и не обеспечивают надежность при определении весьма низких концентраций. Так, при проведении реакции Cd(II) с родамином С [9] или метиловым фиолетовым [10] фотометрируют взвесь образовавшегося комплекса. Ошибка определения кадмия составляет 20%. При применении бутилродамина С фотометрическое определение невозможно из-за высокого значения холостого опыта [11]. Кадмий(II) с кристаллическим фиолетовым образует осадок, который после декантации водного раствора растворяют в ацетоне и сине-фиолетовый раствор используют для спектрофотометрического определения кадмия. Однако метод невоспроизводим [12].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения красителя трифенилметанового ряда — малахитового зеленого (МЗ) для непосредственного экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств кадмия.

Экспериментальная часть

Раствор кадмия готовили растворением CdCl_2 в воде. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [13,14]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителя МЗ и иодистого калия готовили растворением навески препаратов марки "ч.д.а. в воде". Раствор МЗ отфильтровывали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16". Для установления оптимальных условий образования и извлечения ионного ассоциата экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, в качестве экстрагентов были испытаны различные растворители и их смеси: донорно-активные или их смеси с инертными растворителями, а также инертные или их смеси с растворителями с высокой диэлектрической проницаемостью и малой

сольватирующей способностью. Опыты показали, что лучшим экстрагентом является смесь толуола с дихлорэтаном (3:1), при которой наблюдаются максимальное значение ОП экстрактов ионного ассоциата и минимальное значение ОП холостого опыта. Опыты проводились как в солянокислой, так и в сернокислой средах. Однако в солянокислой среде ОП холостого опыта дает высокое значение, поэтому далее опыты проводились в сернокислой среде. Йодидный анионный комплекс кадмия практически полностью извлекается из 2-3 н по H_2SO_4 растворов. Максимум светопоглощения и водного раствора МЗ и экстрактов ионного ассоциата наблюдается при длинах волн $\lambda = 630-634 \text{ нм}$.

Оптимальная концентрация йодистого калия в водном растворе составляет $4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, а реагента-красителя — $5,4 \cdot 10^{-4} - 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Экстракционное равновесие достигается за 30 с. Окрашенные экстракты устойчивы в течение 32 ч. Кадмий (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,97$. Подчиняемость основному закону светопоглощения соблюдается в интервале концентраций $0,125 - 6,0 \text{ мкг/мл}$. Кажущийся молярный коэффициент погашения определен по калибровочному графику $\varepsilon_{632} = 112000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение кадмия (II) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Изучено влияние некоторых макро- и микроэлементов, содержащихся в молоке и мясе на экстракцию кадмия. Определению не мешают: $2,86 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca , Mg , Al ; $5,4 \cdot 10^3$ -кратные Mn , Zn ; $2,4 \cdot 10^3$ -кратные Co ; $1,12 \cdot 10^2$ -кратные Ni . Мешают Cu , Fe , Cr .

Разработанная нами методика применена для определения кадмия в мясе, молоке, сметане и твороге.

Определение кадмия в мясе¹. Пробу мяса (10 г) разрезают на мелкие куски и растирают в фарфоровой ступке. Растертую ткань пропускают через фильтровальную бумагу для удаления твердой массы. Жидкость переносят в корундовый тигель, нагревают, обугливают на электрической плите, затем пробу подвергают сжигению при $650-700^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Приливают 3-5 мл HNO_3 ($\rho = 1,4$), снова прокалывают 10-15 мин. К сухому остатку приливают 2,0 н H_2SO_4 , нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ и фильтрованием раствор переносят в мерную колбу на 25 мл и доливают до метки 2,0 н H_2SO_4 .

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) приливают 2 мл 2,0 н раствора H_2SO_4 , 0,5 мл 0,1 н KI , 0,5 мл 0,05% раствор МЗ, 5 мл смеси толуола с дихлорэтаном 3:1. После минутного

¹ Термином "мясо" определяют ткани животного происхождения, т.е. свежие скелетные мышцы и органы, употребляемые в пищу.

встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта при длине волны $\lambda = 632 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$. Результаты приведены в таблице.

Определение кадмия в молоке, сметане, твороге. Навеску пробы сухого молока (2 г) или сметаны (3 г), или творога (3 г) в корундовом тигле обугливают на плите, затем прокаливают в муфельной печи при $600-650^\circ\text{C}$. К сухому остатку приливают 5-7 мл HNO_3 ($\rho = 1.4$), выпаривают, снова прокаливают 10-15 мин. Далее продолжают по вышеописанной методике для определения кадмия в мясе. Результаты приведены в таблице.

Во всех случаях количество кадмия в пробах находили по калибровочной кривой. Так как в исследуемых образцах кадмий отсутствовал, правильность результатов анализа проверена методом добавок.

Таблица

Определение кадмия в мясе, молоке, сметане и твороге
($n=6, p=0.95, t_\alpha=2.57$)

Объект	Кадмий, мкг		Sr. 10^{-2}	$\bar{\Delta}C \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$
	введено	найдено		
Мясо	- 10	- 10,07	1,20	$10,07 \pm 0,032$
Молоко	- 10	- 9,97	1,50	$9,97 \pm 0,039$
Сметана	- 10	- 9,95	1,17	$9,95 \pm 0,028$
Творог	- 10	- 9,96	1,04	$9,96 \pm 0,027$

Таким образом, используя в качестве экстрагента бинарную смесь высокополярного растворителя дихлорэтана с инертным растворителем толуолом разработан прямой экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств кадмия. Не требуется предварительного образования и флотации осадка, что сокращает продолжительность анализа и повышает воспроизводимость метода. Метод также более чувствителен и избирателен, чем ранее описанные в литературе фотометрические методы.

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲԵՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՄԱՆԱՔԻՏԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՈՎ ՄՍԻ, ԿԱԹԻ ԵՎ ԿԱԹՆԱՍԹԵՐՔՆԵՐԻ ՄԵՋ

Ժ. Մ. ԱՌՄՏԱՄՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆե նիլմեթանային շաբի ներկանյութ՝ մալաքիտային կանաչով: Առաջացած իոնական

ասոցիատը միանվագ լուծաճանվում է տոլուոլ-դիքլորէթան (3:1) խառնուրդով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծաճանման օգտին ալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է կադմիումի միկրոգրամային քանակները մսի, կաթի, թթվասերի, կաթնաչոռի մեջ որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM BY MALACHITE GREEN IN MEAT, MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN and N. G. KARAPETYAN

In interaction of iodide complex of cadmium with basic dye malachite green has been investigated. Forming ionic associate could be extracted by toluole-dichlorethan (3:1) binary mixture. Maximal light absorption observed at $\lambda = 630-634 \text{ nm}$ wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is $2-3 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, optimal concentration of reactant is $5,4 \cdot 10^{-4}-8,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. The range of determined concentration is $0.125-6.0 \text{ mcg/ml}$ ($\epsilon_{632} = 112000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The method was used for determination of cadmium contents in meat, milk, sour cream and curd. The method more sensitive and simple than those reported earlier.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с. 133.
- [2] Методы определения токсичных элементов. М., Госком СССР по стандартам, 1986, с. 85.
- [3] Вильпан Ю.А., Гринштейн И.Л., Колейкин В.А., Соловьева С.И. //ЖАХ, 1997, т. 52, №5, с. 543.
- [4] Абдулин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.//ЖАХ, 2000, т. 55, №6, с. 630.
- [5] Wehcter C., Osteryoung J. //Anal.Chem.Acta, 1990, с. 257.
- [6] Методы анализа пищевых сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов. М., Пищевая промышленность, 1974, с. 743.
- [7] Дрозд А.В., Баскар И.М. // ЖАХ, 2002, т. 57, №1, с. 16.
- [8] Алексеев А.А., Ильин И.П., Лурье Е.М. //Агрохимия, 1982, №11, с.136.
- [9] Лазарев А.И. //Заводская лаборатория, 1959, т. 25, №3, с. 783.
- [10] Шахверди Н.И., Туманов А.А.// Методы анализа веществ высокой частоты. М., Наука, 1965, с. 418.
- [11] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с. 134.
- [12] Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. М., Наука, 1973, с. 91.
- [13] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Наука, 1964.
- [14] Мейке В.А. Руководство для препаратов химико-аналитических лабораторий. М., Госгеолтехиздат, 1956, с. 112.

**ОКСИМ 3-ДИМЕТИЛАМИНО-4(2,5-ДИМЕТИЛФЕНИЛ)-
БУТАНОНА-2 КАК ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (II) В СПЛАВАХ И РУДАХ**

С. В. ВАРТАНЯН, С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНИЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Ереванский государственный университет

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

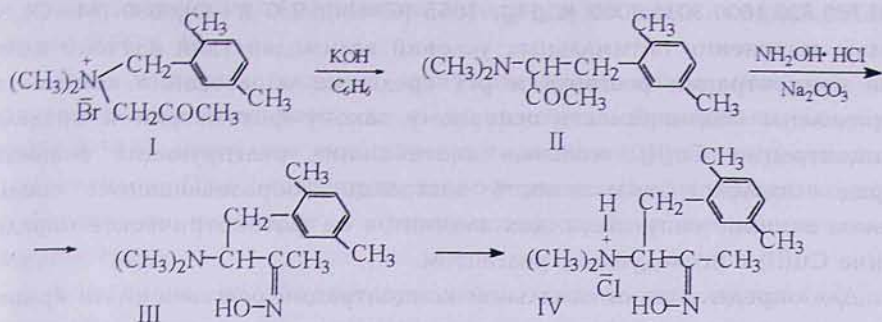
Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 23 VII 2003

Фотометрическим методом исследовано взаимодействие Cu(II) с оксимом 3-диметиламино-4(2,5-диметилфенил)-бутанона-2. Установлено, что комплексное соединение образуется при $\text{pH}=8-10,5$, молярное соотношение Cu(II) и реагента равно 1:1, комплекс имеет положительный заряд и экстрагируется хлороформом однократной экстракцией. Подчиняемость закону Берра наблюдается в интервале 2,56-50 Cu(II) ($\Sigma_{\lambda=360\text{ нм}}^{-}=1650$) и 2,56-130 мкг/мл Cu(II) ($\Sigma_{\lambda=320\text{ нм}}^{-}=2000$) соответственно для водных и хлороформных растворов. Применение экстракции резко повышает избирательность определения. Разработаны методики определения Cu(II) в сплавах и рудах.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее было показано, что синтезированные нами оксимы ненасыщенных диалкиламинокетонов могут быть применены в качестве реагентов для фотометрического определения микроколичеств меди [1,2]. Так как указанные соединения проявляют сравнительно большую избирательность к Cu(II) , представляло интерес изучить синтезированный нами с этой целью оксим 3-диметиламино-4(2,5-диметилфенил)-бутанона-2 (III). Синтез последнего осуществлен взаимодействием продукта 1,2-перегруппировки Стивенса — бромистой соли ацетонилдиметил(2,5-диметилбензил)аммония (I) с солянокислым гидроксил-амином в присутствии карбоната натрия по схеме:



Согласно данным ИК и ЯМР ^1H спектров, конечным продуктом реакции является соединение IV в виде внутренней соли оксима III.

Для проведения исследований готовили $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы путем растворения точных навесок перекристаллизованного медного купороса в дистиллированной воде и соединения IV в этиловом спирте. Предварительно качественно было установлено, что взаимодействие Cu(II) с исследуемым соединением происходит только в слабощелочной среде, создаваемой добавлением к раствору NH_4OH , с образованием нового соединения желто-зеленого цвета.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Получение оксима 3-диметиламино-4(2,5-диметилфенил)бутана-2 (III). Смесь 1,3 г (0,006 моля) аминокетона (II), 0,5 г (0,006 моля) солянокислого гидроксилamina, 0,4 г (0,003 моля) карбоната натрия в 0,7 мл воды и 0,5 мл 50% раствора этилового спирта кипятили 4-5 ч, после чего удаляли воду и спирт досуха и отфильтровывали. От фильтрата удаляли часть спирта, выпавший осадок отфильтровывали и выделили соединение IV. Получено 0,5 г (75%) соединения IV, т. пл. 200-202°C. Найдено, %: С 62,06; Н 8,41; N 10,31; Cl 13,08. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OCl}$. Вычислено, %: С 62,11; Н 8,50; N 10,35; Cl 13,12. ИК спектр, ν , см^{-1} : 690,770,820,1605,3030,3065 (C_6H_3); 1660, ($\text{C}=\text{N}$); 935 ($\text{N}-\text{O}-$); 2600-2700 ($\equiv\text{N}^+-\text{H}$). ЯМР ^1H спектр, δ , м. д.: 1,85с (3H, CH_3); 2,24с (3H, CH_3); 2,29с (3H, CH_3); 2,73ш (3H, NCH_3); 2,86ш (3H, NCH_3); 3,16 $\Delta\Delta$ (1H, CH_2 , $J_1=13,4$, $J_2=11,6$ Гц); 3,40 $\Delta\Delta$ (1H, CH_2 , $J_1=13,4$, $J_2=4,0$ Гц); 4,08 $\Delta\Delta$ (1H, CH , $J_1=11,6$, $J_2=4,0$ Гц); 6,89 Δ (1H, 4- H_{Ar} $J=7,5$ Гц); 6,90с (1H, 6- H_{Ar}); 6,98 Δ (1H, 3- H_{Ar} $J=7,5$ Гц); 11,18с (1H, NOH); 12,12ш (1H, $\equiv\text{N}^+-\text{H}$).

Данные спектров светопоглощения Cu(II), реагента и продукта их взаимодействия свидетельствуют, что образовавшийся продукт имеет максимальное светопоглощение при $\lambda=350-365$ нм, а оптическая плотность растворов Cu(II) и реагента в этой области равна нулю. Следовательно, в результате взаимодействия Cu(II) с реагентом образовалось новое комплексное соединение V. ИК спектр, ν , см^{-1} :

700,765,820,1600,3035,3065 (C_6H_3); 1655 ($C=N$); 950 ($N-O$); 630 ($Me-O$). С целью выяснения оптимальных условий взаимодействия изучено влияние концентрации реагента и pH среды на образование комплекса, определены подчиняемость основному закону фотометрии и пределы концентрации $Cu(II)$, молярные соотношения реагирующих веществ, заряд комплекса, возможность экстракции образовавшегося соединения, влияние сопутствующих элементов на фотометрическое определение $Cu(II)$ с исследуемым реагентом.

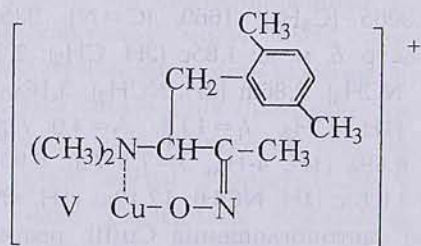
Для определения оптимальной концентрации реагента снята кривая насыщения, из которой видно, что максимальное значение оптической плотности достигается при 1,5-кратном избытке реагента.

Образование комплекса происходит в интервале $pH=8-10,5$ добавлением NH_4OH после прибавления реагента. Окраска появляется и достигает максимума сразу после смешивания реагирующих веществ и остается постоянной ~24 ч. Подчиняемость закону Берра наблюдается в интервале 2,56-50 $мкг/мл$ $Cu(II)$. Среднее значение молярного коэффициента поглощения при $\lambda=360$ $нм$ равно 1650 ± 50 .

Методами сдвига равновесия и молярных отношений [3] определено, что $Cu(II)$ взаимодействует с реагентом в молярном соотношении 1:1, что, по-видимому, можно объяснить стерическим препятствием, создаваемым наличием двух метильных групп в бензольном кольце. Следует отметить, что ранее изученные оксимы реагировали с $Cu(II)$ в молярном соотношении 2:1 и полученные комплексы нейтральны [1,2,4].

Методом ионообменной хроматографии определено, что полученное комплексное соединение поглощается катионитом (КУ-2), т. е. заряжено положительно.

На основании данных ИК спектров реагента и комплекса сделан вывод, что при взаимодействии $Cu(II)$ с исследуемым оксимом происходит обмен водорода $-OH$ группы на Cu . Полученный комплекс можно представить так:



Образовавшееся соединение V вместе с OH^- экстрагируется хлороформом однократной экстракцией встряхиванием в течение 0,5 мин.

Максимум светопоглощения экстракта комплекса в хлороформе наблюдается при $\lambda=320-330$ $нм$, подчиняемость закону Берра с применением экстракции соответствует 2,56-130 $мкг/мл$ $Cu(II)$, а

среднее значение коэффициента молярного поглощения при $\lambda = 320 \text{ нм}$ равно 2000 ± 70 .

При изучении влияния сопутствующих ионов был применен экстракционный вариант, т. к. в условиях образования комплекса ($\text{pH} = 8-10,5$) почти все они образуют не растворимые в воде осадки гидроксидов. При экстракции хлороформом образующийся комплекс избирательно переходит в органический слой, а осадки остаются в водной среде.

Как видно из вышеизложенного, применение экстракционного варианта определения меди исследуемым реагентом сильно повышает избирательность метода, одновременно повышается чувствительность и расширяется область определяемых концентраций Cu(II) . Это дает возможность определения меди не только в сплавах, но и в рудах. Нами разработаны методики определения Cu(II) в сплавах без экстракции и в рудах с применением экстракции.

Определение меди (II) в сплавах. Навеску образца (0,1 г) растворяли в 5 мл конц. азотной кислоты и оставляли 3-4 ч на кипящей водяной бане. На следующий день раствор фильтровали через двойной фильтр. После денитрации фильтрат переносили в 100 мл мерную колбу и разбавляли дистиллированной водой до метки. К аликвотной части раствора (0,5-1,0 мл) в 25 мл колбе добавляли 4 мл 1.10-2 М раствора реагента, 1 мл 1:10 NH_4OH , 5 мл спирта и после разбавления водой до 25 мл измеряли оптическую плотность при 360 нм с кюветой $l = 1 \text{ см}$. Количество меди находили по калибровочному графику. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Результаты определения Cu(II) в сплавах и рудах

Образец	№ стандартного образца	Содержание меди, %	Получено меди, %	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
Бронза	1021	82,20	82,50	+ 0,30	+0,36
Бронза	831	65,55	65,12	- 0,43	-0,66
Руда	РУС-1	0,78	0,768	-0,012	-1,5
Руда	РУС-2	3,00	2,965	-0,035	-1,16

Определение меди (II) в рудах. Навеску образца (0,3 г) обрабатывали смесью 40 мл 15 н азотной и 3 мл 12 н соляной кислот. После 30-минутного кипячения прибавляли 20 мл 36 н серной кислоты и выпаривали до появления густых паров SO_3 [5]. Так как при этом получают сильноокислые растворы, то необходима их нейтрализация добавлением сухого NaOH (до $\text{pH} \approx 2$), после чего разбавляли до 100 мл дистиллированной водой. К аликвотной части (0,5-1,0 мл) в делительной воронке добавляли 3-4 мл воды, 2 мл 1.10-2 М раствора реагента, NaF в

виде сухой соли (для предотвращения образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$), 1:10 разбавленный NH_4OH до $\text{pH}=8-10$ (0,6-1 мл) и доводили объем водной фазы до 10 мл. Через 15 мин добавляли 5 мл хлороформа и экстрагировали встряхиванием в течение 0,5 мин. Оптическую плотность органической фазы измеряли при $\lambda=320$ нм с кюветой $l=0,3$ см и по калибровочному графику определяли количество $\text{Cu}(\text{II})$ (табл.).

3-ԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ-4(2,5-ԳԻՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼ)-ԲՈՒՏԱՆՈՆ-2 ՕՔՍԻՄԵ ԲՈՒՄԵՏՐԻԿ ՌԵԱԳԵՆՏ ՀԱՄԱՉՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՊԳԼՁԻ (II) ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ս. Վ. ՎԱՐԳԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս. Տ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ

Ֆոտոմետրիկ եղանակով ուսումնասիրվել է $\text{Cu}(\text{II})$ -ի և 3-գիմեթիլամինա-4(2,5-գիմեթիլֆենիլ)-բուտանոն-2 օքսիմի փոխազդեցությունը: Տոկոց է տրվել, որ կոմպլեքսային միացությունը առաջանում է $\text{pH}=8-10,5$, ռեագենտի և $\text{Cu}(\text{II})$ -ի մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:1, կոմպլեքսը ունի դրական լիցք և լուծազանցում է քլորոֆորմով միանվագ թափահարմամբ: Բերի օրենքին ենթարկվում է 2,56-50 մկգ/մլ $\text{Cu}(\text{II})$ ($\Sigma\lambda=360\text{nm}=1650$) և 2,56-130 մկգ/մլ $\text{Cu}(\text{II})$ ($\Sigma\lambda=320\text{nm}=2000$) սահմանում համապատասխանաբար ջրային և քլորոֆորմային լուծույթների համար: Լուծազանցման կիրառումը կտրուկ բարձրացնում է որոշման ընտրողականությունը: Առաջարկվել են համաձուլվածքներում և հանքերում $\text{Cu}(\text{II})$ -ի ֆոտոմետրիկ որոշման եղանակներ:

3-DIMETHYLAMINO-4(2,5-DIMETHYLPHENYL)-BUTANONE-2 OXIME AS A PHOTOMETRIC REAGENT FOR $\text{Cu}(\text{II})$ DETERMINATION IN ALLOYS AND ORES

S. V. VARTANYAN, S. A. HOVAKIMYAN,
A. V. BABAKHANYAN and S. T. KOCHARYAN

Interaction of $\text{Cu}(\text{II})$ with 3-dimethylamino-4(2,5-dimethylphenyl)-butanone-2 oxime was studied by the photometric method. It was established that the complex compound was formed at $\text{pH}=8-10,5$, mole relation of $\text{Cu}(\text{II})$ to a reagent was equal to 1:1, the complex has a positive charge and was extracted with chloroform by single extraction. Subjection to the Berr's law was observed in the interval 2,56-50 mg/ml $\text{Cu}(\text{II})$ ($\Sigma\lambda=360\text{nm}=1650$) and 2,56-130 mg/ml $\text{Cu}(\text{II})$ ($\Sigma\lambda=320\text{nm}=2000$) for aqueous and chloroform, solutions, respectively. Employment of extraction increases selectivity of determination sharply. Procedures for $\text{Cu}(\text{II})$ determination in alloys and ores have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вартанян С.В., Разина Т.Л., Карапетян В.Е., Григорян В.В., Кочарян С.Т., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 4, с. 202.
- [2] Вартанян С.В., Разина Т.Л., Григорян М.Г., Карапетян В.Е., Кочарян С.Т., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1-3, с. 30.
- [3] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 1986, Л., Химия, с. 244,245.
- [4] Вартанян С.В., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П., Киноян Ф.С., Кочарян С.Т. // Арм. хим. ж., 2002, т. 55, № 1-2, с. 68.
- [5] Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу. 1966, М., Химия, с. 282.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.466 + 547.415.3 + 547.867

СИНТЕЗ И АЦИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ АНТРАНИЛОВОЙ
КИСЛОТЫС. Г. КОНЬКОВА, Г. М. АБОВЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН, А. Э. БАДАСЯН,
Ф. С. КИНОЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 14 VIII 2003

С целью выяснения химического поведения кольчато-цепных таутомерных форм иминов антраниловой кислоты проведен синтез последних и исследовано их ацилирование. Показано, что указанные имины, находящиеся в органических растворителях в равновесном состоянии с кольчатой таутомерной формой, взаимодействуют с уксусным ангидридом, образуя продукты только циклического изомера. Аналогично происходит ацилирование ацетилхлоридом в присутствии пиридина. В присутствии же триэтиламина ацилируется карбоксильная группа линейной формы. Установлено, что продукты ацилирования — 3-ацетил-2-замещенные дигидро-4,5-бензо-1,3-оксазин-6-оны, получают в виде одного стереоизомера.

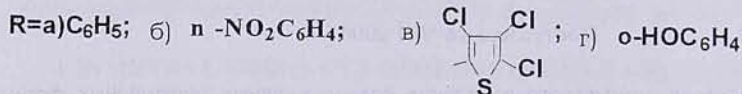
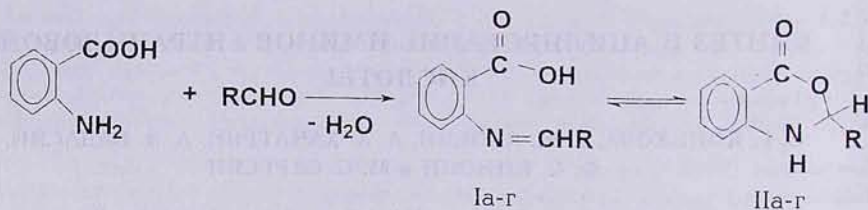
Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Антраниловая кислота служит промежуточным соединением в различного рода биосинтезах. Ее функциональные группы идеально расположены для образования гетероциклов. Это обстоятельство оказывает свое влияние и на свойства иминов антраниловой кислоты, в частности, на образование таутомеров [1].

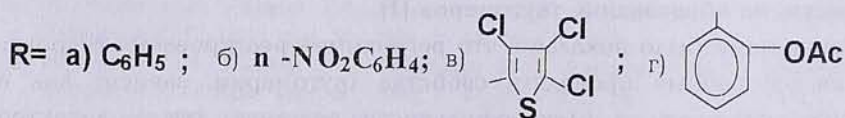
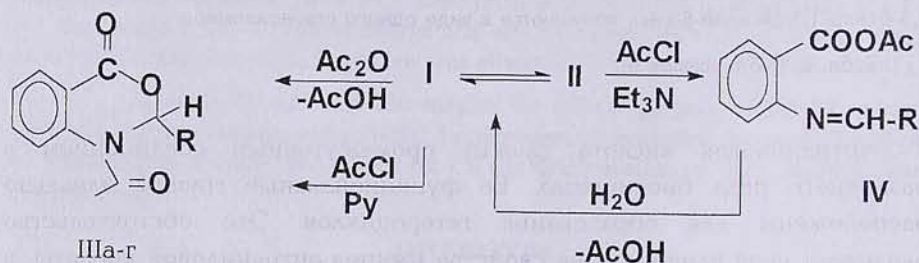
Ранее нами было показано, что региохимия реагирования гидроксиминов, способных проявлять свойства таутомерии, зависит как от строения субстрата и электрофильности реагента, так и характера третичных аминов в роли катализатора [2].

Имея в виду вышесказанное, интересно было выяснить возможность хемоселективного ацилирования иминов антраниловой кислоты. С этой целью сначала методом ЯМР ^1H спектроскопии исследовано

строение синтезированных нами и некоторых ранее известных иминов I. Согласно данным ЯМР ^1H спектроскопии, в органических растворителях (бензол, хлороформ, ДМСО, ацетон) существуют и кольчатый таутомер II (характерный сигнал NCHO в области 6,5 δ , м.д.), и линейный таутомер I (характерный сигнал CH=N в области δ 8,5 м.д.), причем соотношение таутомеров (I : II) почти не изменяется (1 : 4) при введении нитрогруппы в пара-положение ароматического кольца (табл. I), однако при наличии гидроксильной группы в орто-положении соотношение резко меняется и в смеси преобладает линейный таутомер (20: 1). Последний преобладает (2.5:1) и в случае имина, полученного из 2,3,4-трихлортиофенальдегида.

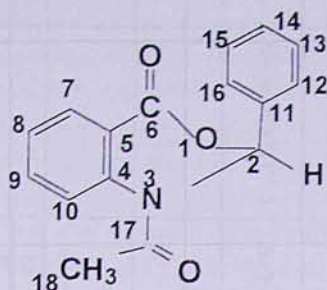


Проведенные опыты по ацилированию указанных иминов показали, что при взаимодействии иминов I с уксусным ангидридом в бензоле при 50-60°C образуются продукты ацилирования только циклического таутомера — 2-замещенные дигидро-4,5-бензо-1,3-оксазин-6-оны (III), причем в случае соединения Ig ацилируется и гидроксильная группа.



Строение полученных 3-ацетилбензоксазинонов III доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Согласно полученным данным, они представляют собой молекулу с определенной конформационной

жесткостью в виде одного стереоизомера с псевдоаксиальным расположением ацетильной группы [3] и заместителя (R) в положении C₂.



Об этом свидетельствует синглетный сигнал протона в положении 2, и в спектре ЯМР ¹³C наблюдается по одному набору сигналов от всех углеродных атомов соединения IIIг. Так, третичный углерод C₂ имеет сигнал 81,7 м.д., метильный углерод C₁₈ — 22,01, а два карбонильных углерода C₆ и C₁₇ — 160,0 и 169,2 м.д. Для пара-нитробензольного кольца имеются 4 сигнала C₁₂, C₁₆ — 123,243 и C₁₃, C₁₅ — 127,142 м.д., а также C₁₁ — 134,326 и C₁₄ — 129,132. Для бензольного кольца антраниловой кислоты имеются соответствующие сигналы: C₄ — 138,2, C₅ — 143,148, C₇ — 147,5, C₈ — 125,735 и C₉ — 124,44 м.д.

В тех же условиях янтарный ангидрид не реагирует с таутомерной смесью I,II, что можно объяснить, по-видимому, низкой нуклеофильностью аминной группы в бензоксазинонах по сравнению с той же группой в оксазинах [4].

В присутствии пиридина аналогично уксусному ангидриду реагирует и хлорангидрид уксусной кислоты. Однако, если в роли катализатора-акцептора используется триэтиламин, то не реагируют как аминная функция циклического таутомера, так и иминная функция линейного таутомера. В результате, видимо, образуется смешанный ангидрид, который в условиях обработки реакционной смеси гидролизует до исходного имина I.

Таким образом, региохимия ацилирования иминов антраниловой кислоты, как и в случае иминоспиртов [5], зависит от характера третичного амина, выступающего в роли катализатора.

Экспериментальная часть

ЯМР ¹H и ¹³C сняты на приборе "Mercury-300" (300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord 75-R".

Общее описание получения иминов антраниловой кислоты I. Смесь 0,025 моля антраниловой кислоты, 15 мл абсолютного этилового спирта и 0,025 моля альдегида нагревают 2 ч или оставляют при

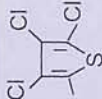
Таблица 1

Выходы и некоторые характеристические данные таутомерной смеси Ia-г, Па-г

Соединение	R	Общий выход, %	Содержание таутомеров, %		Т.пл., °C	ИК, ν , см^{-1}	ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО)	Найдено, %		Брутто-формула	Вычисл., %	
			I	II				N			N	
Ia.	C_6H_5	86	23	77	125 [1]	3370 (NH); 1700 (CO); 1690 (COOC); 1620 (C=N);	6,15 с и 8,10 с (1H, NCHO и CH=N); 6,83 т (1H ⁸); 6,95 А (1H ¹⁰); 7,35 т (1H ⁹); 7,42-7,6 м (5H, C_6H_5); 7,80 А (1H ⁷).					
Iб	p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	89	16,6	83,4	165 [6]	3330 (NH); 1710 (CO); 1690 (COOC); 1660 (C=N)	6,35 с и 8,7 с (1H, NCHO и CH=N); 6,82 т (1H ⁸); 6,95 А (1H ¹⁰); 7,4 (1H ⁹); 7,76 м (2H, 1H ⁷ и 1H NH); 7,92 А (2H, p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 8,32Δ (2H, p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$)					
Iв		84	71,5	28,5	195	1720 (CO); 1710 (COOC); 1650 (C=N);	6,5 и 8,5с (1H, NCHO и CH=N); 6,89-7,95 м (4H, C_6H_4)	4,89		$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$	4,18	
Iг		94	95,5	4,5	195- 196	1700 (COOH); 1690 (COOC); 1630 (C=N).	6,18 с и 8,68 с (1H, NCHO и CH=N); 6,48-7,85 м (8H 2 C_6H_4); 10,1с (1H, OH); 10,82 м,с (1H, COOH).	5,41		$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	5,80	

Таблица 2

Выходы и физико-химические константы N-ацетил-2-замещенных-дигидро-4,5-бензо-1,3-оксазин-6-онов

Соединение	R	Общий выход, %	Т.пл., °C	ИК, ν , см^{-1}	ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО)	Найдено, %		Брутто-формула	Вычисл., %	
						N			N	
IIIa.	C_6H_5	73,2	105 [1]	1720 (COO); 1690 (CON),	2,44 с (3H, CH_3); 7,2-7,35 м (6H, $5\text{HC}_6\text{H}_5$ и 1H^8); 7,55-7,68 м (2H, 1H^{10} и 1H^9); 7,65 с (1H, NCHO); 7,82 А (1H^7),					
IIIб	p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	76,6	198 [6]	1745(COO); 1675(CON);	2,45 с (3H, CH_3); 7,3 т (1H^8); 7,63 А (2H, 1H^{10} и 1H^{16}); 7,58 – 7,8 м (2H, 1H^{10} и 1H^9); 7,75 с (1H, NCHO); 7,82 А (1H^7),					
IIIв		85	202 (ацетон)	1725(COO); 1685 (CON);	2,42 (3H, CH_3); 7,42 т (1H^8) 7,72м (2H, 1H^{10} , 1H^9); 7,84 с (1H, NCHO); 7,96 А (1H^7)	4,09		$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$	3,76	
Ir		52	157-158 (бензол)	1730(COO); 1670(CON);	2,35 с (3H, CH_3 CON); 2,38с (3H, CH_3CO); 7,0-7,59 м (7H аром.); 7,85с (1H, NCON); 8,15 А (1H^7),	4,85		$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	5,80	

* Спектр ЯМР ^1H снят в CDCl_3

комнатной температуре на несколько часов. Осевшие кристаллы отфильтровывают (табл. 1).

Общее описание ацилирования таутомерной смеси I,II уксусным ангидридом. К смеси 0,01 моля таутомерной смеси I,II и 15 мл абсолютного бензола при комнатной температуре добавляют 0,02 моля уксусного ангидрида (в случае I г — 0,04 моля) и нагревают при 50-60°C 10 ч. После удаления растворителя и уксусной кислоты из твердого остатка перекристаллизацией выделяют соответствующие 3-ацетилпроизводные III (табл. 2).

Взаимодействие имида Iб с ацетилхлоридом в присутствии пиридина. К смеси 2,4 г (0,009 моля) имида Iб, 7 мл пиридина и 7 мл абсолютного бензола при 0-5°C при перемешивании по каплям добавляют 1,57 г (0,02 моля) ацетилхлорида и реакционную смесь выдерживают при этой температуре еще 2 ч. На следующий день смесь вливают в холодную воду, осевшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и получают 2,4 г (87,6%) 3-ацетил-2-(*п*-нитрофенил)дигиро-4,5-бензо-1,3-оксазин-6-она /IIIб/ из спирта с т.пл. 198°C [6].

Взаимодействие имида Iб с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. К смеси 2,4 г (0,009 моля) имида Iб, 7 мл триэтиламина и 7 мл абсолютного бензола при 0-5°C при перемешивании по каплям добавляют 1,57 г (0,02 моля) ацетилхлорида и на следующий день реакционную смесь вливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, сушат MgSO₄ и после удаления растворителей получают 2 г Iб с т. пл. 165°C (из этанола) [6].

ԱՆՏԻԲԻՈԹԻԻԿ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՄԵՆԹԵՉ ԵՎ ԱՏԵԼԱՑՈՒՄ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Գ. Մ. ԱՐՈՎՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԿԱՅԱՆ,
Ֆ.Ս. ՔԵՆՈՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Անորանիլաթթվի իմինների օդակա-զծային տառադրման ձևերի քիմիական վարքը պարզաբանելու նպատակով իրականացվել է նրանց սինթեզը և ուսումնասիրվել է ագիլումը: Ցույց է տրվել, որ նշված իմինները օրգանական լուծիչներում գտնվում են հալասարակչության մեջ օդակային տառադրման ձևի հետ: Տառադրման խառնուրդի և քաղցրաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցությունը բերում է միայն օդակային տառադրման ձևի ագիլման արգասիքի: Նման ձևով է ընթանում ագիլումը ագեսիլքլորիդով, պիրիդինի ներկայությամբ, իսկ տրիէթիլամինի ներկայությամբ փոխազդում է զծային տառադրման կարբօքսիլ խումբ: Հաստատվել է, որ N - ագիլման արգասիքները՝ 3-ագեսիլ-2-տեղակալված դիհիդրո-4,5-բենզո-1,3-օքսազին-6-ոնները ստացվում են մեկ ստերեոիզոմերների ձևով:

THE SYNTHESIS AND THE ACYLATION OF THE IMINES OF ANTRANILIC ACID

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

With the aim to ascertain of the chemical behavior of ring – chain tautomer forms of the imines of antranilic acid it has been carried out the synthesis if that imines and has been investigated the acylation of theirs. It has been shown, that of indicated imines finding in equilibrium state with ring – form are reacting with acetic anhydride and are forming only the cyclic products from ring –tautomer. Analogous manner is taking place at the acylation by the acetyl chloride in the presence of pyridine. In the presence of triethylamine is acylating of the linear form of tautomer. It has been found, that the products of the acylation – 2- substitution – 3 – acetyl – dihydro –4,5 –benzo- 1,3 – oxazin –6- onen are obtaining only in form one isomer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Snyder H.R., Levin R.H., Wiley P.F. // J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 2025.
- [2] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №4, с. 16.
- [3] Katrizky A. R., Brito-Palma F.M.S., Baker V. J. // J. Chem. Soc., Perkin II, 1980, p.1739.
- [4] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А. Х., Абовян Г.М., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 133.
- [5] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Агтарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 161.
- [6] Ekeley H.B., Dean P.M. // J. Am. Chem. Soc., 1912, v. 34, p.163.

**СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРЕТ-БУТИЛКАРБОНИЛМЕТИЛЬНУЮ И 3-ФЕНИЛ-
2-ПРОПИНИЛЬНУЮ ГРУППЫ. 1,5-ГИДРИДНЫЙ СДВИГ В
ПРОДУКТАХ 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ**

В. С. ОВСЕПЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 XI 2003

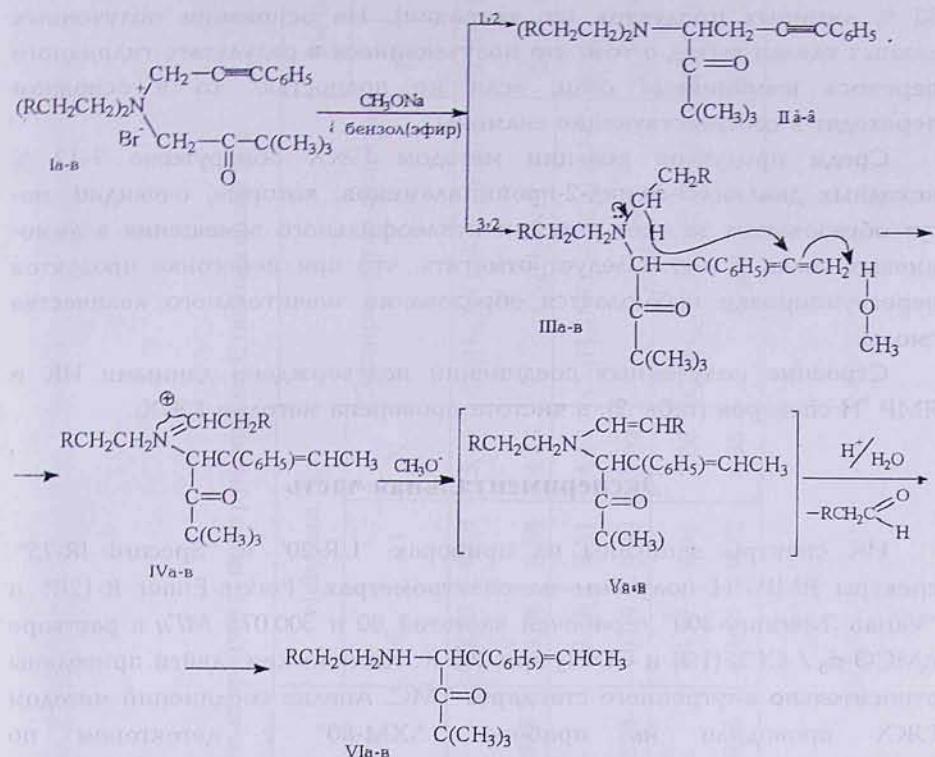
Аммониевые соли, содержащие у азота две этильные, пропильные или бутильные группы наряду с 3-фенил-2-пропинильной и трет-бутилкарбонилметильной группами, под действием метилата натрия вступают в 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса. Показано, что часть продукта 3,2-перегруппировки подвергается гидридному переносу с образованием гидрированного продукта перегруппировки, а оставшая часть сохраняет свое алленовое строение, т.е. аллен-диеновая прототропная изомеризация в условиях реакции не происходит, что объясняется стерическим влиянием трет-бутильного фрагмента в трет-бутилкарбонилметильной перегруппировке.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами было показано, что диметил-трет-бутилкарбонилметил-3-фенил-2-пропинаммоний бромид под действием метилата натрия в апротонных растворителях (эфир, бензол) подвергается исключительно 3,2-перегруппировке с образованием продукта перегруппировки алленового строения без гидридного переноса [1]. Известно, что когда 4-пентен-2-инильная или 3-фенил-2-пропинильная группа в аммониевых солях сочетается с алкоксикарбонилметильной группой и у азота вместо метильных содержатся этильные и другие высшие алкильные группы, то в продуктах 3,2-перегруппировки Стивенса алленового строения имеет место внутримолекулярное 1,5-гидридное смещение с образованием соответствующих гидрированных продуктов [2,3].

Настоящее сообщение посвящено продолжению изучения гидридного переноса в продуктах перегруппировки Стивенса аммониевых солей (I а-в), содержащих у азота этильные, пропильные или бутильные группы, а в качестве принимающей трет-бутилкарбонилметильную

группу. С этой целью взаимодействием соответствующих диалкил-3-фенил-2-пропинаминов с трет-бутилкарбонилметилбромидом синтезированы аммониевые соли (Ia-в) и подвергнуты действию основного агента.



I-VI, R = H (a); R = CH₃ (б); R = CH₂CH₃ (в).

В качестве основного агента для осуществления перегруппировки Стивенса солей (I а-в) был использован метилат натрия в апротонном растворителе. В результате перегруппировки получают основные продукты реакции (II а-в, III а-в). Так, в случае солей (I а-в) наряду с продуктами 3,2-перегруппировки (III а-в) получают и продукты 1,2-перегруппировки (II а-в) Стивенса, чего не наблюдается при перегруппировке диметильного аналога изученных солей [1]. Согласно спектральным данным, часть продуктов 3,2-перегруппировки (III а-в) подвергается 1,5-гидричному смещению с образованием иммониевых солей (IV а-в), которые под действием метилата натрия и соляной кислоты последовательно через промежуточные аминокетоны енаминного строения переходят в конечные аминокетоны (VI а-в), а другая часть остается в реакционной смеси без изменения.

Следует отметить, что при добавлении к реакционной смеси соляной кислоты из промежуточных енаминов (Va-в) с низкими

выходами (13-16%) получают также алифатические альдегиды, выделенные нами в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. О достоверности образования в ходе реакции из иммониевых солей промежуточных енаминов (V а-в) свидетельствует наличие в реакционной смеси около 82 % аминных продуктов (по титрации). На основании полученных данных сделан вывод о том, что получающиеся в результате гидридного переноса иммониевые соли, если не полностью, то в основном переходят в соответствующие енамины.

Среди продуктов реакции методом ГЖХ обнаружено 7-12 % исходных диалкил-3-фенил-2-пропинаминов, которые, очевидно, могут образоваться за счет реакции нуклеофильного замещения в аммониевых солях (I а-в). Следует отметить, что при перегонке продуктов перегруппировки наблюдается образование значительного количества смолы.

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

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H получены на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" и "Varian 'Mercury-300'" с рабочей частотой 60 и 300,075 МГц в растворе DMCO-d_6 / CCl_4 (1:3) и CDCl_3 при 303 К. Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта ТМС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80" с детектором по теплопроводности, температура колонки 30-220°C (16°C/мин), 2000×3 мм, 10% Apieson L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общая методика перегруппировки. а. К суспензии 0,025 моля солей (I а-в) в 20 мл абсолютного эфира (бензола) добавляли алкоголь натрия, полученный из 0,05 г-ат натрия. Реакционную смесь хорошо растирали и перемешивали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили еще 20 мин (в случае бензола температуру поддерживали около 40-45°C в течение 15 мин), затем добавляли эфир и воду. Органический слой разделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния и удаляли растворитель. Из эфирного экстракта выделяли альдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Перегонкой в вакууме выделяли аминоксиферы (II а-в). Результаты приведены в табл. 1,2. В эфирных экстрактах методом ГЖХ определяли количество исходных диалкил(3-фенил-2-пропинил)аминов (7-12%).

Таблица 1

Гидрированные и негидрированные продукты перегруппировки Стивенса солей Ia-в

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	^{20}D	Найдено, %			Эмпирическая формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
Ia	IIIa	28	145-155/2	-	79,19	8,89	5,47	$C_{17}H_{26}NO + C_{19}H_{27}NO$	79,70	9,38	5,00
	VIa	16									
	IIa	15	160-161/2	1,4935	79,44	9,86	4,45	$C_{19}H_{27}NO$	80	9,47	4,91
Iб	IIIб	17	150-161/2	-	79,43	9,51	4,12	$C_{21}H_{31}NO + C_{18}H_{27}NO$	80,03	9,90	4,69
	VIб	10									
	IIб	12	171-172/2	1,4924	79,99	9,43	5,02	$C_{21}H_{31}NO$	80,51	9,90	4,47
Iв	IIIв	15	167-180/1,5	-	79,97	9,91	3,88	$C_{23}H_{35}NO + C_{19}H_{29}NO$	80,47	10,22	4,35
	VIв	8									
	IIв	14	200-203/1,5	1,4926	80,46	9,77	4,55	$C_{23}H_{35}NO$	80,93	10,26	4,10

ИК спектры и спектры ЯМР ^1H соединений Па-в, Ша-в, VIа-в

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц)
IIa	690, 730, 770, 1605, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,91 т (6H, CH_3CH_2 , J 7), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,33 к (4H, CH_2CH_3), 2,78 А (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, J 8), 4,12 т (1H, NCH, J 8), 7,23 м (5H, C_6H_5)
IIIa	690, 730, 770, 1600, 3035, 3065, 3085 (C_6H_5), 1930 ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,90 т (6H, CH_3CH_2 , J 7), 1,05 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,32 к (4H, CH_2CH_3), 2,84 с (1H, NCH), 5,10 с (2H, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,22 м (5H, C_6H_5)
VIa	690, 730, 770, 1605, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 790, 830, 1635 ($\text{CH}=\text{C}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 3330 (NH)	0,93 т (3H, CH_3CH_2 , J 7), 1,05 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,52 с (1H, NH), 1,73 А (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$), 2,32 к (2H, CH_3CH_2), 4,10 т (1H, NCH), 7,21 м (5H, C_6H_5)
IIб	690, 730, 770, 1600, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,80 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,25 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,30 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,77 А (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, J 8), 4,10 т (1H, NCH, J 8), 7,21 м (5H, C_6H_5)
IIIб	690, 730, 770, 1600, 3035, 3065, 3085 (C_6H_5), 1930 ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$)	0,82 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,25 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,31 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,86 с (1H, NCH), 5,11 с (2H, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,23 м (5H, C_6H_5)
VIб	690, 730, 770, 1610, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 790, 830, 1635 ($\text{HC}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 3330 (NH)	0,82 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,24 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,53 с (1H, NH), 1,74 А (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 2,30 т (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,20 с (1H, NCH), 5,67 к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 7,23 м (5H, C_6H_5)
IIв	690, 730, 770, 1660, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,71 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 1,05 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,22 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,28 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,3), 2,78 А (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, J 7,8), 4,11 с (1H, NCH), 7,21 м (5H, C_6H_5)
IIIв	690, 730, 770, 1600, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 1930 ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,72 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,22 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,29 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 4,85 с (1H, NCH), 5,10 с (2H, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,22 м (5H, C_6H_5)
VIв	690, 730, 770, 1610, 3030, 3065 (C_6H_5), 790, 830, 1635 ($\text{HC}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 3330 (NH)	0,71 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,22 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,54 с (1H, NH) и 1,73 А (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 2,30 т (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 4,21 с (1H, NCH), 5,66 к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 7,21 м (5H, C_6H_5)

б. К суспензии 0,025 моля солей (I а-б) в 20 мл абсолютного эфира (бензола) добавляли алкоголь: натрия, полученный из 0,05 г-ат натрия. После окончания экзотермической реакции смесь выдерживали 15-20 мин при 30-33°C в эфире или 15 мин при 40-45°C в бензоле. Затем эфир декантировали, а твердый осадок хорошо промывали абсолютным эфиром два раза. В объединенных эфирных вытяжках титрованием определяли общее количество аминных продуктов (75-82%). Затем отгоняли эфир, остаток подкисляли 1,5 н соляной кислотой. Дальнейшую обработку проводили аналогично методике а. Из эфирного отгона выделяли ацетальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона (13%) осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина. В случае других альдегидов после отгонки эфира перегонную колбу нагревали при 55-60°C и под слабым вакуумом водоструйного насоса отгоняли пропионовый и масляный альдегиды, идентифицированные также в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (11-16 %) осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

**ՏՐԵՏ-ԲՈՒՏԻԼԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼ ԵՎ 3-ՖԵՆԻԼ-2-ՊՐՈՊԻՆԻԼ ԽՄԵՐ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ
ՎԵՐԱՍԽԱՐԱՎՈՐՈՒՄԸ: 1,5-ՀԻԴՐԻԴՅՈՒՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺԸ 3,2-
ՎԵՐԱՍԽԱՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐՈՒՄ**

Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ազոտի ատոմի մոտ էթիլ, պրոպիլ կամ բուտիլ խմբերի հետ մեկտեղ 3-ֆենիլ-2-պրոպինիլ- և տրետ-բուտիլկարբոնիլմեթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը, նատրիումի մեթիլատի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի 1,2- և 3,2-վերախմբավորումների: Ցույց է տրված, որ 3,2-վերախմբավորման արգասիքի մի մասը ենթարկվում է հիդրիդային տեղաշարժի, առաջացնելով վերախմբավորման հիդրված արգասիք, իսկ մյուս մասը պահպանում է իր ալենային կառուցվածքը, այսինքն ռեակցիայի պայմաններում ալեն-դիենային պրոտոտրոպ իզոմերացում տեղի չի ունենում, ինչը բացատրվում է տրետ-բուտիլկարբոնիլմեթիլ խմբավորման մեջ տրետ-բուտիլ խմբի տարածական ազդեցությամբ:

**STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
TRET-BUTYLCARBONYLMETHYL AND 3-PHENYL-2-PROPYNYL
GROUPS. 1,5-HYDRIDE SHIFT IN THE PRODUCTS OF 3,2-
REARRANGEMENT**

V. S. HOVSEPYAN

Aimed at studying a hydride shift in products of Stevens rearrangement of ammonium salts containing ethyl, propyl or butyl groups at nitrogen and as an accepting group - tret-butylcarbonylmethyl group, ammonium salts were synthesized by the interaction of the corresponding dialkyl-3-phenyl-2-propynylamines with tret-butylcarbonylmethylbromide, that later on were subjected to the action of a basic agent. As a basic agent for realization of the Stevens rearrangement sodium methylate in

aprotic solvent was used. As a result of the studied salts rearrangement together with products of 1,2- rearrangement, products of 3,2- Stevens rearrangement were also obtained. According to spectral data a part of 3,2-rearrangement products is subjected to 1,5-hydride shift with formation of ammonium salts, which under the action of sodium methylate and hydrochloric acid stepwise via intermediate aminoketones of enamine structure, i. e. allene-dien prototropic isomerization under the reaction conditions does not take place, which can be explained by steric influence of tert-butyl fragment in tert-butylcarbonylmethyl grouping.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П., Осян А.М. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 54, №3, с. 134.
- [2] Кочарян С.Т., Разина Т.Л., Гюльназарян А.Х., Бабаян А.Т. // ЖОХ, 2001, т. 71, №2, с. 294.
- [3] Бабаханян А.В., Овсепян В.С., Кочарян С.Т., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып. 6, с. 865.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ (R)-S-5-(2'-МЕТОКСИФЕНИЛ)-4-
АЛЛИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ-ЦИСТЕИНА И (R)-S-5-(2'-ХЛОРФЕНИЛ)-
4-АЛЛИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ-ЦИСТЕИНАА. С. САГИЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЯН, А. А. ГРИГОРЯН, Н. Р. МАРТИРОСЯН,
С. А. ДАДАЯН, В. И. ТАРАРОВ, Ю. Н. БЕЛОКОНЬ, Т. В. КОЧИКЯН,
В. С. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯННаучно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 25 II 2002

Разработан высокоэффективный метод асимметрического синтеза (R)-S-5-(2'-метоксифенил)- и (R)-S-3-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеинов присоединением 3-(2'-метоксифенил)- и 3-(2'-хлорфенил)-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазолов к электрофильной двойной С=С связи дегидроаланина в Ni(II) комплексе оснований Шиффа с хиральным реагентом (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном, с последующим разложением смеси диастереоизомерных комплексов и выделением целевых оптически активных аминокислот. Стереоселективность нуклеофильного присоединения превышает 97%, а оптическая чистота выделенных целевых α-аминокислот – (R)-S-5-(2'-метоксифенил)- и (R)-S-5-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеинов превышает 98%.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Энантиомерно чистые S-замещенные производные цистеина являются важными компонентами многих физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1-3] и успешно применяются в микробиологии для селекции высокоактивных штамм-продуцентов белковых аминокислот в качестве их аналогов [4,5]. Кроме этого, S-замещенные цистеины являются исходными соединениями для синтеза хиральных лигандов для получения селеновых комплексов с ионами Ti (VI) и Cu (II), применяемых в качестве хиральных катализаторов в реакциях триметилсилилдианирования альдегидов и асимметрического синтеза α-замещенных α-аминокислот [6,7].

Ранее нами были разработаны методы асимметрического синтеза S-алкил- и S-арилзамещенных (R)-цистеинов — (R)-S-фенил-, (R)-S-бен-

зил-, (R)-*S*-трет-бутил-, (R)-*S*-трет-амил-, (R)-*S*-бутилцистеинов, присоединением соответствующих тиолов к двойной C=C связи комплекса [(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) с последующим разложением полученных комплексов и выделением целевых *S*-замещенных (R)-цистеинов [8,9].

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

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

Гетероциклические тиолы 3-(2'-метоксифенил)- (2) и 3-(2'-хлорфенил)-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазолы (3) были синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ.

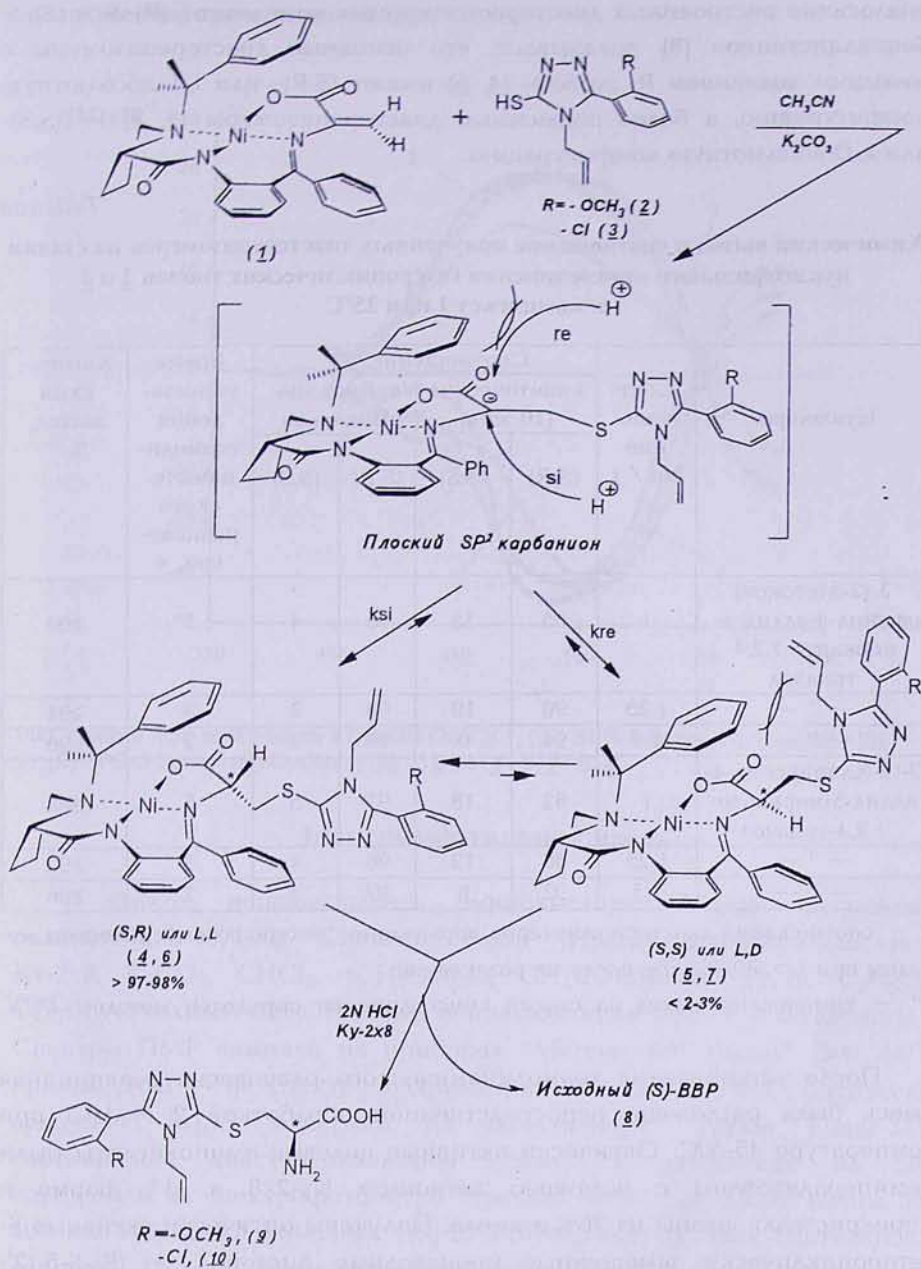
Асимметрическое нуклеофильное присоединение 2 и 3 к активной электрофильной двойной C=C связи дегидроаминокислотного фрагмента комплекса 1 происходит в среде ацетонитрила в присутствии безводного поташа при температуре 25°C (схема).

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

Присоединение нуклеофилов к комплексу 1 и установление термодинамического равновесия между (S,R)- и (S,S)-диастереоизомерами происходит гораздо быстрее при нагревании (50°C). Однако при этом процесс сопровождается образованием побочных продуктов (~4-6%) с меньшим значением R_f на SiO₂.

С целью установления абсолютной конфигурации диастереоизомеров небольшую часть реакционной смеси (~2 л) после завершения реакции присоединения хроматографировали на колонке с SiO₂ (20×2 см) в системе растворителей CHCl₃:CH₃COCH₃ (2:1) и исследовали их абсолютную конфигурацию спектрополяриметрическим методом (рис.).

Схема



Сравнение кривых дисперсии оптического вращения (ДОВ) синтезированных диастереоизомеров с кривыми ДОВ ранее полученных аналогично построенных диастереоизомерных комплексов (R)-S- и (S)-S-бензилцистеинов [8] показывает, что основные диастереоизомеры с меньшим значением R_f на SiO_2 (4, 6) имеют (S,R)- или L,L-абсолютную конфигурацию, а более подвижные диастереоизомеры (5, 7) — (S,S)- или L,D-абсолютную конфигурацию.

Таблица

Химический выход и соотношение полученных диастереоизомеров на стадии нуклеофильного присоединения гетероциклических тиолов 2 и 3 к комплексу 1 при 25°C

Нуклеофил	Соотношение Nu / 1	Соотношение, % *				Время установления термодинамического равновесия, ч	Химический выход, % **
		кинетическое (10 мин)		термодинамическое			
		(S,R)	(S,S)	(S,R)	(S,S)		
3-(2-Метокси) фенил-4-аллил-5- меркапто-1,2,4- триазол	1	85	15	96	4	5	≥90
— " —	1,25	90	10	98	2	3	≥94
— " —	1,5	94	6	98	2	2	≥96
3-(2-Хлор)фенил-4- аллил-5-меркапто- 1,2,4-триазол	1	82	18	95	5	5	≥88
— " —	1,25	88	12	96	4	3	≥92
— " —	1,5	92	8	97	3	2	≥96

* — соотношение диастереоизомеров определено спектрофотометрическим методом при $\lambda = 360-400$ нм, после их разделения;

** — химический выход на стадии присоединения определен методом ТСХ.

После установления термодинамического равновесия реакционная смесь была разложена непосредственной обработкой 2 N HCl при температуре 45-50°C. Оптически активные целевые аминокислоты были деминерализованы с помощью катионита Ку-2х8 в H^+ форме и перекристаллизованы из 70% этанола. Получены оптически активные S-гетероциклически замещенные производные цистеина — (R)-S-5-(2'-метоксифенил)- (9) и (R)-S-5-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеины (10). При этом исходный хиральный реагент (S)-BPВ (8) регенерируется с химическим выходом >96% и без потери исходной оптической чистоты.

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

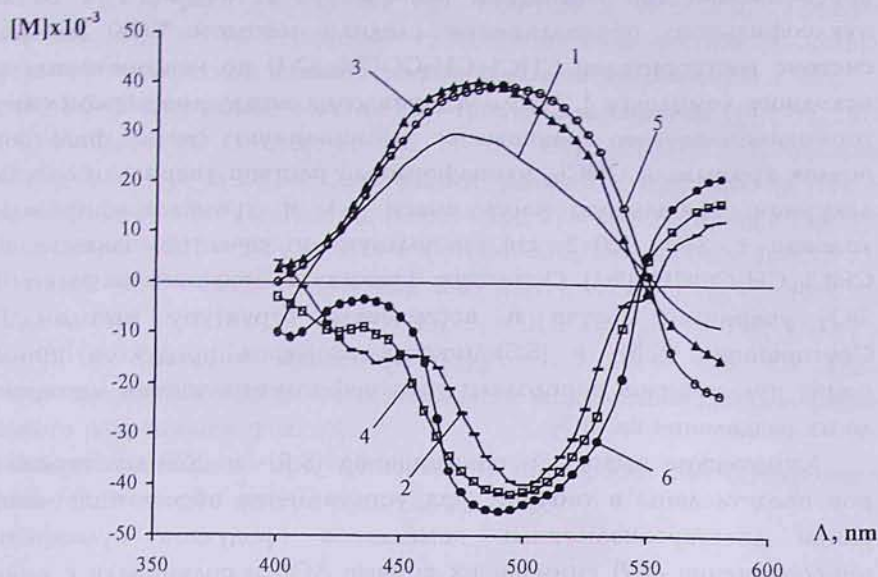


Рис. Кривые ДОВ комплексов в CH_3OH (25°C): 1) $[(S)\text{-BPB-S-Benzyl-(S)-Cys}]\text{Ni(II)}$ [8]; 2) $[(S)\text{-BPB-S-Benzyl-(R)-Cys}]\text{Ni(II)}$ [8]; 3) **5**; 4) **4**; 5) **7**; 6) **6**.

Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота "Reanal" (Будапешт), силикагель L-40/100 μ "Chemapol Praha" (Прага), ионообменная смола Ку-2 $\times$ 8, K_2CO_3 , CHCl_3 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COOH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CN «Реахим». CH_3CN перед использованием очищали согласно [11]. Спектры ПМР снимали на приборах "Mercury-300 Varian" (300 МГц), кривые ДОВ — на спектрополяриметре "Jasco ORD/UV-5", оптическое вращение $[\alpha]_D^{20}$ измеряли на поляриметре "Perkin Elmer-341", соотношение диастереоизомеров после их разделения на SiO_2 определяли на спектрофотометре "Specord M-40" при длине волны 360–400 нм. Исходный комплекс $[(S)\text{-BPB-}\Delta\text{-Ala}]\text{Ni(II)}$ (**1**) был синтезирован согласно [10], а нуклеофильные реагенты **2** и **3** — на кафедре органической химии ЕГУ.

Оптическая чистота синтезированных аминокислот **9** и **10** была определена в Институте органического катализа при университете г. Росток (Германия) методом хиральной жидкостной хроматографии высокого разрешения: хиральная фаза — Crownpak CR (+), элюент — HClO_4 (pH=2), скорость элюции — 0,4 мл/мин, $T=20^\circ\text{C}$.

Общая методика асимметрического синтеза 9 и 10. 5,1 г (10 ммоль) комплекса 1 растворяли в 20 мл CH_3CN , при перемешивании добавляли 3 г (22 ммоль) K_2CO_3 . В токе аргона к реакционной смеси добавляли 3,71 г (15 ммоль) 2 или 3,77 г (15 ммоль) 3. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. За ходом нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (2:1) по исчезновению пятна исходного комплекса 1. После установления между диастереоизомерами термодинамического равновесия реакционную смесь фильтровали, осадок промывали CHCl_3 , хлороформный раствор упаривали досуха под вакуумом. Небольшую часть смеси (~1 г) хроматографировали на колонке с SiO_2 (20×2 см), используя в качестве элюента смесь $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (2:1). Основную фракцию с меньшим значением R_f на SiO_2 упаривали досуха и исследовали структуру методом ПМР. Соотношение (S,R)- и (S,S)-диастереоизомеров продуктов присоединения нуклеофилов определяли спектрофотометрическим методом после их разделения на SiO_2 .

Химические выходы и соотношения (S,R)- и (S,S)-диастереоизомеров представлены в таблице. Для установления абсолютной конфигурации диастереоизомерных комплексов продуктов нуклеофильного присоединения (4-7) снимали их кривые ДОВ и сравнивали с кривыми ДОВ ранее синтезированных аналогично построенных комплексов [(S)-BPB-*S*-Benzyl-(S)-Cys]Ni(II) и [(S)-BPB-*S*-Benzyl-(R)-Cys]Ni(II) (рис.).

Целевые аминокислоты 9 и 10 выделяли из реакционной смеси по следующей методике: сухой остаток смеси продуктов присоединения (7,2 г) растворяли в 50 мл CH_3OH и медленно добавляли к 50 мл нагретого до 50°C 2 N раствора HCl. После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный хиральный реагент (S)-BPB (8). Для полного отделения (S)-BPB водный экстракт экстрагировали с CHCl_3 (2×20 мл). Из водного слоя выделяли оптически активную аминокислоту с помощью катионита Ку-2×8 в H^+ форме, используя в качестве элюента 5% водно-спиртовой раствор NH_4OH (вода-спирт, 5:1). Элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали из водно-спиртового раствора (1:4). Получены 2,8 г (8,5 ммоль) (R)-S-5-(2'-метоксифенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина (9) или 2,7 г (8 ммоль) (R)-S-5-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина (10), что соответствует 85 или 80% химическому выходу, соответственно.

Физико-химические константы и спектральные данные синтезированных аминокислот (9, 10):

(R)-S-5-(2'-метоксифенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (9): $T_{\text{пл}}$ 210-212°C. Найдено, %: С 54,17; Н 5,41; N 16,47. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 53,89; Н 5,39; N 16,77. Спектр ПМР (DMSO , δ , м.д.): 3,96 2д

(1H, α -H, $J_1=10,2$ Гц, $J_2=3,9$ Гц); 4,36 2 А (1H, S-CH_A, $J_1=14,4$ Гц, $J_2=10,2$ Гц); 4,50 2А (2H, -CH₂-C=C-, $J=5,4$ Гц); 4,72 2 А (1H, S-CH_B, $J_1=14,4$ Гц, $J_2=3,9$ Гц); 4,89 2А (1H, -C-C=CH_A, $J_1=17,1$ Гц, $J_2=1,0$ Гц); 5,0 2А (1H, -C-C=CH_B, $J_1=10,5$ Гц, $J_2=1,0$ Гц); 5,68 2А, м, (1H, -C-CH=C, $J_1=17,1$ Гц, $J_2=10,5$ Гц, $J_3=5,4$ Гц); 7,06-7,54 м (4H, C₆H₄). Удельное вращение: $[\alpha]_D^{20} = -5,55^\circ$ (с=1; 1N HCl). Оптическая чистота, по данным хиральной жидкостной хроматографии высокого разрешения, $\geq 99\%$.

(R)-S-5-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеин (10): Т_{пл.} 215-217°C. Найдено, %: С 49,86; Н 4,45; N 16,3. C₁₄H₁₅N₄O₂SCl. Вычислено, %: С 49,63; Н 4,43; N 16,54. Спектр ПМР (DMSO, δ , м.д.): 4,00 2А (1H, α -H, $J_1=9,9$ Гц, $J_2=3,3$ Гц); 4,39 2А (1H, S-CH_A, $J_1=14,1$ Гц, $J_2=9,9$ Гц); 4,52 А (2H, -CH₂-C=C, $J=5,4$ Гц); 4,74 2 А (1H, S-CH_B, $J_1=14,1$ Гц, $J_2=3,3$ Гц); 4,90 А (1H, -C-C=CH_A, $J=17,1$ Гц); 5,03 А (1H, -C-C=CH_B, $J=10,5$ Гц); 5,7 2А, м, (1H, -C-CH=C, $J_1=17,1$ Гц, $J_2=10,5$ Гц, $J_3=5,4$ Гц); 7,4-7,7 м (4H, C₆H₄). Удельное вращение: $[\alpha]_D^{20} = -2^\circ$ (с= 0,5; 1N HCl). Оптическая чистота, по данным хиральной жидкостной хроматографии высокого разрешения, $\geq 99,5\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC A-356).

(R)-S-5-(2'-մեթօքսիֆենիլ)-4-ալիլ-1,2,4-սթիազոլ-3-իլ-Ցիստեինի եվ (R)-S-5-(2'-բևռֆենիլ)-4-ալիլ-1,2,4- սթիազոլ-3-իլ-Ցիստեինի ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱԳՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈՂԶԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Ս. Ա. ԴԱԳԱՅԱՆ, Վ. Ի. ՏԱՐԱՐՈՎ, Յու. Ն. ԲԵԼՈՎՈՐ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ,
Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված է (R)-S-5-(2'-մեթօքսիֆենիլ)- և (R)-S-5-(2'-բևռֆենիլ)-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեինների ասիմետրիկ սինթեզի բարձր սելեկտիվ մեթոդ: Մեթոդը հիմնված է Ni(II) հետ դեհիդրոալանինի և (S)-2-N-(N-բենզիլպրոլիլ)ամինոբենզոֆենոն փրալային ռեագենտի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի դեհիդրոալանինի մնացորդի էլեկտրոֆիլ կրկնակի C=C կապին 3-(2'-մեթօքսիֆենիլ)- և 3-(2'-բևռֆենիլ)-4-ալիլ-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլների նուկլեոֆիլների ասիմետրիկ միացման ռեակցիաների վրա՝ առաջացած դիաստերիոզոմեր կոմպլեքսների խառնուրդի հետագա ազաթթվային ֆալքայմամբ և նպատակային օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուների անջատմամբ: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիայի ստերեոսեյեկտիվությունը կազմում է 97-98%, իսկ անջատված նպատակային ամինաթթուների՝ (R)-S-5-(2'-մեթօքսիֆենիլ)- և (R)-S-5-(2'-բևռֆենիլ)-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեինների օպտիկական մաքրությունը գերազանցում է 99%:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (R)-S-5-(2'-OXYMETHYLPHENYL)-4-ALLYL-1,2,4-TRIAZOL-3-YL-CYSTEINE AND (R)-S-5-(2'-CHLORPHENYL)-4-ALLYL-1,2,4-TRIAZOL-3-YL-CYSTEINE

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

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

Thus (R)-S-5-(2'-oxymethylphenyl)-4-allyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine and (R)-S-5-(2'-chlorphenyl)-4-allyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine with (R)-absolute configuration in high optical purity (>99%) were synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Schmidt U., Oler E. // *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, v.15, №1, p.42.
- [2] Bovarnik M.R. // *J. Biol. Chem.*, 1943, v.148, p.151.
- [3] Brewster J.H., Ciotti C.J. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v.7, p.6214.
- [4] Sano K., Sii O.I. // *J.Chem.Appl. Microbiol.*, 1971, v.16, p.94.
- [5] Ikeeda S., Fujita I., Hirose J. // *Agr. Biol. Chem.*, 1976, v.40, p.517.
- [6] Belokon' Yu.N., North M., Kublitski V.S., Ikonnikov N.S., Krasik P.E., Maleev V.I. // *Tetrahedron Lett.*, 1999, v.40, p.6105.
- [7] Belokon' Yu.N., Kochetkov K.A., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., Chesnokov A.A., Larionov O.V., Parmar V.S., Kumar R., Kagan H.B. // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1988, v.9, p.851.
- [8] Белоконов Ю.Н., Джамгарян С.М., Сагиян А.С., Иванов А.С., Беликов В.М. // *Изв. АН СССР, сер.хим.*, 1988, №7, с.1616.
- [9] Сагиян А.С., Геолчянян А.В., Джамгарян С.М., Вардапетян С.М., Тараров В.И., Кузьмина А.Н., Иконников Н.С., Белоконов Ю.Н., Норт М. // *Изв. РАН, сер.хим.*, 2000, №8, с.1467.
- [10] Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M. // *Tetrahedron*, 1988, v.44, №17, p.5507.
- [11] Walter M., Ramaley L. // *Analyt. Chem.*, 1973, v.45, p.307.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ (S)- β -ЗАМЕЩЕННЫХ
 α -АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ХИРАЛЬНОГО
РЕАГЕНТА (S)-N-(2-БЕНЗОИЛФЕНИЛ)-1-
(3,4-ДИХЛОРБЕНЗИЛ)ПИРРОЛИДИН-2-КАРБОКСАМИДА

А. С. САГИЯН, А. А. АМБАРՇՄՅԱՆ, А. А. ПЕТРОСЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЫН,
Л. Л. МАНАСЯН, А. А. АВЕТИСЯН, В. И. МАЛЕЕВ И Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Ереванский государственный университет

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Поступило 7 II 2003

Синтезирован новый хиральный Ni(II) комплекс основания Шиффа дегидроаланина с хиральным карбонильным соединением (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамидом (CPB) и исследована реакция асимметрического присоединения нуклеофилов (имидазола, бензиламина, этаноламина и метилат-иона) к двойной C=C связи остатка дегидроаланина. Разработан метод асимметрического синтеза β -замещенных (S)- α -аминокислот, обеспечивающий высокую энантиомерную чистоту целевых аминокислот (е.е. >99%).

Табл. 1, библиограф. ссылок 15.

α -Аминокислоты небелкового происхождения как необратимые ингибиторы ферментов с повышенной специфичностью и продолжительностью действия применяются в медицине и фармакологии, синтезе физиологически активных пептидов, микробиологии и других областях науки и техники [1-6]. Так как получение аминокислот необычного строения с использованием традиционных микробиологического и энзиматического методов синтеза неэффективно из-за необычного строения субстратов, в настоящее время актуальным является поиск новых методов асимметрического синтеза небелковых α -аминокислот.

В настоящее время особенно появляется потребность в таких методах асимметрического синтеза β -замещенных α -аминокислот, пригодных для получения C-изотопно-меченых α -аминокислот. Эти соединения используются для диагностики онкологических заболеваний с

использованием позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) [7]. Для их получения наиболее важны минимальное время синтеза и высокая оптическая чистота продукта.

В природе синтез α -аминокислот с функциональными заместителями в β -положении катализируется с помощью пиридоксальных ферментов и происходит через промежуточное образование стабильной системы шиффового основания дегидроаланина на активном центре фермента [8,9]. В такой системе двойная связь дегидроаланина обладает высокой электрофильностью и легко вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с образованием α -аминокислот с различными заместителями в β -положении.

Принимая за основу данную гипотезу, ранее были разработаны методы асимметрического биомиметического синтеза ряда β -замещенных α -аминокислот через присоединение нуклеофилов к двойной $C=C$ связи дегидроаланина в хиральных $Ni(II)$ комплексах оснований Шиффа с хиральным реагентом (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамида (BPB) [10-13]. Как было показано ранее [10-13], в подобных системах стереоселективность нуклеофильного присоединения определяется кинетическими и термодинамическими факторами, обусловленными пространственным расположением объемистого фенильного заместителя хирального реагента BPB на *те* стороне плоскости основания Шиффа, что и индуцирует асимметрическое образование β -замещенных α -аминокислот (S)-абсолютных конфигураций.

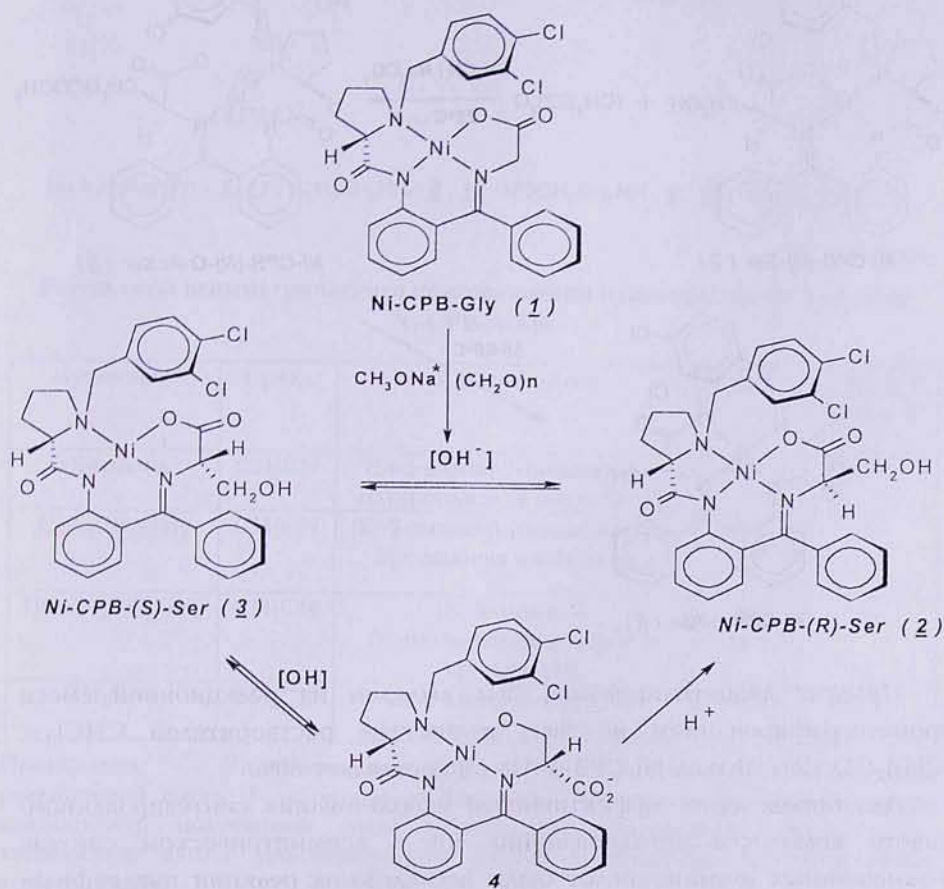
Следовательно, можно было ожидать увеличения стереоселективности асимметрической индукции при усилении пространственного экранирования дегидроаминокислотного остатка на этой же стороне плоскости шиффового основания, например, включением дополнительных заместителей в фенильную группу хирального реагента BPB. Таким модифицированным хиральным карбонильным реагентом является (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид (CPB). Недавно на примере асимметрического синтеза α -замещенных α -аминокислот была показана относительно высокая степень асимметрической индукции при алкилировании аминокислотных остатков в комплексах на основе хирального реагента CPB [14]. Несомненно, можно ожидать увеличения стереоселективности также при асимметрическом присоединении нуклеофилов к двойной связи дегидроаланина в хиральных комплексах на основе хирального реагента CPB.

В настоящей работе сообщается о синтезе хирального $Ni(II)$ комплекса оснований Шиффа дегидроаланина с хиральным реагентом (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамидом (Ni-CPB- Δ -Ala) и асимметрическом присоединении нуклеофилов (имидазола, бензиламина, этаноламина и CH_3ONa) к двойной $C=C$ связи

комплекса Ni-CPB-Δ-Ala с образованием соответствующих β-замещенных α-аминокислот. По аналогии с природным синтезом комплекса дегидроаланина был получен из соответствующего комплекса серина через промежуточное О-ацетилирование и α,β-элиминирование остатка уксусной кислоты из фрагмента О-ацетилсерина. В качестве исходного соединения для синтеза комплекса серина был использован Ni(II) комплекс оснований Шиффа глицина с хиральным реагентом CPB (Ni-CPB-Gly (1)), синтезированный согласно [14].

Схема 1 иллюстрирует синтез комплекса (R)-серина — Ni-CPB-(R)-Ser (2). Конденсация Ni-CPB-Gly (1) с параформом идет при нагревании в щелочной среде. По ходу реакции, как и следовало ожидать, Ni-CPB-(S)-Ser (3) полностью переходит в Ni-CPB-(R)-Ser (2). Ранее на примере комплексов на основе хирального реагента BPB было показано, что увеличение основности среды приводит к ионизации β-ОН группы остатка серина, которая вытесняет из координационной сферы металла ионизированную карбоксильную группу и занимает её место (4) [15] (схема 1).

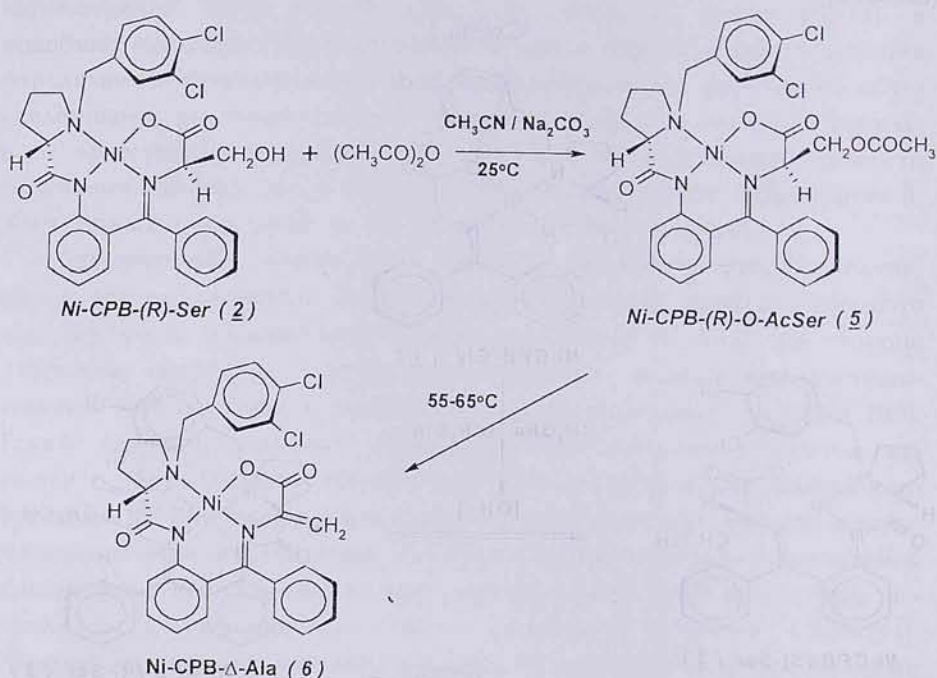
Схема 1



В полученном комплексе термодинамически более выгодным оказывается диастереомер, содержащий фрагмент серина (R)-трео конфигурации. В присутствии слабого основания (Et_3N) подобная аномалия не наблюдается, т. к. β -ОН серинового фрагмента не ионизируется и предпочтительно происходит образование комплекса (S)-серина.

Ацилирование Ni-CPB-(R)-Ser (**2**) в CH_3CN действием уксусного ангидрида по сравнению с комплексом (R)-серина на основе хирального реагента ВРВ происходит медленно (в течение 8-10 ч). Сравнительно не активно по отношению к реакции α,β -элиминирования также полученное О-ацетильное производное комплекса (Ni-CPB-(R)-O-AcSer (**5**)). Реакционная смесь подвергается полному деацетиливанию только после полного ацетилирования фрагмента (R)-серина при нагревании в течение 3-4 ч (схема 2).

Схема 2

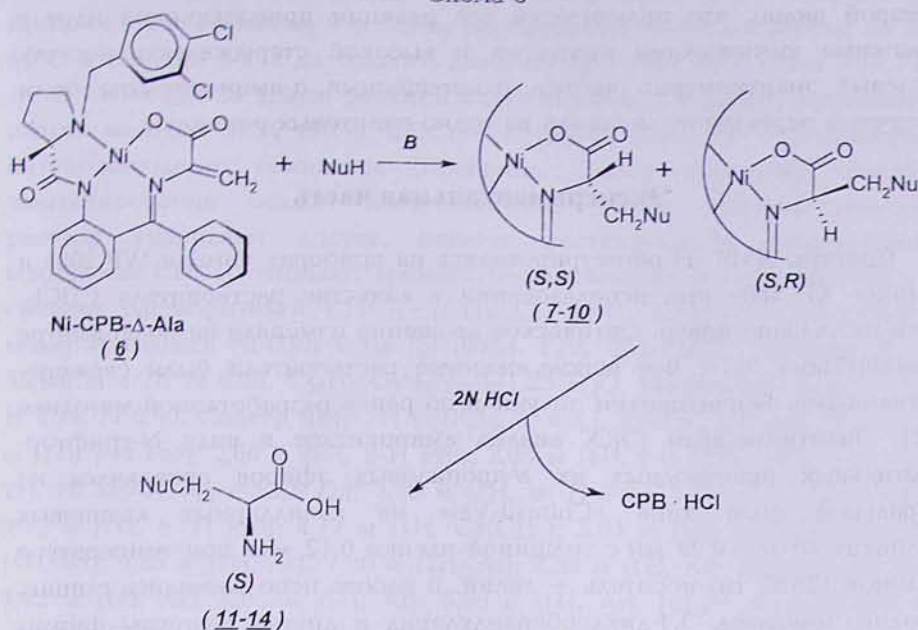


Продукт деацетилирования был выделен из реакционной смеси хроматографированием на SiO_2 в системе растворителей CHCl_3 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (5:1). Выход Ni-CPB- Δ -Ala (**6**) составляет 80%.

Для определения эффективности использования синтезированного нового комплекса дегидроаланина (**6**) в асимметрическом синтезе β -замещенных α -аминокислот были исследованы реакции нуклеофильного присоединения аминов (имидазола, этаноламина и бензиламина) и

метилат-иона к двойной C=C связи фрагмента дегидроаланина этого комплекса. Присоединение нуклеофилов к комплексу **6** происходит в условиях основного катализа по схеме 3.

Схема 3



Nu = имидазол-1-ил-, **7**, **11**; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH-}$, **8**, **12**; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$, **9**, **13**; $\text{CH}_3\text{O-}$, **10**, **14**.

Таблица

Результаты асимметрического присоединения нуклеофилов к комплексу Ni-CPB-Δ-Ala

Нуклеофил	Среда	Аминокислота	Э.и., % *	Хим. выход, %
Имидазол	CH_3CN	(S)-2-амино-3-(имидазол-1-ил)пропановая кислота (11)	99 ^a	85
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	CH_3CN	(S)-2-амино-3-(бензиламино)пропановая кислота (12)	95 ^a 92 ^b	60
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	CH_3CN	(S)-2-амино-3-(этаноламино)пропановая кислота (13)	96 ^a 84 ^b	85
CH_3ONa	CH_3OH	(S)-2-амино-3-метоксипропановая кислота (14)	96 ^b	82

Примечания: * — Энантиомерный избыток, ^a — определен ЯМР ^1H анализом реакционной смеси, ^b — определен методом ГЖХ-хирального анализа смеси аминокислот, полученной после разложения реакционной смеси; ** — химический выход диастереомерно чистых комплексов (S,S)-абсолютной конфигурации.

Энантиомерный избыток продуктов присоединения определяли ЯМР ^1H анализом реакционной смеси и методом ГЖХ анализа аминокислотной смеси, выделенной ионообменным методом после разложения смеси диастереомеров. Результаты представлены в таблице, из которой видно, что практически все реакции присоединения идут с высокими химическими выходами и высокой стереоселективностью. Целевые энантиомерно чистые β -замещенные α -аминокислоты были получены перекристаллизацией из водно-спиртовых растворов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборах «Bruker WP 200» и «Bruker XR 400» при использовании в качестве растворителя CDCl_3 , если не указано иначе. Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 241». Все использованные растворители были свежеперегнанными. Бензилпролин получили по ранее разработанной методике [14]. Энантиомерный ГЖХ анализ аминокислот в виде N-трифторацетильных производных их *n*-пропиловых эфиров проводился на хиральной фазе типа «Chirasil-Val» на капиллярных кварцевых колонках $40 \text{ м} \times 0,23 \text{ мм}$ с толщиной пленки $0,12 \text{ мкм}$ при температуре колонок 125°C , газ-носитель — гелий. В работе использовались глицин, пролин, имидазол, 3,4-дихлорбензилхлорид и другие реагенты фирмы «Aldrich».

Синтез (S)-N-(3,4-дихлорбензил)пролина, (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид (CPB) и комплекса Ni-CPB-Gly осуществляли согласно [14].

Синтез комплекса Ni-CPB-(R)-Ser (2). К раствору 23 г ($0,04 \text{ моля}$) комплекса Ni-CPB-Gly (1) в 200 мл метанола добавляют 40 мл 4 N CH_3ONa и 13 г ($0,4 \text{ моля}$) параформа. Реакционную смесь перемешивают в атмосфере Ar при температуре $40\text{--}50^\circ\text{C}$ в течение 5 ч до полного превращения комплекса Ni-CPB-(S)-Ser (3) в комплекс Ni-CPB-(R)-Ser (2). За ходом реакции следят методом ТСХ в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (2:3). Далее реакционную смесь нейтрализуют CH_3COOH до pH 5-6 и разбавляют водой (5 раз). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат под вакуумом.

Получено 17 г ($0,028 \text{ моля}$) Ni-CPB-(R)-Ser (2) (70%). Т.пл. $242\text{--}243^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 56,33; H 4,24; N 6,58. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Ni}$. Вычислено, %: C 56,90; H 4,61; N 6,86. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1,85 м (1H, β -H Pro); 2,08 м (2H, β -, γ -H Pro); 2,49 с (1H, OH); 3,18-4,30 (AB, 2H, NCH_2Ar , $J=12,4 \text{ Гц}$); 3,38 м (1H, α -H Pro); 3,62 м (3H, δ -H Pro, CH_2OH); 4,08 м (1H, δ -H Pro); 6,60 м (1H, Ar); 6,69 м (1H, Ar); 7,1 м (4H, Ar); 7,40 м (2H, Ar); 7,49 м (1H, Ar); 8,09 с (1H, Ar); 8,25 м (1H, Ar); 8,35 м (1H, Ar). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2116^\circ$ ($c=0,3$; MeOH).

Синтез комплекса Ni-CPB-Δ-Ala (6). К раствору 22,2 г (0,037 моля) Ni-CPB-(R)-Ser (2) в 60 мл CH_3CN в атмосфере Ar и при постоянном перемешивании добавляют 20 г (0,018 моля) Na_2CO_3 и по частям 6,4 г (0,062 моля) уксусного ангидрида. Ацетилирование Ni-CPB-(R)-Ser (2) продолжается в течение 8 ч. Затем реакционную смесь нагревают до 50–60°C в течение 3–4 ч до полного деацетилирования комплекса Ni-CPB-(R)-O-AcSer (5). За ходом реакции ацетилирования и деацетилирования следят методом ТСХ (SiO_2 , $\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (5:1)) по исчезновению пятна исходного комплекса (R)-серина. После окончания реакции элиминирования осадок неорганических солей отфильтровывают, раствор упаривают досуха, остаток растворяют в минимальном количестве CHCl_3 , очищают хроматографированием на колонке с SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (5:1). Получено 21 г (0,036 моля) комплекса Ni-CPB-Δ-Ala (6) (98%). Т.пл. 235–237°C. Найдено, %: С 55,90; Н 4,27; N 6,98. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{NiCl}_2 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 55,84; Н 4,24; N 6,90. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2,08 м (1H, β -H Pro); 2,23 м (1H, γ -H Pro); 2,60 м (1H, β -H Pro); 2,69 м (1H, γ -H Pro); 3,19; 4,25 (AB, 2H, NCH_2Ar , $J_{\text{AB}} = 12,4 \text{ Гц}$); 3,40 м (1H, α -H Pro); 3,58 м (1H, δ -H Pro); 3,72 м (1H, δ -H Pro); 4,17 м (1H, CHCH_2); 5,64 м (1H, CHCH_2); 6,72 м (1H, Ar); 6,85 м (1H, Ar); 7,20 м (2H, Ar); 7,38 м (1H, Ar); 7,48 м (4H, Ar); 7,82 м (1H, Ar); 8,06 м (1H, Ar); 8,86 с (1H, Ar). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2865,0^\circ$ ($c = 0,052$; CHCl_3).

Присоединение нуклеофилов к Ni-CPB-Δ-Ala (7–10). К раствору 1 г (1,73 ммоль) Ni-CPB-Δ-Ala в 10 мл MeCN в атмосфере Ar при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляют 0,25 г (3,6 ммоль) имидазола (или 0,26 мл (2,43 ммоль) бензиламина или 1,5 г (2,55 ммоль) моноэтанолamina). В случае присоединения метилат-иона комплекс Ni-CPB-Δ-Ala (6) в атмосфере Ar растворяют в 10 мл 0,2 N CH_3ONa . Реакционную смесь перемешивают при 50–55°C до исчезновения пятна исходного комплекса дегидроаланина. За ходом реакции следят методом ТСХ (SiO_2 , $\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (5:1)). Через 8 ч убирают нагревание, к реакционной смеси добавляют 20 мл CHCl_3 и 100 мл H_2O , органический слой отделяют, промывают водой. Продукт выделяют хроматографированием на колонке с SiO_2 (25×3 см, $\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (5:1)). В случае присоединения бензиламина через 2 ч после добавления нуклеофила к реакционной смеси добавляют 70 мг (1,75 ммоль) NaOH, перемешивают 8 ч, затем реакционную смесь нейтрализуют CH_3COOH и обрабатывают как указано выше. При присоединении метилат-иона через 3 ч после добавления CH_3ONa реакционную смесь нейтрализуют CH_3COOH и хроматографируют на колонке с SiO_2 , используя в качестве элюента $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (1:1). Выделенные комплексы дополнительно очищают на колонке с сефадексом LH-20 ($\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5:1)).

Комплекс 7. Выход 0,88 г (1,36 ммоль) 80%. Т.пл. 199-201°C. Найдено, %: С 56,80; Н 4,12; N 10,21. $C_{31}H_{27}O_3N_5NiCl_2 \times 0,5 H_2O$. Вычислено, %: С 56,76; Н 4,30; N 10,67. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1,89 м (1H, β -H Pro); 1,98 м (1H, γ -H Pro); 2,50 м (1H, β -H Pro); 2,55 м (1H, γ -H Pro); 2,58 м (1H, δ -H Pro); 3,17 м (2H, δ -, α -H Pro); 3,82 (В часть АВС системы, 1H, CH_2N); 3,196 и 4,138 (AB, 2H, NCH_2Ar , $J_{AB} = 25,36$ Гц); 4,24 и 4,2 (АС часть АВС системы, 2H, $\underline{CH}CH_2$, CH_2N , $J_{AB} = 14,64$ Гц, $J_{AC} = 9,76$ Гц); 6,67 м (2H, Ar); 6,96 м (2H, Ar); 7,29 м (3H, Ar); 7,60 м (6H, Ar); 8,18 м (1H, Ar); 8,92 с (1H, Ar). $[\alpha]_D^{25} = +2094,1^\circ$ ($c = 0,051$; $CHCl_3$). Соотношение диастереоизомеров, по данным ЯМР 1H анализа смеси диастереомерных комплексов, составляет 99,5:0,5 (%).

Комплекс 8. Выход 0,77 г (1,12 ммоль) 65%. Т.пл. 100-102°C. Найдено, %: С 59,39; Н 4,90; N 7,91. $C_{35}H_{32}O_3N_4NiCl_2 \times 1,25 H_2O$. Вычислено, %: С 59,58; Н 4,99; N 7,91. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2,00 м (2H, β -, γ -H Pro); 2,17 м (1H, CH_2NHCH_2Ph); 2,49 м (1H, β -H Pro); 2,63 м (1H, γ -H Pro); 2,83 и 2,94 (AB часть АВХ системы, 2H, $NCHCH_2NHb_n$, $J_{AB} = 14,8$ Гц, $J_{AX} = 5,6$ Гц, $J_{BX} = 3,2$ Гц); 3,54 и 3,94 (AB, 2H, NCH_2Ph , $J_{AB} = 13,2$ Гц); 3,35 м (1H, δ -H Pro); 3,42 м (1H, δ -H Pro); 3,65 м (1H, α -H Pro); 3,23 и 4,27 (AB, 2H, NCH_2PhCl_2 (Pro), $J_{AB} = 12,4$ Гц); 3,98 м (X часть АВХ системы, 1H, $\underline{NCH}CH_2$), 6,32 м (1H, Ar); 6,55 м (1H, Ar); 6,57 м (1H, Ar); 7,15 м (6H, Ar); 7,31 м (3H, Ar); 7,45 м (2H, Ar); 7,75 м (1H, Ar); 8,086 м (1H, Ar); 8,89 с (1H, Ar). $[\alpha]_D^{25} = +1956^\circ$ ($c = 0,046$; $CHCl_3$). Соотношение диастереомеров определено методом ЯМР 1H анализа смеси диастереомерных комплексов и составляет 97,5:2,5 (%). Энантиомерный избыток, по данным хирального ГЖХ анализа после разложения реакционной смеси, составляет 92 %.

Комплекс 9. Выход 0,98 г (1,53 ммоль) 90%. Т.пл. 135-137°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2,09 м (1H, γ -H Pro); 2,228 м (1H, β -H Pro); 2,33 м (1H, β -H Pro); 2,45 м (1H, γ -H Pro); 2,72 и 4,01 (AB часть АВХ системы, 2H, $NCHCH_2NH$, $J_{AB} = 12,8$ Гц, $J_{AX} = 2,8$ Гц, $J_{BX} = 4$ Гц); 2,587 м (1H, δ -H Pro); 2,71 м (1H, δ -H Pro); 3,26 и 4,30 (AB, 2H, NCH_2Ar , $J_{AB} = 12,76$ Гц); 3,41 м (4H, $\underline{NHCH_2CH_2OH}$); 3,523 м (1H, α -H Pro); 3,82 (X часть АВХ системы, 1H, $\underline{CH}CH_2NH$); 4,44 м (2H, $NHCH_2CH_2OH$); 6,66 м (2H, Ar); 6,92 м (1H, Ar); 7,17 м (1H, Ar); 7,29 м (1H, Ar); 7,35 м (1H, Ar); 7,53 м (3H, Ar); 7,68 м (1H, Ar); 8,04 м (1H, Ar); 8,87 с (1H, Ar). $[\alpha]_D^{25} = +1969,2^\circ$ ($c = 0,052$; $CHCl_3$). Соотношение диастереоизомеров определено методом ЯМР 1H анализа смеси диастереомерных комплексов и составляет 98:2 (%). Оптическая чистота выделенной после разложения реакционной смеси аминокислоты определена методом хиральной ГЖХ анализа и составляет 84%.

Комплекс 10. Выход 0,73 г (1,2 ммоль) 70%. Т.пл. 247-249°C. Найдено, %: С 52,63; Н 4,17; N 6,01. $C_{29}H_{27}O_4N_3NiCl_2 \times 0,4 CCl_4$. Вычислено, %: С 52,50; Н 4,05; N 6,25. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1,99 м (1H, γ -H Pro);

2,15 м (1H, β -H Pro); 2,57 м (1H, β -H Pro); 2,76 м (1H, γ -H Pro); 3,24 м (1H, δ -H Pro); 3,24 и 4,23 (AB, 2H, NCH_2Ar , $J_{AB} = 11,52 \text{ Гц}$); 3,35 м (1H, δ -H Pro); 3,49 м (3H, O-Me); 3,501 и 4,03 (AB часть ABX системы, 2H, CHCH_2OMe); 3,63 м (1H, α -H Pro); 3,94 (X часть ABX системы, 1H, CHCH_2OMe); 6,64 м (2H, Ar); 6,93 м (1H, Ar); 7,25 м (2H, Ar); 7,37 м (1H, Ar); 7,48 м (3H, Ar); 7,97 м (2H, Ar); 8,83 с (1H, Ar). $[\alpha]_D^{25} = +2304,3^\circ$ ($c=0,046$; CHCl_3). Энантиомерный избыток, по данным хирального ГЖХ анализа после разложения реакционной смеси, составляет 96,5%.

Препаративные опыты по синтезу β -замещенных α -аминокислот (11-14). К раствору 10 г Ni-CPB- Δ -Ala (6) в 80 мл MeCN в атмосфере Ar при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляют 2,5 г имидазола (или 2,6 мл бензиламина, или 15 г этаноламина) или 10 г Ni-CPB- Δ -Ala (6) в атмосфере Ar при комнатной температуре растворяют в 100 мл 0,2 N CH_3ONa и перемешивают при 50°C. После установления термодинамического равновесия между диастереомерами (при этом, по данным ТСХ, соотношение диастереомеров не изменяется) к реакционной смеси добавляют 100 мл 2N HCl и перемешивают при 50°C до полного исчезновения характерного для комплексов красного цвета (~30 мин). Затем смесь упаривают досуха, добавляют 100 мл H_2O , фильтруют исходный хиральный реагент CPB. Фильтрат пропускают через ионообменную колонку со смолой Ку-2х8 в H^+ форме, аминокислоту элюируют 5% NH_4OH . Аммиачный элюат концентрируют под вакуумом и кристаллизуют целевую аминокислоту из водно-спиртового раствора. Получено 4,6 г (85%) (S)-2-амино-3-(имидазол-1-ил)пропановой кислоты (11) (или 3,2 г (60%) (S)-2-амино-3-(бензиламино)пропановой кислоты (12), или 4,33 г (85%) (S)-2-амино-3-(этаноламино)пропановой кислоты (13) или 3,37 г (82%) (S)-2-амино-3-метоксипропановой кислоты (14)). По данным ТСХ, образцы синтезированных β -замещенных α -аминокислот являются гомогенными и совпадают со стандартными образцами по значению R_f . Значения удельного вращения синтезированных образцов однозначно совпадают с литературными данными.

(S)-2-Амино-3-(имидазол-1-ил)пропановая кислота (11): $[\alpha]_D^{25} = -2,201^\circ$ ($c=1$; 6N HCl); (лит. [10] $[\alpha]_D^{25} = -2,2^\circ$ ($c=10$; 6N HCl));

(S)-2-Амино-3-(бензиламино)пропановая кислота (12): $[\alpha]_D^{25} = +27,21^\circ$ ($c=1$; 6N HCl); (лит. [10] $[\alpha]_D^{25} = +26,8^\circ$ ($c=10$; 6N HCl));

(S)-2-Амино-3-(этаноламино)пропановая кислота (13): $[\alpha]_D^{25} = +15,25^\circ$ ($c=1$, 6N HCl); (лит. [14] $[\alpha]_D^{25} = +15,10^\circ$ ($c=1$; 6N HCl));

(S)-2-Амино-3-метоксипропановая кислота (14): $[\alpha]_D^{25} = +13,12^\circ$ ($c=1$; 6N HCl); (лит. [10] $[\alpha]_D^{25} = +13,0^\circ$ ($c=10$; 6N HCl)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC A-356).

**(S)- β -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α -ԱՄԻՆԱԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ
(S)-N-(2-ԲԵՆԶՈՒԼՖԵՆԻԼ)-1-(3,4-ԴԻԺԼՈՐԲԵՆԶԻԼ)ՊԻՐՈԼԻԴԻՆ-2-
ԿԱՐԲՈՔՍԱՄԻԴ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԳԵՆՏԻ ԿԻՐԱՍՄԱՐ**

Ա. Ս. ՄԱՂՅԱՆ, Հ. Հ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈԼՉԱՆՅԱՆ,
Լ. Լ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Ի. ՄԱԼԵԵՎ և ՅՈՒ Ն. ԲԵԼՈՆ

Սինթեզվել է (S)-N-(2-(բենզոլիլֆենիլ)-1-(3,4-դիքլորբենզիլ)պիրոլիդին-2-կարբօքսամիդ (CBP) քիրալային ռեագենտի և դեհիդրոալանինի Շիֆի հիմքի հետ Ni(II) իոնի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքս (Ni-CBP- Δ -Ala) և հետագայում էն նրա կրկնակի C=C կապին ամինների (իմիդազոլի, բենզիլամինի և էթանոլամինի) և մեթիլատ-իոնի ասիմետրիկ միացման ռեակցիաները: Այդ նպատակով առաջին հերթին սինթեզվել է Գլիցինի և CBP քիրալային ռեագենտի Շիֆի հիմքի նիկելային կոմպլեքս (Ni-CBP-Gly), որը կոնդենսվելով պարաֆորմի հետ ուժեղ հիմքի միջավայրում առաջացնում է Ni-CBP-(R)-Ser: Վերջինիս սերինի մնացորդի O-ացետիլացումը և առաջացած ացետիլսերինի կոմպլեքսի α, β -էլիմինացումը բերում է Ni-CBP- Δ -Ala կոմպլեքսի առաջացմանը: Դեհիդրոալանինի կոմպլեքսի կրկնակի C=C կապին նուկլեոֆիլների ասիմետրիկ միացմամբ մշակվել են (S)- β -տեղակալված α -ամինաթթուների՝ (S)- β -(N-իմիդազոլիլ)ալանինի, (S)- β -(N-բենզիլամինո)ալանինի, (S)- β -(N-էթանոլամինո)ալանինի և (S)-O-մեթիլսերինի բարձրսելեկտիվ ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդներ:

**ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (S)- β -SUBSTITUTED α -AMINO ACIDS VIA
NEW CHIRAL REAGENT (S)-N-(2-BENZOYLPHENYL)-1-(3,4-
DICHLOR BENZYL)PIRROLYDIN-2-CARBOXAMIDE**

A. S. SAGHIYAN, A. A. HAMBARDZUMYAN, A. A. PETROSYAN, L. L. MANASYAN,
A. V. GEOLCHANYAN, A. A. AVETISSYAN, V. I. MALEEV and Yu. N. BELOKON'

A new chiral Ni(II) complex of the Schiff's base of dehydroalanine with the chiral reagent (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(3,4-dichlorobenzyl)pyrrolydin-2-carboxamide (CPB) was synthesized and the reaction of the asymmetric addition of nucleophiles (imidazol, benzylamine, ethanolamine and ion methylate) to double C=C bond of dehydroalanine moiety was studied. For this purpose first a chiral Ni(II) complex of the Schiff's base of glycine with CPB was synthesized which condensation with paraform in CH_3ONa results in formation of practically single diastereomeric complex of serine (Ni-CPB-(R)-Ser). The (R)-serine complex through intermediate O-acetylating and α, β -elimination of the acetic acid moiety transforms into the chiral complex of dehydroalalanine (Ni-CPB- Δ -Ala). Nucleophilic addition to the chiral complex of dehydroalanine with high stereoselectivity proceeds in CH_3CN and results in formation of the corresponding diastereomeric complexes of (S,S)-absolute configuration, the acidic hydrolysis of which brings to formation of β -substituted (S)- α -amino acids. As a result a new method of the asymmetric synthesis of (S)-2-amino-3-(imidazol-1-yl)propanoic acid, (S)-2-amino-3-(benzylamino)propanoic acid, (S)-2-amino-3-(ethanolamino)propanoic acid and (S)-2-amino-3-methoxypropanoic acid has been elaborated which provides high enantiomeric purity (e.e. >99%) of the final amino acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] (a) *Yoshioka H., Aoki T., Goko H., Nakatsu K., Noda T., Sakakibara H., Take T., Nagata A., Abe J., Wakamiya T., Shiba T., Kaneko T.* // *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2043; (b) *Takita T., Muraoka Y., Yoshioka T., Fuji A., Naeda K., Umezawa H.* // *J. Antibiot.*, 1972, v. 25, p. 755; (c) *Jakubke H-D., Jeschkeit H.* // *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Akademie-Verlag, Berlin, 1982.
- [2] *Reinhold D.F., Slettinger M.* // *Pat. USA № 3344023*; C.A. 1968, v.68, 96127 z.
- [3] *William L.* // *Патент США, кл.260-501 (C 07 C101/04)*, № 379674, 1971.
- [4] *Radahhisman A.N.* // *J. Biochem.*, 1970, p.117.
- [5] *Nakayama K., Kase H.* // *Patent Jpn, №1342308*, 1971.
- [6] *Lambertine J.B., Coulter A.W., Talalay P.* // *Mol. Pharmacol.*, 1970, v. 6, p. 481.
- [7] *Halldin C., Schoeps K., Stone-Elander S., Wiesel F.* // *Europ. J. of Nuclear Medicine*, 1987, v. 13, p. 288.
- [8] *Davis L., Metzler D.E.* // *The Enzymes*, ed. P.D. Boyer, New York, Acad. Press, 1972, v.7, p.33.
- [9] (a) *Greenlee W.J., Taub D., Patchett A.A.* // *Tetrahedron Letters*, 1978, p.3999; (b) *Wulff G., Bohnke H.* // *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, v.23, p. 380; (c) *Wulff G., Bohnke H.* // *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, v.25, p. 90.
- [10] *Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *Tetrahedron*, 1988, v. 44, No17, p. 5507.
- [11] *Белоконов Ю.Н., Джамгарян С.М., Сагиян А.С., Иванов А.С., Беликов В.М.* // *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1988, №7, с.1617.
- [12] *Сагиян А.С., Аветисян А.Э., Джамгарян С.М., Джилаван Л.Р., Гюлумян Э.А., Григорян С.К., Кузьмина Н.А., Орлова С.А., Иконников Н.С., Ларичев В.С., Тараров В.И., Белоконов Ю.Н.* // *Изв. РАН, сер. хим.*, 1997, №3, с. 504.
- [13] *Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Vardapetyan S.M., Tararov V.I., N.A.Kuz'mina, Ikonnikov N.S., Belokon' Yu.N., Nort M.* // *Russ. Chem. Bull., Intern. Edition*, 2000, v.49, №8, p. 1460.
- [14] *Сагиян А.С., Петросян А.А., Амбарцумян А.А., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н.* // *Хим. ж. Армении*, 2002, т. 55, №3, с. 150.
- [15] *Belokon' Yu.N., Bulychev A.G., Vitt S.V., Struchkov Yu.T., Batsanov A.S., Timofeeva T.V., Tsyryapkin V.A., Ryzhov M.G., Lysova L.A., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, v.107, №14, p. 4252.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ β -АДРЕНОБЛОКАТОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ 4-АМИНОПИПЕРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**

Р. С. ВАРТАНЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, Э. А. АДАМЯН и В. Г. ГЕВОРГЯН

Ереванский Государственный Университет

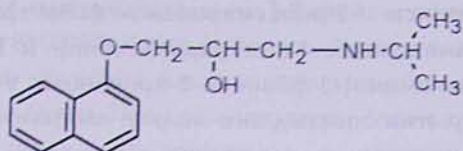
Поступило 21 V 2002

Осуществлено взаимодействие 3-фенокси- и 3-нафтокси-1,2-эпоксипропанов с аминами либо в спирте, либо в толуоле в условиях кислотного катализа. В качестве катализатора для такового использовалась уксусная кислота.

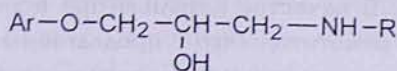
Библ. ссылок 27.

β -Адреноблокаторы являются одним из основных средств фармакотерапии наиболее распространенных заболеваний сердечно-сосудистой системы: ишемической болезни сердца, различных видов артериальной гипертензии, аритмий [1-5]. Известны и другие аспекты применения β -адреноблокаторов по некардиологическим показаниям: при глаукоме, мигрени, эссенциальном треморе, проявлении тревожных состояний, синдроме отмены алкоголя и наркотиков, тиреотоксикозе, гиперпаратиреоидизме, для стимуляции родовой деятельности и пр. [6].

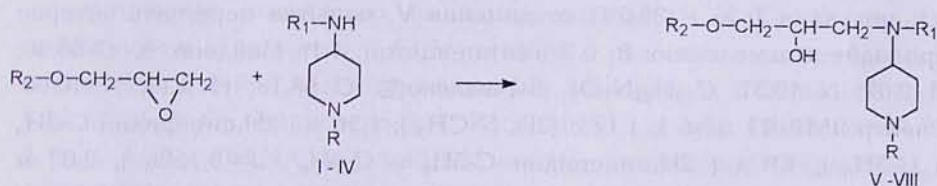
Таким образом, синтез и изучение свойств β -адреноблокаторов — весьма перспективная отрасль развития химии и фармакологии. Создание β -адрено-блокаторов явилось примером важной роли фундаментальных исследований в решении прикладных задач фармакологии, причем в результате огромного массива работ в этой области в настоящее время в медицине применяются восемь основных β -адреноблокаторов: пропранолол [7-9], метопролол [10], ацебутол [11], атенолол, [12,13], эсмолол [14], надолол [15], пиндолол [16] и тимолол [17,18]. Самым старым и наиболее широко используемым β -адреноблокатором, который является прототипом этого ряда, считается пропранолол - 1-(*изо*-пропиламино)-3-(1-нафтокси)-2-пропанол.



В химической структуре процитированных и наиболее широко применяемых β -адреноблокаторов много общего, в частности, все они являются производными 3-арил(гетерил)окси-1-аминопропанола-2, в которых аминная группа представлена третичным (надолол, тимолол) или вторичным (все остальные препараты) радикалами.



Изучение обширного массива литературы привело нас к заключению, что, несмотря на широкие вариации рассматриваемых структур, весьма определенным "белым пятном" являются исследования, в которых в качестве аминной части молекулы были бы использованы полифункциональные соединения, начиная с простейших (аминоспирты, диамины). С учетом огромной "фарма-кофорности" перечисленных соединений это могло бы привести к существенному влиянию на проявляемую ими активность, и можно предложить для биологических испытаний, а в случае успеха и для внедрения новую серию β -адреноблокаторов. Поэтому нами разработан путь синтеза соединений, в которых в роли аминной компоненты выступает широко распространенный 4-аминопиперидиновый фармакофор, сочетающий в себе как изопропиламинный фрагмент, так и дополнительный рецептивный участок — атом азота пиперидинового кольца. Синтез искомых соединений был осуществлен по следующей схеме:



I, III - $\text{R} = \text{CH}_3$; II, IV - $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$;

V - $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$;

VI - $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$;

VII - $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7$;

VIII - $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7$

Известными методами [19,20] были получены 1-метил- и 1-бензил-4-пиперидон и соответственно, 1-метил- и 1-бензил-4-анилино- и 1-бензил-4-аминопиперидины I-IV, которые далее, взаимодействием с 3-

фенокси- и 3-нафтокси- 1,2-эпоксипропаном были трансформированы в искомые 1-[(N¹-замещенные-4-пиперидил)амино]- и 1-[(N¹-замещенные-4-пиперидил) фениламино]-3-фенокси-2-пропанола V-VIII.

Реакция раскрытия эпоксидного кольца аминами проводилась нами как взаимодействием реагентов в спирте в присутствии таких основных катализаторов как амины [21-27], так и в условиях, впервые предложенных нами. Суть предлагаемого нами, в принципе весьма общего, препаративного способа взаимодействия аминов с эпоксидами заключается во взаимодействии 3-фенокси- и 3-нафтокси-1,2-эпоксипропанов с аминами либо в спирте, либо в толуоле в условиях кислотного катализа. В качестве катализатора использовалась уксусная кислота. Следует отметить, что предлагаемый способ выгодно отличается от известных значительным повышением выхода продуктов, уменьшением смолообразования и, соответственно, чистоты и качества продуктов, сокращением времени проведения реакции и возможностью направления реакции в сторону получения вторичных аминов из первичных при применении избытка последних.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H сняты на приборе "Mercury-300 Varian NMR" с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта ГМДС, растворитель- DMSO. TCX проводили на пластинках "Silufol UV-254". Проявитель- пары йода.

1-[(N-метил-4-пиперидил)амино]-3-феноксипропанол-2 V. Смесь 0,5 г (0,00438 моля) N-метил-4-аминопиперидина III, 0,72 г (0,00482 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана, 10 мл этанола, 1-2 капль пиридина кипятят в течение 5 ч. После отгонки растворителя к остатку добавляют 5мл раствора диизопропилового эфира и этилацетата в соотношении 1:1, получают 0,46 г (39,8%) соединения V, попытка перегнать которое приводит к осмолению; R_f 0,3 (гептан-ацетон, 1:1). Найдено, %: С 68,30; Н 9,07; N 10,51. C₁₅H₂₄N₂O₂. Вычислено, %: С 68,13; Н 9,17; N 10,60. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1,17 с (3H, N-CH₃); 1,36 м (2H, пиперидин C-3H_a и C-5H_a); 1,9 д (2H, пиперидин C-3H_e и C-5H_e, J=6,15 Гц); 2,00 м (2H, пиперидин C-2H_a и C-6H_a); 2,45 м (1H, пиперидин C-4H); 3,00-2,54 м (6H, NH, CH₂NH, OH, пиперидин C-2H_e и C-6H_e); 3,80 м (3H, ОСН₂СНО); 7,25-7,10 м (5H, C₆H₅);

В раствор соединения V в эфире пропускают сухой газообразный HCl. Растворитель отгоняют, полученные кристаллы сушат в эксикаторе, т.пл. 210-212⁰С (этилацетат). Найдено, %: С 53,47; Н 7,72; N 8,41; Cl 20,82. C₁₅H₂₆N₂O₂Cl₂. Вычислено, %: С 53,40; Н 7,78; N 8,31; Cl 21,01.

1-[(N-бензил-4-пиперидил)амино]-3-феноксипропанол-2 VI. Способ 1. К смеси 1 г (0,00526 моля) N-бензил-4-аминопиперидина IV, 10 мл этанола, 1-2 капль уксусной кислоты при кипении прикапывают 0,79 г (0,00526 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана. Затем реакционную смесь кипятят 3 ч, отгоняют растворитель, к остатку добавляют 2 мл этилацетата и оставляют на 24 ч.

Продукт осаждается в виде игольчатых кристаллов. Фильтруют, осадок промывают этилацетатом, сушат в эксикаторе. Получают 0,3 г (16,8%) соединения VI с т.пл. 92-93°C (диизопропиловый эфир); R_f 0,38 (метанол). Найдено, %: C 74,15; H 8,25; N 8,11. $C_{21}H_{28}N_2O_2$. Вычислено, %: C 74,07; H 8,30; N 8,23. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1,32 м (2H, пиперидин C-3H_e и C-5H_a); 1,8 м (2H, пиперидин C-3H_e и C-5H_e); 2,00 м (2H, пиперидин C-2H_a и C-6H_e); 2,44 м (1H, пиперидин C-4H); 3,00-2,54 м (6H, NH, CH₂NH, OH, пиперидин C-2H_e и C-6H_e); 3,5-3,36 м (2H, N-CH₂C₆H₅); 3,88 с (3H, OCH₂CHO); 7,3-6,80 м (10H, C₆H₄-H):

Способ 2. Смесь 0,5 г (0,00263 моля) N-бензил-4-аминопиперидина IV, 10 мл этанола, 0,43 г (0,00289 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана и каталитическое количество пиридина кипятят в течение 10 ч. После отгонки растворителя получают 0,31 г вязкого продукта, попытка перегнать которое и получить в чистом виде приводит к осмолению; R_f 0,38 (метанол)

В раствор соединения VI в ацетоне пропускают сухой газообразный HCl до pH < 7. После отгонки растворителя смесь фильтруют, полученные кристаллы сушат в эксикаторе, т.пл. 271-273°C (диизопропиловый эфир). Найдено, %: C 60,92; H 7,43; N 6,71; Cl 17,23. $C_{21}H_{30}N_2O_2Cl_2$. Вычислено, %: C 61,00; H 7,33; N 6,78; Cl 17,15.

1-[(N-метил-4-пиперидил)амино]-3-нафтоксипропанол-2 VII. Смесь 0,5 г (0,00438 моля) N-метил-4-аминопиперидина III, 10 мл этанола, 0,96 г (0,00482 моля) 1,2-эпокси-3-(1-нафтокси) пропана и каталитическое количество пиридина кипятят 5 ч. После отгонки растворителя получают 0,67 г (48,7%) желтого воскообразного соединения VII; R_f 0,3 (ацетон-гептан 1:1). Найдено, %: C 72,65; H 8,43; N 8,83. $C_{19}H_{26}N_2O_2$. Вычислено, %: C 72,56; H 8,35; N 8,91. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1,19 м (3H, N-CH₃); 1,45-1,23 м (2H, пиперидин C-3H_a и C-5H_a); 1,80 м (2H, пиперидин C-3H_e и C-5H_e); 2,10 м (2H, пиперидин C-2H_a и C-6H_a); 2,50-2,35 м (1H, пиперидин C-4H); 3,2-2,6 м (6H, NH, CH₂N, OH, пиперидин C-2H_e и C-6H_e); 4,1-3,80 д (3H, OCH₂CHO, J=6,18 Гц); 8,25-6,80 м (7H, Aryl-H):

В раствор соединения VII в эфире пропускают сухой газообразный HCl. Полученные кристаллы сушат в эксикаторе, т.пл. 208-210°C (этилацетат). Найдено, %: C 58,97; H 7,21; N 7,30; Cl 18,37. $C_{19}H_{28}N_2O_2Cl_2$. Вычислено, %: C 58,90; H 7,30; N 7,23; Cl 18,30.

1-[(N-бензил-4-пиперидил)амино]-3-нафтоксипропанол-2 VIII.

Способ 1. К смеси 1 г (0,00526 моля) N-бензил-4-аминопиперидина IV, 10 мл этанола, 1-2 капель уксусной кислоты при кипении прикапывают 1 г (0,00526 моля) 1,2-эпоксипропана. Затем кипятят 40 мин. После охлаждения осаждаются белые игольчатые кристаллы. Фильтруют, получают 1,5 г (73,1%) соединения VIII с т.пл. 123-124°C (этанол); R_f 0,31 (ацетон-гептан, 1:1). Найдено, %: С 76,80; Н 7,69; N 7,26. $C_{25}H_{30}N_2O_2$. Вычислено, %: С 76,87; Н 7,76; N 7,17. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1,44 -1,24 м(2H, пиперидин C-3H_a и C-5H_a); 1,84 м (2H, пиперидин C-3H_e и C-5H_e); 2,00 м (2H, пиперидин C-2H_a и C-6H_a); 2,4-2,54 м(1H, пиперидин C-4H); 3,00-2,6 м (6H, NH, CH₂NH, OH, пиперидин C-2H_e и C-6H_e); 3,56-3,32 м(2H, N-CH₂Ph); 4,20-3,96 м (3H, OCH₂CHO); 8,24-6,84 м (12H, ArH):

Способ 2. Смесь 0,5 г (0,00263 моля) N-бензил-4-аминопиперидина IV, 10мл этанола, 0,57г (0,00289 моля) 1,2-эпоксипропана и каталитическое количество пиридина кипятят 20 ч. После отгонки растворителя полученные белые кристаллы фильтруют, промывают этилацетатом, сушат в эксикаторе. Получают 0,5 г (48,7%) соединения VIII с т.пл. 123-124°C(этанол); R_f 0,31 (ацетон-гептан, 1:1).

В раствор соединения VIII в ацетоне пропускают сухой газообразный HCl. После отгонки растворителя полученные белые кристаллы фильтруют, сушат в эксикаторе, т.пл. 265-266°C (диизопропиловый эфир). Найдено, %: С 64,72; Н 6,89; N 5,98; Cl 15,40. $C_{25}H_{32}N_2O_2Cl_2$. Вычислено, %: С 64,78; Н 6,97; N 6,05; Cl 15,30.

4-ԱՄԻՆԱՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՅԲԱԳՄԵՆՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆՈՐ ՊՈՏԵՆՅԻԱԼ β -ԱԴՐԵՆԱԳԸՇԱՐԻՉՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ և Վ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Առաջարկվել է 3-ֆենոքսի- և 3-նաֆտոքսի-1,2-էպօքսիպրոպանների փոխադրեցումը ամինների հետ սպիրտային միջավայրում թթվային կատալիզի պայմաններում: Մշակված են մոդելային միացությունների ստացման արդյունավետ պայմանները:

SYNTHESIS OF NEW POTENTIAL β -ADRENOBLOCKERS, WHICH CONTAIN FRAGMENT OF 4-AMINOPIPERIDINE

R. S. VARTANYAN, M. A. SHEYRANYAN, E. A. ADAMYAN and V. G. GUEVORGYAN

β -Adrenoblockers plays important role in modern medicine. They are one of major tools for treatment of the most popular diseases of cardiovascular system: congestive heart failure, different types of arterial hypertension, arrhythmias [1-5].

Other aspects of implementation of β -adrenoblockers are for non-cardiac evidences: such as glaucoma, migraine, essential tremor, anxious states, alcohol and drug

abolishment syndrome, thyrotoxicose, hyperthyroidism, stimulation of birthing activity etc. are also known [6].

So, it is easy to conclude that synthesis and investigation of properties of new β -adrenoblockers is one of a very perspective branches of development of chemistry and pharmacology.

The creation of β -adrenoblockers was a good example of the role of fundamental investigations for solution of a particular, applied problems. As a result of a huge amount of work in this joint area, eight main β -adrenoblockers: atenolol, esmolol, acebutol, metoprolol, propranolol, nadolol, pindolol and timolol had been proposed and now widely used in medicine.

In continuation of our investigation in the field of creation of new β -adrenoblockers, highly general preparative method of interaction of amines with epoxides had been developed and proposed.

The method consists in the realize of interaction 3-phenoxy-1,2-epoxypropane and 3-naphthoxy-1,2-epoxypropane with amines or in alcohol, or in toluene as solvents of acidic catalysis conditions.

This approaches allowed to obtain high yields of products to shorten reaction time, and to avoid formation of trap products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Brodde O.E. // Pharmacol Rev., 1991, v.43, p.203.
- [2] Борисова Л.Н., Глазман О.М., Исмаилов Ш.И. // Хим.фарм.ж., 1989, т.1,с.41.
- [3] Гасилин В.С., Сидоренко Б.А. // Стенокардия. М., Медицина, 1981.
- [4] Frishman W.H. //Int. J Cardiol., 1982, v.2, p.165.
- [5] Kostis J.B., Rosen R.C. // Circulation, 1987, v.75, p.204.
- [6] Комиссаров И.В. // Успехи Физиологических Наук, 1977, т.2, с.75.
- [7] Пат. 3 337 628 (1967). США //С.А.1965, vol.63, №6933.
- [8] Пат. 994 918 (1963). Великобрит. // С.А.1965, vol.63, №8130.
- [9] Пат. 995 800 (1963). Великобрит. // С.А.1965, vol.63, №8130.
- [10] Пат. 3 873 600 (1975). США // С.А.1972, vol.76, №10427.
- [11] Пат. 1 815 808 (1968). Исп. // С.А.1969, vol.71, №36742.
- [12] Пат. 4 154 757 (1978). США //С.А.1979, vol.91, №74360.
- [13] Пат. 1 522 477 (1975). Великобрит. США //С.А.1979, vol.90, №121249.
- [14] Esmolol Research Group // Am.Heart Journal, 1986, v. 112, p.498.
- [15] Пат. 4 56 789 (1979). США // С.А.1973, vol.79, №53096.
- [16] Пат. 453 363 (1965). Чех. // С.А.1966, vol.64, №125242.
- [17] Пат. 3 812 182 (1973). США // С.А.1971, vol.74, №42364.
- [18] Пат. 4 145 550 (1979). США // С.А.1978, vol.88, №154655.
- [19] Dickerman S.D., Lindwall H.G. // J.Org.Chem., 1949, v.14, p.530.
- [20] Harper N.J., Chignend C.F. // J. Med. Chem., 1964, v. 17, №11, p.729.
- [21] Rao A.S., Pakniker S.K.,Kirtane J.G. // Tetrahedron, 1983, v.39, p.2323.
- [22] Huges R., Prager R.H. // Aust.J.Chem., 1997, v.50, №1, p.19.
- [23] Karpof M., Trussard R. // J.Org.Chem., 2001, v.66, №6, p.2044.
- [24] Hu B.,Ellingboc J.,Han S., Largis E., Mulvey R., Fuk-Wahsum A., Tillett J. // J.Med.Chem., 2001, v.44, №9, p.1456.
- [25] Tanake N., Tamai T., Mukaiama H., Hirabayashi A., Muranake M., Akahane S., Miyat H., Akahane M. // J.Med.Chem., 2001, v.44, №9, p.1436.
- [26] Tauda M., Hor K. // J.Org.Chem., 1998, v.63, №3, p.889.
- [27] Pohlka B., Plenkiewicz J. // Org.Prep.Proced.Int., 1998, v.30, №1, p.87.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ β -АДРЕНОБЛОКАТОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТНЫЙ ФРАГМЕНТ**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 28 II 2003

Осуществлено взаимодействие 3-фенокси- и 3-нафтокси-1,2-эпоксипропанов с эфирами аминокислот в спирте в условиях кислотного катализа. В качестве катализатора использовалась уксусная кислота.

Библ. ссылок 4.

Данная работа преследует цель — создание потенциальных β -адреноблокаторов путем модификации аминной части молекулы. Введение родственного организму аминокислотного фрагмента в структуру традиционно известных адреноблокаторов, с нашей точки зрения, может привести к соединениям с большей активностью и продолжительностью действия и, возможно, уменьшению зависимости к препарату. Исследовался известный класс β -адреноблокаторов — 1-арилокси-3-аминопропанолов-2, в которых в роли аминной компоненты выступают аминокислотные фрагменты.

С целью получения искомых соединений было изучено взаимодействие 1,2-эпокси-3-феноксипропана I и 1,2-эпокси-3-нафтоксипропана II [1,2] с этиловыми эфирами 3-бензиламиноуксусной IIIa и 3-бензиламинопропионовой IIIb кислот. Первоначально реакции с аминоэфирами проводились в условиях основного катализа [3,4], в результате которых были получены целевые продукты, очистка которых несколько затруднена вследствие образования смолистых веществ.

В результате разработки условий препаративного получения целевых продуктов нами был предложен способ взаимодействия эпокси-дов с аминоэфирами в 96% спирте с использованием в качестве катализатора уксусной кислоты. В предлагаемых условиях реакция протекает быстрее и практически без образования смолистых веществ.

бензиламинопропионовой кислоты, 0,75 г (0,005 моля) 1,2-эпокси-3-феноксипропана и 10 мл этанола кипятят в присутствии 3 капель уксусной кислоты 2 ч. Растворитель отгоняют, продукт перегоняют при т.кип. 226-228°/1 мм. Получают 1,3 г (72,8%) соединения V; R_f 0,59 (ацетон-гептан, 1:1). Найдено, %: С 70,72; Н 7,52; N 3,99. $C_{21}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 70,55; Н 7,63; N 3,92. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,3-1,5 т (3H, CH_2CH_3); 2,8-3,4 м (2H, CH_2CH_3); 3,5-3,8 м [6H, $CH-CH_2-N$, $N-(CH_2)_2$]; 3,9-4,1 м (5H, OCH_2 , CH_2-CH , $N-CH_2-Ph$); 4,3-5,1 уш. с (1H, OH); 6,80-7,4 м (10H, $2C_6H_5$).

В раствор соединения V в ацетоне пропускают сухой газообразный хлористый водород. Выпавшие светло-желтые кристаллы сушат в эксикаторе, т.пл. 106-108°С (этилацетат). Найдено, %: С 64,19; Н 7,01; N 3,69; Cl 9,17. $C_{21}H_{28}NO_4Cl$. Вычислено, %: С 64,02; Н 7,18; N 3,56; Cl 9,00.

Этиловый эфир N-бензил-N-(3-нафтокси-2-гидроксипропил)аминоуксусной кислоты VI. Смесь 0,96 г (0,005 моля) этилового эфира N-бензиламиноуксусной кислоты, 1 г (0,005 моля) 1,2-эпокси-3-нафтоксипропана [4] и 10 мл этанола кипятят в присутствии 3 капель уксусной кислоты 2 ч. После отгонки растворителя при стоянии продукт кристаллизуется, т.пл. 96-99°С (этилацетат). Получают 1,38 г (70,2%) соединения VI; R_f 0,51 (ацетон-гептан, 1:1). Найдено, %: С 73,39; Н 6,79; N 3,75. $C_{24}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 73,25; Н 6,93; N 3,56.

Этиловый эфир N-бензил-N-(3-нафтилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропионовой кислоты VII. Аналогично вышеописанному методу V из 1 г (0,005 моля) этилового эфира N-бензиламинопропионовой кислоты, 1 г (0,005 моля) 1,2-эпокси-3-нафтоксипропана, 10 мл этанола и 3 капель уксусной кислоты получают соединение VII [R_f 0,64 (ацетон-гептан, 1:1)], которое растворением в этилацетате и пропусканием в раствор сухого газообразного хлористого водорода переведено в соответствующий гидрохлорид. Полученные кристаллы фильтруют, сушат в эксикаторе, т.пл. 117-119°С (диизопропиловый эфир). Выход 1,6 г (72,2%). Найдено, %: С 67,51; Н 7,02; N 3,27; Cl 8,15. $C_{25}H_{30}NO_4Cl$. Вычислено, %: С 67,62; Н 6,82; N 3,15; Cl 7,98.

N-Бензил-N-(3-фенокси-2-гидроксипропил)-аминоуксусная кислота VIII. Смесь 0,5 г (0,0015 моля) соединения IV в 0,75 мл этанола и 0,09 г (0,00225 моля) NaOH в 0,42 мл H_2O кипятят 2 ч. Растворитель отгоняют, остаток нейтрализуют водным раствором 0,14 мл (0,00225 моля) уксусной кислоты. В полученную массу добавляют 2 мл этанола, доводят до кипения, охлаждают. Выпавшие светло-желтые кристаллы фильтруют, сушат в эксикаторе; т.пл. 124-126°С (этилацетат). Получают 0,4 г (84,6%) соединения VIII; R_f 0,61 (ацетон-гептан, 1:1). Найдено, %: С 68,64; Н 6,59; N 4,55. $C_{18}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 68,54; Н 6,72; N 4,44. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2,6-2,9 м (2H, NCH_2CH); 3,2 с (2H,

NCH_2COOH); 3,7 с (2H, NCH_2Ph); 3,8-4,0 м (3H, OCH_2 , OCH); 4,3-5,2 уш.с (2H, 2OH); 6,8-7,4 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

N-Бензил-N-(3-феноксипропи)-3-аминопропионовая кислота IX. Смесь 0,2 г (0,00056 моля) соединения V в 0,3 мл этанола и 0,034 г (0,00084 моля) NaOH в 0,2 мл H_2O кипятят 3 ч. Растворитель отгоняют, остаток нейтрализуют водным раствором 0,05 мл (0,00084 моля) уксусной кислоты. В полученную массу добавляют 2 мл этанола, доводят до кипения, охлаждают. Выпавшие кристаллы фильтруют, сушат в эксикаторе; т.пл. 121-123°C (этилацетат). Получают 0,1 г (54,3%) соединения IX; R_f 0,65 (ацетон-гептан, 1:1). Найдено, %: С 69,39; Н 6,87; N 4,39. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 69,27; Н 7,05; N 4,25.

ԱՄԻՆԱԹԻՎԱԶԻՆ ՖԱՐՄԱԿԵՆՏ ՊԱՐԱՆԱԿՈՂ ՆՈՐ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ β-ԱԳՐԵՆԱԳԱՇԱՐԻՉՆԵՐԻ ՍԵՆԹԵՁԸ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Է. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ և Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆԻԱՆ

Իրականացվել է 3-ֆենօքսի- և 3-նաֆթօքսի-1,2-էպօքսիպրոպանի փոխազդեցությունը ամինաթթուների էսթերների հետ սպիրտում թթվային կատալիզի պայմաններում:

SYNTHESIS OF NEW POTENTIAL β-ADRENOBLOKERS, WHICH CONTAIN FRAGMENT OF AMINOACIDS

R. S. VARDANIAN, E. A. ADAMYAN and M. A. SHEYRANIAN

The creation of β-adrenoblockers was a good example of the role of fundamental investigations for solution of a particular, applied problems.

The continuation of our investigation in the field of creation of new β-adrenoblockers, realized interaction 3-phenoxy- and 3-naphthoxy-1,2-epoxypropane with of aminoacids in alcohol of acidic catalysis conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] McKillop A., Fiaud J.C., Hug R.P. // Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1379.
- [2] Fairborne A., Gibson G.Ph., Stephens D.W. // J.Chem.Soc., 1965, p. 1932.
- [3] Чижевская И.И., Пансевич-Коляда В.И. // ЖОХ, 1957, вып. 5, т. 27, с. 1495.
- [4] Пономарев Ф.Г., Харенко О.Г., Шавкова М.Ф. // ЖОХ, 1957, вып. 5, т. 27, с. 1226.

СИНТЕЗ НОВЫХ 4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 5-АМИНОПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН и М. А. КАЛДРИКЯН

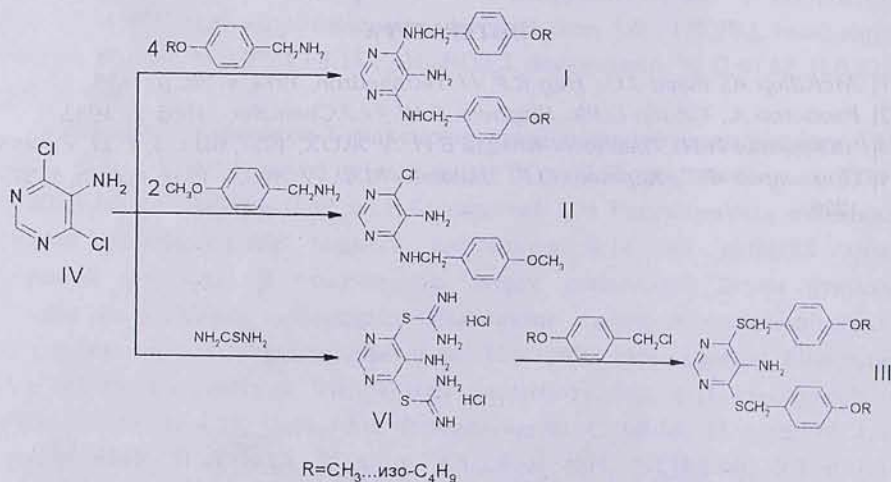
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VIII 2002

Показано, что взаимодействие 4,6-дихлор-5-аминопириимидина с двукратным количеством 4-метоксибензиламина на холоду приводит к 4-(4-метоксибензиламино)-5-амино-6-хлорпириимидину, а нагревание с четырехкратным количеством — к 4,6-диаминопроизводным. Реакцией 4,6-диизотиоурониевой соли с алкоксибензилхлоридами получены соответствующие дитиопириимидины.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

В продолжение исследований по синтезу веществ, обладающих противоопухолевой активностью [1], нами получен ряд 5-аминопириимидинов I, II, III.



Попытки восстановления нитрогруппы в ранее полученных 5-нитро-4,6-ди(4-алкоксибензиламинопиримидинах [2] под действием железа и уксусной кислоты, а также в автоклаве при $P=110-120 \text{ атм}$, $t=120-130^\circ\text{C}$ с применением катализатора никеля на окиси хрома оказались безуспешными. Поэтому синтез соединений I осуществлен нагреванием 4,6-дихлор-5-аминопиримидина IV [3] с 4-кратным мольным количеством 4-алкоксибензиламинов [4] в этаноле.

Изучение влияния заместителей в положении 5 пиримидина на подвижность атома хлора в 4,6-дихлорпроизводных ранее показало, что наличие *p*-алкоксибензильного радикала понижает подвижность атома хлора, и 4(6)-моноаминопиримидины могут быть получены лишь в автоклаве при 120° [5]. Напротив, в 5-нитропиримидинах поэтапное замещение не удастся провести даже на холоду (5°) [2].

Нами показано, что в случае 5-аминопиримидинов замену атома хлора можно осуществить последовательно. Взаимодействие IV с двойным мольным количеством 4-метоксибензиламина при комнатной температуре приводит к моноаминопроизводному II с 40-50% выходами. Проведение этой реакции на холоду (5°C) повышает выход II до 65%.

Реакцией 5-амино-4,6-диизотиоурониевой соли VI, полученной нагреванием IV с тиомочевинной в присутствии соляной кислоты [6], с алкоксибензилхлоридами получены дитиопиримидины III, перекристаллизующиеся из ацетона. Чистота полученных соединений подтверждена методом ТСХ, состав — данными элементного анализа, строение — ИК, ЯМР ^1H спектрами.

Экспериментальная часть

Хроматографирование проводилось на пластинках "Silufol UV-254", проявление в УФ свете. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе "Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО (d_6), внутренний стандарт — ТМС.

4-(4-Метоксибензиламино)-6-хлор-5-аминопиримидин (II). К смеси 0,98 г (0,006 моля) 4,6-дихлор-5-аминопиримидина IV [3] в 20 мл этанола при $5-6^\circ$ прибавляют 1,64 г (0,012 моля) 4-метоксибензиламина. Реакционную смесь оставляют в холодильнике на 3-4 ч. Осадок отфильтровывают, от фильтрата отгоняют этанол, образовавшиеся кристаллы промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из смеси хлороформ-этанол (1:1). Выход II 0,9 г (65%), т. пл. $178-180^\circ\text{C}$. R_f 0,65 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено, %: С 54,20; Н 4,70; N 21,10; Cl 13,30. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 54,45; Н 4,95; N 21,16; Cl 13,39. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1180 (C-O-C), 1380 (C-H), 1500-1600 (C=C), 1500 (C=N, сопряж.), C-780 (C-Cl), 3310, 3340 (NH, ассоц., NH). ЯМР ^1H спектр, δ ,

м.д.: 3,8 с (3H, -OCH₃), 4,53 с (2H, 5-NH₂), 4,70 с (2H, 4-NH CH₂), 6,8-7,3 дд (4H, C₆H₄), 7,0 т. (1H, 4-NH), 7,65 с (1H, 2-H).

4,6-Ди(4-алкоксибензиламино)-5-аминопиримидины I. Смесь 0,98 г (0,006 моля) IV в 20 мл этанола и 0,024 моля 4-алкоксибензиламина нагревают на водяной бане в течение 2 ч. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из смеси этанол-хлороформ (1:1) (табл. 1)

Таблица 1

Соединение I

R	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %			Rf*
			C	H	N		C	H	N	
CH ₃	51	154-155	66,00	6,62	18,89	C ₂₀ H ₂₃ N ₅ O ₂	65,74	6,34	19,16	0,62
C ₂ H ₅	53	144-145	66,86	6,80	17,66	C ₂₂ H ₂₇ N ₅ O ₂	67,15	6,91	17,79	0,68
C ₃ H ₇	49	150-151	68,08	7,22	16,41	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₂	68,38	7,41	16,61	0,69
изо- C ₃ H ₇	55	104-105	68,62	7,34	16,78	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₂	68,38	7,41	16,61	0,72
C ₄ H ₉	47	94-95	69,17	7,55	15,75	C ₂₆ H ₃₅ N ₅ O ₂	69,45	7,84	15,57	0,74
изо- C ₄ H ₉	57	90-91	69,22	8,01	15,33	C ₂₆ H ₃₅ N ₅ O ₂	69,45	7,84	15,57	0,76

*Бензол : ацетон, 1:1

ИК спектр I, ν , см^{-1} : 1180 (C-O-C), 1380 (C-H), 1500-1600 (C=C, C=N), 3310, 3340 (NH, NH₂). ЯМР ¹H спектр, δ , м.д.: (R=CH₃) - 3,8 с (6H, 2OCH₃), 4,65 д (4H, 4,6-NHCH₂), 5,67 шир.с. (2H, 5-NH₂), 6,8-7,3к (8H, 2C₆H₄), 7,9с (2-H), 9,6с (2H, 2(4,6-NH))

4,6-Ди(4-алкоксибензилтио)-5-аминопиримидины III. К 3,16 г (0,01 моля) дигидрохлорида 4,6-диизотиоурониевой соли 5-аминопиримидина VI в 15 мл этанола при нагревании прибавляют раствор этилата натрия (0,04 г-ат натрия в 20 мл безводного этанола). Затем при перемешивании добавляют 0,02 моля 4-алкоксибензилхлорида [7] и 5 мл воды. Смесь кипятят 6 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из ацетона (табл. 2). ИК спектр III, ν , см^{-1} : 1180 (C-O-C), 1380 (C-H), 1500-1600 (C=C, C=N), 1325 (C-S), 3330 (NH₂). ЯМР ¹H спектр, δ , м.д.: (R=CH₃) - 3,8с (6H, 2OCH₃), 4,28с (2H, 5-NH₂), 4,22с (4H, 4,6-SCH₂), 6,8-7,3к (8H, 2C₆H₄), 8,28с (2-H).

Соединение III

R	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %		Rf*
			N	S		N	S	
CH ₃	65	79-80	10,21	16,15	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₂ S ₂	10,51	16,05	0,79
C ₂ H ₅	72	82-84	9,92	15,22	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O ₂ S ₂	9,82	15,00	0,80
C ₃ H ₇	70	101- 102	9,04	14,28	C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O ₂ S ₂	9,22	14,08	0,82
изо- C ₃ H ₇	62	162- 163	9,53	14,30	C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O ₂ S ₂	9,22	14,08	0,84

* Бензол : ацетон, 1:1

ՆՈՐ 4,6-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-5-ԱՄԻՆԱՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 4,6-դիքլոր-5-ամինապիրիմիդինի փոխազդեցությունը 2 էկվիվալենտ 4-մեթօքսիբենզիլամինի հետ, 5-6°-ում բերում է միայն քլորի մի ատոմի տեղակալմանը ամինախմբով, մինչդեռ 4 էկվիվալենտ ամինի հետ 2 ժամ տաքացնելիս տեղակալվում են քլորի 2 ատոմները՝ առաջացնելով 4,6-դիամինապիրիմիդիններ: 5-Ամինա-4,6-դիթիոպիրիմիդինումական աղի և 4-ալկօքսիբենզիլթիոպիրիմիդինների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան 4,6-դիթիոպիրիմիդիններ:

NEW 4,6-DISUBSTITUTED-5-AMINOPYRIMIDINES SYNTHESIS

L. A. GRIGORYAN and M. H. KALDRIKYAN

Continuing the research of the synthesis of preparations which possess anticancer activity, as well as further study of reactionability atoms chlor in 4,6-dichloropyrimidines, have been obtained number new 4,6-disubstituted-5-aminopyrimidines. Attempts to synthesized 5-aminopyrimidines by reaction corresponding 5-nitropyrimidines with iron and acetic acid have not been success. That is why synthesis of 4,6-disubstituted-5-aminopyrimidines have been realized by heating of 4,6-dochloro-5-aminopyrimidine with 4-alkoxybenzylamines in ethanol. It has been shown, that reaction of 4,6-dichloro-2-aminopyrimidine with 2 equivalent 4-methoxybenzylamine (5-6°) have been obtained monoaminoderivative, while with 4-equivalent amines 2 hrs heating – 4,6-diaminopyrimidines.

By the interaction of 5-amino-4,6-dichloropyrimidine with thiourea in the presence of hydrochloric acid have been obtained 4,6-diisothiuronium salt, which by heating with 4-alkoxybenzylamines have been transferred to corresponding 5-amino-4,6-dialcoxybenzylthiopyrimidines.

The purity of all substances have been confirmed by method of TLC, composition-dates of element analysis, structure – JR, PMR spectrum.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ароян А.А., Калдрикан М.А., Григорян Л.А. // Арм.хим.ж., 1969, т. 22, №4, с. 341; 1975, т. 28, №2, с. 155
- [2] Григорян Л.А., Калдрикан М.А., Сркоян Л.А., Арсенян Ф.Г., Степанян Г.М., Гарибджанян Б.Т. // Хим.-фарм. ж., 2000, т.3-4, №3, с. 8.
- [3] Saggioto A.J., Nadiff E.M. // J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4504; Hamann H.C., Spruiano V.I., Chou I.E., Price C.C., Lin H.H. // Can. J. Chem. Soc., 1968, v. 46, p. 4191.
- [4] Ароян А.А., Есаян А.Е. // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, №5, с.409.
- [5] Ароян А.А., Калдрикан М.А., Григорян Л.А. // Арм.хим.ж., 1969, т. 22, №5, с. 401; 1970, т. 23, №5, с. 462.
- [6] Ароян А.А., Григорян Л.А., Калдрикан М.А. // Арм.хим.ж., 1974, т. 27, №2, с.148; Elion, Lande and Hitching. // J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2858.
- [7] Мнджоян А.Л., Ароян А.А., Овсепян Т.Р. // Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1960, т. 13, с. 275.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №1-2, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.493

**АЦИЛИРОВАНИЕ АРИЛАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ, НЕНАСЫЩЕННЫМИ
5(4Н)-ОКСАЗОЛОНАМИ**

**В. О. ТОПУЗЯН, А. А. ОГАНЕСЯН, М. В. МКРТЧЯН, Г. Ю. ХАЧВАНКЯН,
М. С. ОВСЕПЯН и Г. А. ПАНОСЯН ***

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

*Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

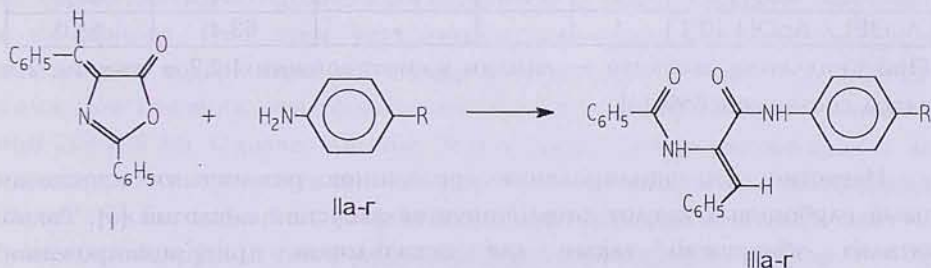
Поступило 23 VII 2003

Разработан метод ацилирования ариламинов, содержащих в ароматическом кольце электроноакцепторные группы, ненасыщенными 5(4Н)-оксазолонами. Метод применен для синтеза различных ариамидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот, в том числе псевдодипептидов, содержащих остатки *п*- и *м*-аминобензойных кислот.

Табл 3, библи. ссылок 8.

Производные α,β -дегидроаминокислот представляют интерес как физиологически активные соединения [1-3].

С целью разработки оптимальных условий синтеза различных ариамидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот III нами исследована реакция 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолонa I с анилином, 4-ацетанилином, этиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты и 4-аминобензойной кислотой.



IIa, IIIa R= H; IIб, IIIб R= COMe; IIв, IIIв R= COOEt; IIг, IIIг R= COOH

Результаты приведены в табл.1. Согласно этим данным, выход анилида N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IIIa при кипячении в течение 1 ч значительно зависит от реакционной среды. Так, в ряду растворителей бензол, хлороформ, этилацетат, уксусная кислота выход анилида IIIa колеблется в пределах от 43,8 до 83%. В этилацетате кипячение реакционной смеси с участием как 4-ацетанилина, так и этилового эфира 4-аминобензойной кислоты не приводит к образованию ожидаемых продуктов. Этот факт можно объяснить пониженной нуклеофильностью этих ариламинов в сравнении с анилином. Однако проведение реакции в уксусной кислоте позволяет осуществить ацилирование ариламинов II б-г ненасыщенным оксазолоном I.

Таблица 1

Зависимость выхода анилидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот от среды и времени проведения синтеза (соотношение оксазолона I с ариламинами = 1:1)

Реакционная среда	Время, ч	Выход III, %			
		R= H	R=COCH ₃	R= COOEt	R=COOH
HCCl ₃	1	54,7	0	-	-
C ₆ H ₆	1	43,8*	0	-	-
AcOEt	1	80,2	0	0	-
AcOH	1	83,0	45,6	52,6	42,0
C ₆ H ₆ / AcOH 2:1	1	-	77,4	69,7	67,9
C ₆ H ₆ / AcOH 2,5:1	0,5	94,8	58,8	-	54,9
C ₆ H ₆ / AcOH 2,5:1	1	94,3	71,6	-	79,3
C ₆ H ₆ / AcOH 2,5:1	2	-	-	85,5	91,5
C ₆ H ₆ / AcOH 3:1	1	-	-	-	67,9
C ₆ H ₆ / AcOH 3:1	2	-	-	-	92,1
C ₆ H ₆ / AcOH 5:1	1	99,2	91,0	75,4	61,5
C ₆ H ₆ / AcOH 10:1	1	-	-	-	51,8
AcOEt / AcOH 2:1	1	-	-	69,4	55,0
AcOEt / AcOH 2,5:1	1	94,9	78,0	-	-
AcOEt / AcOH 3:1	1	-	-	78,4	55,0
AcOEt / AcOH 3:1	2	-	-	-	85,1
AcOEt / AcOH 5:1	1	98,5	81,3	75,4	48,5
AcOEt / AcOH 10:1	1	-	-	63,4	55,0

*При кипячении азлактон — анилин в соотношении 1:2,2 в течение 2 ч выход составляет 85% [4].

Известно, что ацилирование ариламинов различными производными карбоновых кислот катализируется уксусной кислотой [5]. Такой катализ обнаружен также для оксазолонов при ацилировании ариламинов с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце [6]. Для исследования возможности такого катализа при ацили-

ровании ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце, вышеуказанная реакция с оксазолонами типа I проведена в смеси бензол-уксусная кислота или этилацетат-уксусная кислота. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что использование таких смесей приводит к образованию целевых продуктов с хорошими выходами. При этом установлено, что в случае применения в качестве реакционной среды смеси бензол-уксусная кислота наилучшие результаты получаются при уменьшении количества уксусной кислоты до 1/3 части смеси. Однако в случае смеси этилацетат-уксусная кислота варьирование количества уксусной кислоты почти не влияет на выход соединения IIIг. На примере синтеза IIIв, IIIг показано (табл.1), что на выходы ожидаемых ариламидов влияет также продолжительность реакции.

Исходя из полученных данных в среде бензол-уксусная кислота или этилацетат — уксусная кислота нами синтезированы различные ариламиды, в том числе и дипептиды, содержащие остатки *м*- и *п*-аминобензойных кислот (табл.2). Отметим, что ацилирование *п*-нитроанилина 2-фурил-4-фурилен-5-оксазолоном в среде бензол-уксусная кислота (3:1) в течение 2 ч приводит к образованию *п*-нитроанилида N-фурил- α,β -дегидро- β -фурилаланина XVIIд с 60% выходом, тогда как в уксусной кислоте в течение 39 ч целевой продукт XVIIд получается лишь с 36% выходом. По данным табл.2, взаимодействие 2,4-дизамещенного ненасыщенного 5(4Н)-оксазолона с различными ариламидами в смеси бензол-уксусная кислота при кипячении в течение 1-4 ч в основном приводит к хорошим результатам.

В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдаются полосы поглощения при 3350-3400, 3250-3200 и 1650-1630 см^{-1} , соответствующие амидной NH и CO-группам. Кроме отмеченных, наблюдаются также поглощения при 1720-1710 и 1695-1705 см^{-1} , относящиеся к кислотным и сложноэфирным карбонильным группам, соответственно.

Известно, что в ультрафиолетовой области спектры поглощения α,β -дегидропептидов имеют характерные особенности [7]. В связи с этим исследовались УФ спектры синтезированных N-замещенных α,β -дегидродипептидов, содержащих остатки *м*- и *п*-аминобензойных кислот и их эфиров. При этом установлено, что природа N-заместителя в дипептидах, содержащих α,β -дегидрофенилаланин, почти не влияет на полосу поглощения; эти соединения обладают максимумом поглощения при 289-296 нм . Однако природа N-заместителя существенно влияет на интенсивность поглощения. На форму и интенсивность поглощения влияет также введение заместителя в ароматическое кольцо как N-бензоильной группы, так и α,β -дегидрофенилаланинового остатка.

Сравнение УФ спектров дипептидов, содержащих остатки *п*- и *м*-аминобензойных кислот, показывает, что интенсивность поглощения

выше у пептидов, содержащих фрагмент *m*-аминобензойной кислоты. Увеличение интенсивности поглощения обнаруживается также при переходе от пептидов к их эфирам (метиловым или этиловым).

Данные ПМР спектров некоторых соединений приведены в табл.3, из которой видно, что сигнал β -протона аминокислотного остатка проявляется в области 6,98-7,15 м.д., что свидетельствует об *Z*-конфигурации синтезированных соединений [8].

Исследование антибактериальных свойств некоторых *N*-замещенных α,β -дегидродипептидов, содержащих остатки аминокислотных кислот (IV г,е,ж; VI г,ж), показало, что эти вещества полностью лишены активности по отношению к грамположительному стафилококку St 209p и грамположительному штамму Flexner-121.

Таким образом, разработаны оптимальные условия для ацилирования ненасыщенными 5-(4H)-оксазолонами ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце. Исследовались физико-химические свойства синтезированных *N*-замещенных α,β -дегидродипептидов, содержащих остатки *m*- и *p*-аминобензойных кислот.

Экспериментальная часть

Физико-химические исследования синтезированных соединений осуществлены в ЦИСМ НАН РА. ИК спектры соединений сняты на спектрофотометре «Specord IR-75», УФ спектры — на «Specord UV-VIS». Спектры ПМР получены на спектрометре «Mercury 300», предоставленном фондом US CRDF в рамках программы RESC 17-5.

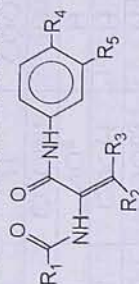
Синтез ненасыщенных оксазолонов осуществлен согласно работе [7].

Аниlid *N*-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина Ша. А) К раствору 1 г (0,004 моля) 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолона в 25 мл растворителя (табл.1) добавляют 0,38 г (0,41 мл, 0,004 моля) анилина и кипятят 1 ч. В случае применения в качестве реакционной среды этилацетата, бензола или хлороформа растворитель отгоняют, к остатку добавляют 10 мл этанола и перекристаллизовывают. В случае уксусной кислоты к реакционной смеси добавляют 80 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 10 мл этанола (табл.1).

Б) Реакцию проводят аналогично **А)** с применением в качестве реакционной среды смеси бензола или этилацетата с уксусной кислотой (табл.1). После завершения нагревания растворитель удаляют, к остатку добавляют 50 мл воды, отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из 10 мл этанола (табл.1). Т. пл. 245-247°C (из этанола); по данным [4], т.пл 230-232°C. R_f 0,81 (А). УФ спектр (в этаноле), λ , нм (lg ϵ): 285 (4,32). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=O), 1655 (C=C), 3360 (NH).

Таблица 2

Данные синтезированных анилидов α, β -дегидроаминокислот в среде бензол-уксусная кислота, 3:1 (А)
или этилацетат-уксусная кислота, 3:1 (В)



Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Время, ч	Реакционная среда	Выход, %	Т.пл., °C
IIIб	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COCH ₃	H	0,5	A	58,8	201-202
IIIв	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	1	B	78,4	206-209
IIIг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	A	92,1	235-237
IIIд	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	NO ₂	H	1	A	72,7	291-293
IIIе	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	1	A	78,0	234-236
IIIж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	COOH	1,5	A	98,4	265-267
IIIз	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOEt	OH	1	A	52,3	227-230
IVб	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COCH ₃	H	0,5	A	53,8	242-244
IVг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOH	H	1	A	42,7	238-241
IVе	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOMe	H	1,5	A	60,0	270-272
IVж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	COOH	1,5	A	80,5	241-244
Vв	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	COOEt	H	2,5	A	73,3	258-260
Vг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	COOH	H	1,5	A	73,5	254-257
Vж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	H	COOH	2,5	A	85,6	246-248
VIг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	COOH	H	1	A	81,9	269-272
VIе	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	COOMe	H	3,5	A	96,9	200-202
VIж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	H	COOH	1	A	75,0	227-230
VIгг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Br-3	H	COOH	H	2	A	77,7	276-278

VIIIr	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCOCCH ₃ -4	H	H	COOH	4	A	76,4	228-230
IXe	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	2	B	83,9	215-218
Xr	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOH	H	2	B	72,4	284-287
Xж	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	COOH	2	B	86,2	247-249
XIb	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2	B	50,0	188-190
XIr	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	B	57,8	219-220
XIж	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	COOH	2	B	88,9	236-238
XIIb	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2,5	B	93,3	232-234
XIIж	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	COOH	2,5	B	71,4	240-242
XIIIж	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	H	COOH	4	B	82,9	241-243
XIIIr	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OCOCCH ₃ -4	H	COOH	H	3,5	B	54,2	238-240
XIVr	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOH	H	2	A	59,4	287-289
XIVж	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	COOH	2	A	91,0	263-265
XVb	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2	B	83,3	222-224
XVr	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	B	70,2	275-278
XVe	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOH	2	B	87,7	259-261
XVlr	C ₄ H ₃ O*	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	B	84,4	281-284
XVle	C ₄ H ₃ O*	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	2	B	57,6	223-225
XVIIA	C ₄ H ₃ O*	C ₄ H ₃ O*	H	NO ₂	H	2	B	60,2**	249-251
XVIIb	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2	A	79,5	222-224
XVIIr	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	A	91,5	258-260
XVIIA	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	NO ₂	H	4	B	57,2	287-290
XVIIe	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	3	A	81,6	226-229
XVIIIж	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	H	COOH	3	A	70,4	238-241
XIXr	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	COOH	H	2	B	76,0	253-256
XIXж	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	COOH	2	B	52,6	237-240

* фурил-2, ** при кипячении в уксусной кислоте в течение 39 ч выход 39,6%, *** 5-бромфурил.

Таблица 3

Спектры ПМР, δ , м.д. (J, Гц) некоторых производных N-замещенных α , β -дегидроаминокислот (спектры сняты в ДМСО- d_6)

IIIв	1,40 т (3H, CH ₃); 4,34 к (2H, OCH ₂); 7,08 с (1H, CH=C); 7,20-8,10 м (14H, 2C ₆ H ₅ и C ₆ H ₄); 10,02 с (1H, NH); 10,20 с (1H, NH).
IIIг	7,09 с (1H, C=CH); 7,29 т (1H, 7,2 C ₆ H ₅); 7,36 т (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,47 т (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,54 т (1H, 7,0 C ₆ H ₅); 7,64 А (2H, 7,9 C ₆ H ₅); 7,86 и 7,90 м (4H, 8,9 п-С ₆ H ₄); 8,05 А (2H, 7,8 C ₆ H ₅); 10,01 с (1H, NH); 10,38 с (1H, NH); 12,2 шс (1H, COOH).
IIIе	3,86 с (3H, CH ₃); 7,08 с (1H, C=CH); 7,29 м (1H, 7,1 C ₆ H ₅); 7,37 т (2H, 7,8 C ₆ H ₅); 7,47 м (2H, C ₆ H ₅); 7,54 м (1H, C ₆ H ₅); 7,64 м (2H, C ₆ H ₅); 7,90 с (4H, C ₆ H ₄); 8,06 м (2H, C ₆ H ₅); 10,03 с (1H, NH); 10,43 с (1H, NH).
IIIж	5,99 с (2H, CH ₂); 6,89 А (1H, 8,1 C ₆ H ₅); 7,12 с (1H, C=CH); 7,22 А (1H, 1,7 C ₆ H ₅); 7,36 т (1H, 7,8 C ₆ H ₅); 7,44-7,58 м (3H); 7,65 А (1H, 7,8 C ₆ H ₄); 8,03 м (1H, C ₆ H ₄); 8,06 А (2H, 8,1 C ₆ H ₅); 8,32 т (1H, 2,0 C ₆ H ₄); 9,88 с (1H, NH); 10,15 с (1H, NH); 12,4 шс (1H, COOH).
Xг	3,83 с (3H, OCH ₃); 4,01 с (3H, OCH ₃); 6,93А (2H, 8,9 p-С ₆ H ₄); 6,93 с (1H, C=CH); 7,08 т (1H, 7,5 o-С ₆ H ₄); 7,16 А (1H, 8,5 o-С ₆ H ₄); 7,51 тА (1H, 7,8 и 2,1 o-С ₆ H ₄); 7,62 А (2H, 8,9 p-С ₆ H ₄); 7,81 и 7,89 м (4H, 9,0 p-С ₆ H ₄); 7,93 АА (1H, 7,8 и 2,1 o-С ₆ H ₄); 9,65 с (1H, NH); 10,18 с (1H, NH); 12,2 шс (1H, COOH).
Xж	3,83 с (3H, OCH ₃); 4,02 с (3H, OCH ₃); 6,93А (2H, 8,8 p-С ₆ H ₄); 6,98 с (1H, C=CH); 7,08 т (1H, 7,5 C ₆ H ₄); 7,17 А (1H, 8,4 C ₆ H ₄); 7,37 т (1H, 7,9 C ₆ H ₄); 7,52 ААА (1H, 9,0, 7,9 и 2,1 C ₆ H ₄); 7,62 А (2H, 8,8 p-С ₆ H ₄); 7,64 уш.А (1H, 8,7 C ₆ H ₄); 7,93 АА (1H, 7,7 и 2,0 м-С ₆ H ₄); 8,02 АА (1H, 8,1 и 2,5 м-С ₆ H ₄); 8,28 т (1H, 2,0 C ₆ H ₄); 9,63 с (1H, NH); 10,04 с (1H, NH); 12,45 шс (1H, COOH).
XI в	1,39 т (3H, CH ₃); 3,88 с (3H, OCH ₃); 4,31 к (2H, 7,1 OCH ₂); 6,96 А (2H, 8,8 p-С ₆ H ₄); 7,03 с (1H, C=CH); 7,28 м (1H, C ₆ H ₅); 7,35 т (2H, 7,6 C ₆ H ₅); 7,63 А (2H, 7,6 C ₆ H ₅); 7,86и 7,90 м (4H, 9,2 p-С ₆ H ₄); 8,02 А (2H, 8,8 p-С ₆ H ₄); 9,85 с (1H, NH); 10,40 с (1H, NH).
XIг	3,87 с (3H, CH ₃); 6,96А (2H, 8,6 p-С ₆ H ₄); 7,04 с (1H, C=CH); 7,28 м (1H, C ₆ H ₅); 7,35 т (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,62 А (2H, 7,6 C ₆ H ₄); 7,85 и 7,90 м (4H, 8,8 p-С ₆ H ₄); 8,02 А (2H, 8,6 p-С ₆ H ₄); 9,85 с (1H, NH); 10,35 с (1H, NH); 12,1 шс (1H, COOH).

XI ж	3,88 c (3H, OCH ₃); 6,96 A (2H, 8,9 p-C ₆ H ₄); 7,10 c (1H, C=CH); 7,24-7,39 м (4H, C ₆ H ₄); 7,60-7,67 м (3H, C ₆ H ₄); 8,02 A (2H, 8,9 C ₆ H ₄); 8,03 м (1H, m-C ₆ H ₄); 8,34 т (1H, 1,9 m-C ₆ H ₄); 9,79 c (1H, NH); 10,20 c (1H, NH) 12,5 ш (1H, COOH).
XII в	1,39 т (3H, 7,1 CH ₃); 4,31 к (2H, 7,1 OCH ₂); 7,11 c (1H, C=CH); 7,26-7,45 м (4H, m-C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅); 7,61 м (2H, 7,7 C ₆ H ₅); 7,67 AA (1H, 7,8 и 2,2 m-C ₆ H ₄); 7,88 и 7,91 м (4H, 9,0 p-C ₆ H ₄); 8,04 A т (1H, 8,0 и 1,5 м -C ₆ H ₄); 8,25 т (1H, 1,9 м -C ₆ H ₄); 10,15 c (1H, NH); 10,41 c (1H, NH).
XII ж	7,18 c (1H, C=CH); 7,25-7,45 м (6H, C ₆ H ₄); 7,58-7,70 м (4H, C ₆ H ₄); 8,01-8,07 м (2H, m-C ₆ H ₄); 8,25 т (1H, 1,8 m-C ₆ H ₄); 8,31 т (1H, m-1,9 C ₆ H ₄); 10,09 c (1H, NH); 10,21 c (1H, NH); 12,48 ш (1H, COOH).
XIII г	2,28 c (3H, CH ₃); 7,09 A (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 7,11 c (1H, C=CH); 7,42 м (1H, 7,8 м -C ₆ H ₄); 7,65 A (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 7,68 м (1H, m-C ₆ H ₄); 7,85 и 7,90 м (4H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 8,04 A (1H, 7,7 м -C ₆ H ₄); 8,26 м (1H, 1,7 м -C ₆ H ₄); 10,18 c (1H, NH); 10,35 c (1H, NH); 12,2 шс (1H, COOH).
XIII ж	6,00 c (2H, CH ₂); 6,82 A (1H, 8,1 C ₆ H ₃); 7,10 AA (1H, 8,1 и 1,8 C ₆ H ₃); 7,15 c (1H C=CH); 7,18 A (1H, 1,8 C ₆ H ₃); 7,36 т (1H, 7,9 C ₆ H ₄); 7,42 т (1H, 7,9 C ₆ H ₄); 7,66 м (2H, C ₆ H ₄); 8,04 м (2H, m-C ₆ H ₄); 8,26 т (1H, 1,8 m-C ₆ H ₄); 8,30 т (1H, 2,0 m-C ₆ H ₄); 10,00 c (1H, NH); 10,13 c (1H, NH); 12,47 шс (1H, COOH).
XIV ж	3,83 c (3H, OCH ₃); 6,92A (2H, 8,9 C ₆ H ₄); 7,13 c (1H, C=CH); 7,30-7,51 м (4H); 7,64-7,68 м (2H C ₆ H ₄); 7,52 A (2H, 8,9 C ₆ H ₄); 8,01 AA (1H, p-C ₆ H ₄ , 8,1 и 2,0 <i>Гш</i>); 8,35 уш. (1H, C ₆ H ₄); 9,89 c (1H, NH); 10,07 c (1H, NH); 12,4 ш (1H, COOH).
XVIII в	1,39 т (3H, 7,1 CH ₃); 4,31 к (2H, 7,1 OCH ₂); 6,61 A (1H, 3,5 C ₄ H ₂ O ₂); 7,10 c (1H, C=CH); 7,27-7,41 м (4H); 7,61 A (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,87 и 7,91 м (4H, 8,9 p-C ₆ H ₄); 9,94 c (1H, NH); 10,40 c (1H, NH).
XVIII A	6,59 A (1H, 3,5 β-фур); 7,09 c (1H, C=CH); 7,35 A (1H, 3,5 β-фур); 7,28-7,42 м (3H, C ₆ H ₅); 7,62 м (2H, C ₆ H ₅); 8,03 A (2H, 9,2 p-C ₆ H ₄); 8,17 A (2H, C ₆ H ₄); 9,99 c (1H, NH); 10,72 c (1H, NH).

Аналогично методу А (в уксусной кислоте) синтезированы также соединения IIIб-г.

Аналогично методу Б синтезированы соединения IIIб-г и IV-XVIII (табл. 2 и 3).

Метилловый эфир N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланил-D-аминобензойной кислоты IIIе. К раствору 1 г (0,004 моля) 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолон в 20 мл смеси бензол-уксусная кислота (2,5:1) добавляют 0,75 г (0,004 моля) гидрохлорида метилового эфира D-аминобензойной кислоты, 0,32 г (0,004 моля) ацетата натрия и кипятят 30 мин. Обработку проводят согласно Б. Выход 0,89 г (55,6%). Т.пл. 233-235°C (из 50% этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=O амидн.); 1655 (C=C); 1710 (C=O эфирн.); 3350 (NH). УФ спектр (в этаноле), λ , нм (lg ϵ): 298 (4,69).

ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿՑԵՊՏՈՐ ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ԱՅԻԼԱՑՈՒՄԸ 2,4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 5(4H)-ՕՔՍԱԶՈԼՈՆՆԵՐՈՎ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ, Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Մ. Վ. ՄԿՐՏՅԱՆ,
Գ. ՅՈՒ. ԽԱՉՎԱՆԿՅԱՆ, Մ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Մշակված են չհագեցած 5(4H)-օքսազոլոնների առմամտիկ օդակրած էլեկտրոնաակցեպտոր խումբ պարունակող արիլամինների ացիլացման օպտիմալ պայմաններ: Եղանակը կիրառված է N-տեղակալված α,β -դեհիդրոամինաթթուների տարբեր անիլիզների, այդ թվում նաև պ- և մ-ամինաբենզոյական թթվի մնացորդ պարունակող պսևդոպեպտիդների սինթեզի համար:

ACYLATION OF THE ANILINES CONTAINING ELECTRONO-SEEKING GROUPS WITH 2,4-SUBSTITUTED 5(4H)-OXAZOLES

V. O. TOPUZYAN, A. A. HOVHANNISYAN, M. V. MKRTCHYAN,
G. Yu. KHACHVANKYAN, M. S. HOVSEPYAN and H. A. PANOSSYAN

The method for acylation of the arilamines containing in aromatic ring electrono-seeking groups with unsaturated 5(4H)-oxsazoles has developed. This method has fined an application for synthesis of the different arylamides of the N-substitutes α,β -dehydroamino acids including pseudopeptides containing residues of *p*- and *m*-aminobenzoic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Schmidt U., Lieberknecht A., Wild J. // Synthesis, 1988, p.159.
- [2] Топузян В.О., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Пароникян Р.Г., Пароникян Р.В., Тер-Захарян Ю.З. // Хим.-фарм.ж., 1995, т.29, №3, с. 42.
- [3] Топузян В.О., Несунц Н.С., Пароникян Р.Г., Дургарян Л.К., Акопян А.З., Шахбазян Л.В., Эдилян А.С., Герасимян Д.А. // Хим.-фарм.ж., 1997, т.31, №1, с. 21.
- [4] Лурье С.И., Мамиофе С.М., Равикович Х.М. // ЖОХ, 1951, вып.21, №7, с.1308.
- [5] Nakamizo N. // Bull.Chem.Soc.Japan, 1969, v.42, №4, p.1071 и ссылки в нем.
- [6] Tripathy P.K., Mukerjee A.K. // Synthesis, 1985, №3, P.285.
- [7] Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1965, с.821.
- [8] Morgenstern A.P., Schutig C., Nanta Th.H. // Chem.Comm., 1969, №7, p.321.

К ВОПРОСУ СИНТЕЗА НАЧАЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ
НЕКОТОРЫХ ГЕРБИЦИДОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 15 III 2002

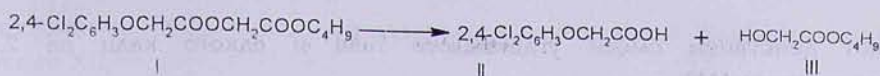
С целью синтеза начальных метаболитов некоторых гербицидов изучен их сольволиз. Показано, что при бутанолизе фенагона – бутилового эфира 0-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты образуется бутиловый эфир 2,4-Д и бутилгликолат. Показано, что при сернокислом гидролизе тотрила – октаноата 3,5-диод-4-гидроксibenзонитрила образуется соответствующий амид. Путем деметилирования банвела-Д – 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты получена 2-окси-3,6-дихлорсалициловая кислота. Под действием щелочи на хлориды триметил-1,3,5-триазиламмония образуются гидрокси-1,3,5-триазины, которые получены также при взаимодействии ацетата калия с хлор-1,3,5-триазинами.

Табл. 1, библиограф. ссылок 16.

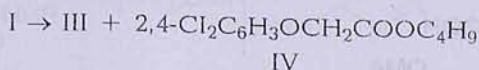
Эффективная и безопасная химическая защита растений возможна лишь при установлении экологической судьбы пестицидов на основе изучения их метаболизма. Следует отметить, что метаболизм пестицидов в экосистемах окружающей среды носит в основном энзиматический характер, который по результату иногда адекватен неэнзиматическому процессу. В этом отношении весьма характерна начальная стадия трансформации пестицидов в условиях ферментативного и химического гидролиз, при которых обычно образуются одни и те же интермедиаты.

В настоящей статье приведены синтезы начальных метаболитов некоторых гербицидов.

Ранее полученный нами гербицид – фенагон – бутиловый эфир 0-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты (I) [1-2], нашедший широкое применение в сельском хозяйстве стран СНГ [3-6], как при поступлении в растения, так и под действием щелочи омыляется по месту центральной, а не крайней сложноэфирной группы, образуя при этом активный фитоксикант-2,4-Д (II) [3]

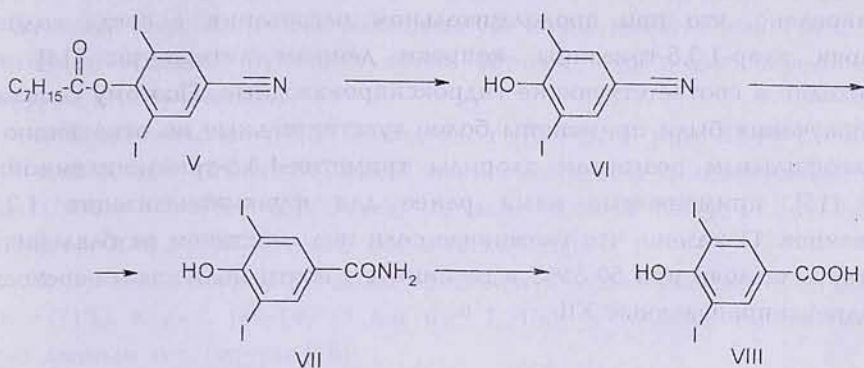


Найдено, что фенагон легко подвергается также переэтерификации под действием бутанола в присутствии каталитических количеств металлического натрия. При этом образуются бутилгликолат (III) и бутиловый эфир 2,4-Д (IV).



Образование IV протекает более гладко, чем при непосредственной этерификации гликолевой кислоты бутанолом [7].

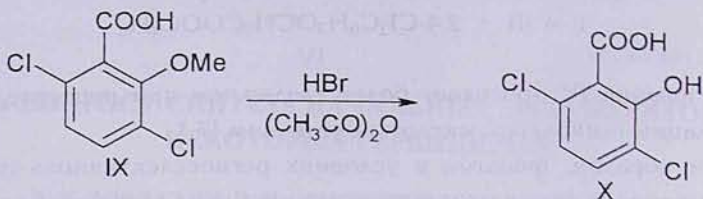
Таким образом, фенагон в условиях региоселективного расщепления, вызываемого отрицательным индукционным эффектом карббутоксигруппы, фактически подвергается гидролитической активации, поэтому принадлежит к числу так называемых прогербицидов [8]. К числу прогербицидов относится также широко рекламируемый в последние годы препарат тотрил — октаноат-3,5-диод-4-гидроксibenзонитрила (V) [9]. При начальном метаболизме тотрила в почве [10] образуется токсикант-гербицид иоксинил-3,5-диод-4-гидроксibenзонитрил (VI), который далее переходит в амид VII и кислоту VIII.



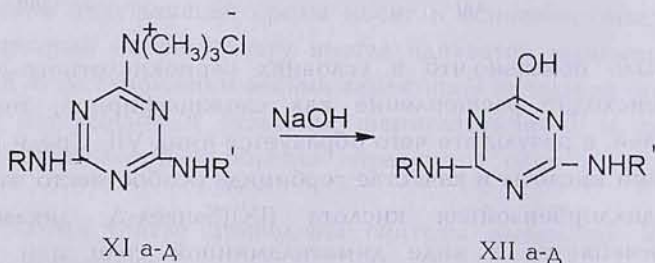
Нами было показано, что в условиях сернокислотного гидролиза тотрила происходит расщепление как сложноэфирной, так и нитрильной связей, в результате чего образуется амид VII. Среди производных бензойной кислоты в качестве гербицида особое место занимает 2-метокси-3,5-дихлорбензойная кислота (IX) (банвел-Д, дикамба) [11], которая применяется в виде диметиламинной соли или смесевых гербицидов, например, диален, содержащий аминные соли 2,4-Д и банвела-Д [11], или препараты прессинг, ковбой и многие другие, в состав которых, кроме банвела-Д, входят гетерилсульфонилмочевины (глин, хлорсульфоксим) [9]. По данным литературы, указанный гербицид при начальном метаболизме переходит, как и следовало ожидать, в 2-гидрокси-3,5-дихлорбензойную кислоту (X) [12], которую обычно полу-

чают действием смеси углекислого газа и едкого кали на 2,5-дихлорфенол [13].

Учитывая сложность осуществления этого способа в лабораторных условиях нами разработан препаративный способ получения этой кислоты, основанный на деметилировании эфира IX под действием бромистого водорода в среде уксусного ангидрида.



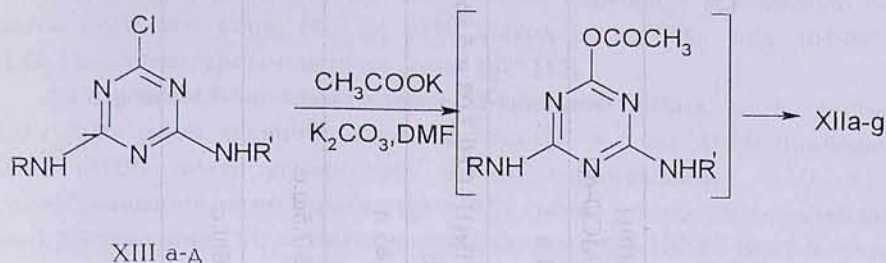
Многие гербициды, в частности, препараты на основе 1,3,5-триазина-2-хлор(метокси,метилтио)-4,6-бис-алкиламино-1,3,5-триазинов, например, гербициды симазин,атразин,пропазин,прометрин,тербутрин, нашедшие широкое применение в сельском хозяйстве [14], при гидролизе подвергаются гидролитической детоксикации, поскольку переходят в окси-1,3,5-триазины, совершенно лишенные гербицидной активности [12]. В ходе синтеза указанных метаболитов было установлено, что при продолжительном нагревании в среде водной щелочи хлор-1,3,5-триазины, вопреки данным литературы [14], не переходят в соответствующие гидроксипроизводные. Поэтому с целью их получения были применены более чувствительные по отношению к нуклеофильным реагентам хлориды триметил-1,3,5-триазиламмония (XI) [15], применяемые нами ранее для функционализации 1,3,5-триазинов. Показано, что указанные соли под действием разбавленного раствора щелочи при 50-55°C в течение 4 ч почти полностью переходят в гидроксипроизводные XII



а — R=R'=i-C₃H₇, б — R=i-C₃H₇, R'=C₂H₅, в — R=R'=C₂H₅, г — R=H, R'=C₂H₅, д — R=H, R'=i-C₃H₇.

Образование соединений XII можно было ожидать и при омылении ацетатов гидрокси-1,3,5-триазинов. Однако в действительности при попытке их синтеза взаимодействием ацетата калия с хлор-1,3,5-

триазинами (XIII) вместо ожидаемых ацетатов были получены соединения XII.



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе "Mercury - 300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" (ацетон-гексан, 1:2), проявление 2% AgNO_3 + 2% БФС + 4% лимонной кислоты.

Перезэтерификация бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты бутиловым спиртом. К спиртовому раствору бутилата натрия, полученному из 0,035 г (0,015 моля) металлического натрия и 14,8 г (0,2 моля) бутанола, при перемешивании добавляют 16,75 г (0,05 моля) соединения I и реакционную смесь кипятят при 120°C 5 ч. Отгоняют избыток бутанола, затем остаток подвергают перегонке в вакууме и получают:

а) Бутилгликолат (III). Выход 5,0 г (75,7%), т. кип. $85-86^\circ\text{C}/18\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4248, d_4^{20} 1,0197 M_R 33,20, что соответствует данным литературы [8]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$) δ , м.д.: 0,95т (3H, CH_3); 1,4 м-1,6 м (2H, CH_2); 3,35 д ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$); 4,06 м (2H, OCH_2).

б) Бутиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (IV). Выход 9,8 г (71%), т. кип. $146-147^\circ/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5130, d_4^{20} 1,2285, что соответствует данным литературы [16].

Амид 3,5-динод-4-гидроксibenзойной кислоты (VII). К 8 мл (75%) серной кислоты прибавляют 2 г (0,004 моля) октаноата 3,5-динод-4-гидроксibenзонитрила (V) и нагревают при $125-130^\circ$ 10-12 ч. Смесь охлаждают, прибавляют 10-15 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход соединения VII после очистки раствором едкого кали и эфиром 1 г (61%). Найдено, %: J 65,29. $\text{C}_7\text{H}_5\text{I}_2\text{NO}_2$. Вычислено, %: J 64,70. Спектр ПМР ($\text{DMCO}-d_6$) δ , м.д.: 6,85 и 7,75 с (по 1H, NH_2); 8,25 с (2H, Ar); 9,6 ш.с. (1H, OH).

3,6-Дихлорсалициловая кислота (X). К смеси, приготовленной при охлаждении, из 3 мл 48% (0,048 моля) бромистоводородной кислоты и 1,5 мл (0,016 моля) уксусного ангидрида, прибавляют 2,2 г (0,01 моля) 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты и смесь кипятят обратным холодильником 6 ч до исчезновения маслянистого слоя. Охлаждают,

2-Гидроксн-4,6-бисалкиламино-1,3,5-триазины (ХПа-д)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, % N	Спектры ЯМР ¹ H Растворитель (ДМСО-d ₆)
XIIa	85	>350 ⁰	C ₉ H ₁₇ N ₅ O	33,55 33,17	1,1Δ(12H,4CH ₃); 4,0м(2H,2CH); 6,83 и 7,1с(по 1H,2NH); 10,95ш.с.(1H,OH)
XIIб	88	>350 ⁰	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	35,40 35,53	1,1м(9H,3CH ₃); 3,25 кв(2H,CH ₂), 4,1м(1H,CH); 7,03 и 6,86 ш.с.(по 1H,2NH); 10,9 ш.с.(1H,OH)
XIIв	87	345	C ₇ H ₁₅ N ₅ O	38,72 38,25	1,15т(6H,2CH ₃); 4,35кв(4H,2CH ₂); 6,85 и 7,1с(по 1H, 2NH) 10,83ш.с(1H,OH)
XIIг	85	>350 ⁰	C ₅ H ₉ N ₅ O	45,48 45,16	1,1м(3H,CH ₃); 3,2-3,4т(2H,CH ₂); 6,66-7,5ш.с(3H,NH,NH ₂); 10,9ш.с. (1H,OH)
XIIд	89	>350 ⁰	C ₆ H ₁₁ N ₅ O	41,83 41,42	1,1Δ(6H,2CH ₃); 4,02м(1H,CH); 6,7-7,6ш.с. (3H,NH,NH ₂); 10,95ш.с. (1H,OH)

фильтруют выпавший осадок, фильтр промывают 4 мл воды и сушат на воздухе. Получают 1,8 г (90%) кислоты с т.пл. 167-182°. Для получения чистой 3,6-дихлорсалициловой кислоты ее переводят в калиевую соль, затем осаждают конц. HCl до pH1. Выход 1,5 г (75%), т.пл. 184-86°. R_f 0,47. По литературным данным, т.пл. 187° [13].

2-Гидрокси-4,6-бис-алкиламино-1,3,5-триазины ХПа-д. а) К раствору 0,6 г (0,01 моля) ледяной уксусной кислоты в 5 мл ДМФ прибавляют 0,7 г (0,005 моля) углекислого калия, перемешивают 0,5-1 ч для солеобразования, затем прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4,6-бис-алкиламино-1,3,5-триазина (XI) и смесь нагревают при 125-130°C 10-12 ч. Содержимое колбы охлаждают, прибавляют 15-20 мл воды и осадок отфильтровывают (табл.).

б) К раствору 0,4 г (0,001 моля) едкого натра в 10 мл воды прибавляют 0,01 моля хлорида триметил-4,6-бис-алкиламино-1,3,5-триазинил-2-аммония (XI). Смесь перемешивают при комнатной температуре 1-2 ч, оставляют на ночь, затем нагревают при 50-55° 4 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой (табл.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (European Commission) в рамках программы COPERNICUS-II-Pesticide (Contract N ICA 2-2000-10002 "Development of Methods for the Remediation of Pesticide"). В. В. Довлатян как руководитель темы несет единоличную ответственность за материал данной статьи. Изложенная информация не представляет мнение всего Сообщества.

ՈՐՈՇ ՀԵՐԲԵՑԻԳՆԵՐԻ ՍԿԶԵՆԱԿԱՆ ՄԵՏԱԲՈՒՑՆԵՐԻ ՄԵՆԹԵԶՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Որոշ հերբիցիդների սկզբնական մետաբոլիտների սինթեզման նպատակով ուսումնասիրվել է նրանց սուլֆոնիդը: Ցույց է տրված, որ ֆենագոնի՝ 0-2,4-դիքլորֆենօքսիացետիլգլիկոլաթթվի բուտիլային էսթերի, բուտանոլիդի ժամանակ գոյանում են 2,4-D-ի բուտիլային էսթեր և բուտիլ գլիկոլատ: Ցույց է տրված, որ տոտրիլի՝ 3,5-դիլոդ-4-հիդրօքսիբենզոհիտրիլի օկտանոատի ծծմբաթթվային հիդրոլիզից ստացվում է համապատասխան ամիդ: Բանվել D-ի՝ 2-մեթօքսի-3,6-դիքլորբենզոական թթվի, դիմեթիլման ճանապարհով ստացվել է 2-օքսի-3,6-դիքլորսալիցիլաթթու: Տրիմեթիլ-1,3,5-տրիագլիկիլամոնիումի քլորիդների վրա հիմքերի ներգործությամբ ստացվել են հիդրօքսի-1,3,5-տրիագլիկիններ: Վերջիններս ստացվել են նաև քլոր-1,3,5-տրիագլիկինների և կալիումի ացետատի փոխադրմամբ:

ABOUT SYNTHESIS OF PRIMARY METHABOLITES OF SOME HERBICIDES

V. V. DOVLATYAN, E. N. HAMBARDZUMYAN and K. A. ELIAZYAN

By the purpose to synthesis primary methabolites of some herbicides it was investigated their solvolize. It has ben shown that during of butanolize of Fenagon (butul ester of 0-2.4-dichlorophenoxyacethylglycolic acid) form butyl ester and butylglycolate of 2.4-D. It has been shown, that from sulfuric acidic hidrolizise of Totryl(octanoate of 3.5-diiod 4-hydroxybenzonitrile is obtained corresponding amid.By dimethylation way of Banvel-D (2-methoxy-3.6-dichlorobenzoie acid) is obtained 2-oxy-3.6-dichlorosalicilic acid. By influence of alkalis on the chlorides of frimethyl-1.3.5-triazinilammonia form hydroxy-1.3.5-triazines. The latests have been obtained by interaction of chloro 1.3.5-triazines with potassium acetate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Дарбинян Г.А., Чакрян Т.О. А. с. 152594(СССР) // Б.И., 1963, №1.
- [2] Довлатян В.В., Чакрян Т.О. А. с. 151154(СССР) // Б.И., 1963, №18.
- [3] Березовский М.Я., Хачатрян А.Р., Фиалко Р.Н. // Химия в сельском хозяйстве, 1981, №11, с. 33.
- [4] Березовский М.Я., Хачатрян А.Р., Шалджян М.М., Оганесян В.В. // Химия в сельском хозяйстве, 1984, №7, с. 34.
- [5] Андреев А.С., Торешук В.С. // Химия в сельском хозяйстве, 1986, №6, с. 55.
- [6] Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и с сорняками и биологических средств роста растений, разрешенных для применения в с. х. на 1982-1985 г.г., 1986-1990 г.г., 1991-1995 г.г. // Защита раст., 1982, №3, с. 40; 1987, №1 с. 30; 1992, №4, с. 27.
- [7] Кузнецов Н.В., Бурнашова Т.Д., Никифоров А.А., Кейко Н.А. // Изв. АН СССР, хим. науки, 1964, №4, с. 692.
- [8] Белан С.Р., Мельников Н.Н. // ЖВХО им.Д.И.Менделеева, 1988, т. 33, №6, с. 113.
- [9] Список пестицидов, разрешенных к применению в Российской Федерации. Приложение к журналу защита и карантин растений, 1997, №3, с. 143, 124.
- [10] Schafer D.E., Chilcote D.O. // Weed sci., 1970, №18, с. 729.
- [11] Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 44.
- [12] Разложение гербицидов // под ред. Керни П.С., Кауфмана Д.Д., М., Мир, 1971, с. 73, 304.
- [13] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им.Д.И.Менделеева, 1964, т. 9, с. 486.
- [14] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 668, 674.
- [15] Довлатян В.В., Хачатрян Л.А., Амбарцумян Э.Н. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №7, с. 569.
- [16] Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 326.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛОНОВОЙ
КИСЛОТЫ С ХЛОРОКСИРАНАМИ**

Н. А. ДУРГАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 2002

Установлено, что при взаимодействии натриевого производного диэтилового эфира малоновой кислоты с эпоксидами полихлоропрена идёт лактонообразование, а с низкомолекулярным модельным хлороксираном – 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутаном, образуется этил-2-карбэтокси-3-бензил-3-левулинат. Гидролизом вышеназванных соединений получены соответствующие карбоновые кислоты.

Рис. 1, библи. ссылок 9.

Полимеры в качестве биологически активных веществ сравнительно мало исследованы. Однако известно, что некоторые представители, такие, как полианионы, имеют противоопухолевую, иммуномодерирующую, интерферогенную активность, которая зависит как от молекулярной массы, так и от молекулярно-вещового распределения полимера [1]. Известно также, что эпоксид полихлоропрена (ЭПХ) очень реакционноспособный полимер и его можно использовать для получения самых различных функциональных полимеров [2-5]. С ацетилацетоном ЭПХ образует полимер, содержащий 1,2-ди(ди-ацетилметил)бутан-1,4-диольные единицы. Реакция с модельным низкомолекулярным хлороксираном – 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутаном, протекает аналогично [5].

С целью выяснения хода реакции полимерных хлороксиранов с натриевым производным малонОВОГО эфира и получения полианиона нами исследована его реакция с ЭПХ, а также с низкомолекулярным модельным хлороксираном – 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутаном (ФХЭБ).

где $R_1 = R_2 = \text{CH}_2$ и $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $R_2 = \text{CH}_3$

 $(\text{CH}_3)_t$, 1,74-2,9 $(\text{CH}_2)_t$, 4.2 $(\text{OCH}_2)_t$; 3.7 $(\text{CH})_t$.

реакция протекает по пути 1.

фенильной группы [6].

ными. В ИК спектре имеются поглощения при 3080, 3040, 3000, 1600,

1515, 765 (C_6H_6), 2960, 2890, 1465, 1385 (CH алифатические), 1755 ($C=O$), 1240-1310 ($=C-O$), 1050, 1170 cm^{-1} ($-C-O$).

В ПМР спектре (рис.) имеется хим. сдвиг (δ , м.д., $(CD_3)_2SO$) протонов: a 7,10-7,30; f 4,15 (к) ($J_{fg} = 6,3$ Гц); e 3,62 (д) ($J_{ec} = 9,6$ Гц); c 3,50 (м), который образуется вследствие спин-спиновой взаимодействия протона c с протонами bb' CH_2 группы. Протоны CH_2 группы неэквивалентны вследствие наличия хирального атома углерода; b 2,80 (д) ($J_{bb'} = 13,30$); b' 2,60 (д). Каждый компонент расщепляется на дублет вследствие спин-спиновой взаимодействия с протоном c ($J_{bc} = 9,78$; $J_{b'c} = 5,50$ Гц). Вследствие наличия енольной формы соединения III, кроме синглета протона d 1,89, имеются также синглеты при 1,83-2,30, интерпретированные как сдвиги протонов d енольной формы соединения (III) и как следствие неоднородности окружения в результате замедленного вращения вокруг $C-C$ связи g 1,27 (т). Результатом замедленного вращения является и удвоение мультиплетности протонов эфирных этильных групп. Вследствие образования енольной формы появляются синглеты протона b 2,93 и 2,90. В результате пяти протонам фенильной группы соединения III соответствуют протоны g 6, f 4, d 3 и b 2.

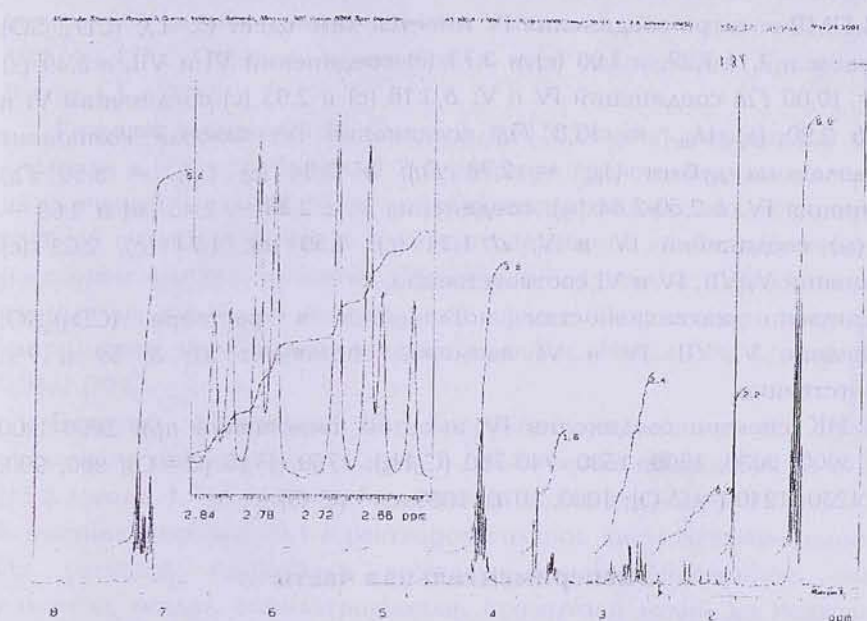
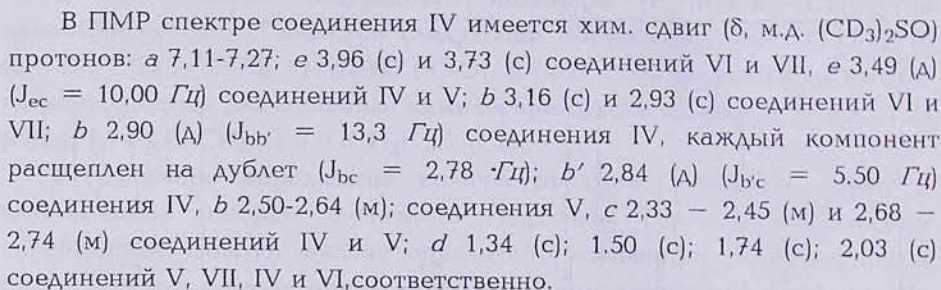
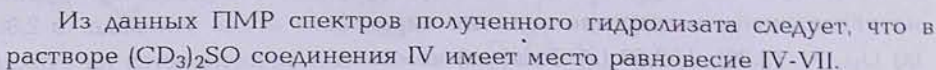


Рис. ЯМР спектр соединения III (растворитель $(CD_3)_2SO$)

По данным количественного определения сложноэфирных групп методом щелочного гидролиза соединения III, эквивалентный вес, приходящийся на одну сложноэфирную группу, равен 161, а по брутто-формуле — 153.



Согласно интенсивностям поглощения в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, содержание V, VII, IV и VI изомеров составляет 31; 3; 59 и 7%, соответственно.

В ИК спектре соединения IV имеется поглощение при 2600-3200 (ОН), 3000, 3030, 1600, 1500, 740-760 (C_6H_5), 1760, 1715 ($C=O$); 960, 990, 1210, 1230, 1240 ($=C-O$); 1000, 1070, 1080 cm^{-1} ($C-O$).

Экспериментальная часть

ПХП переосаждали спиртом из бензольного раствора, ЭПХ получали по методике [7], 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутан – по [8], диоксан очищали по [9]. ИК спектры сняты на спектрометре "IR Specord", ПМР спектры – на спектрометре "Varian Mercury-300".

Взаимодействие 95% эпоксицированного ПХП с диэтиловым эфиром
малоновой кислоты. В круглодонной колбе, содержащей 3,20 г (20 ммоль)

малонового эфира в 2 мл диоксана, растворяли 0,145 г (6,3 ммоль) металлического натрия, затем прибавляли 3,6 мл (0,69 г, 6,3 ммоль) бензольного раствора ЭПХ. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре один день, затем нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником, закрытым трубкой с CaCl_2 и КОН, 10 ч (до нейтральной реакции реакционной среды по лакмусу), после чего на реакционную смесь добавляли воду, отделяли бензольный слой, дважды промывали водой, высушивали безводным сульфатом натрия, отфильтровывали. Из бензольного раствора полимер осаждали гексаном, переосаждали и высушивали при $50^\circ\text{C}/0,6$ кПа над фосфорным ангидридом. Выход 0,92 г (94%).

Взаимодействие 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана с диэтиловым эфиром малоновой кислоты. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Смесь из 5,25 г (32,8 ммоль) диэтилмалоната в 5,7 мл диоксана, 0,39 г (17 ммоль) металлического натрия и 3 г (16,4 ммоль) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана нагревали 35 ч. После высушивания бензольного раствора сульфатом натрия под вакуумом удаляли растворитель, перегоняли непрореагировавшие исходные вещества, повышая температуру до $175^\circ/0,4$ кПа. Затем непереогнанный остаток дважды промывали гексаном, под вакуумом удаляли остаток растворителя, содержимое перегонной колбы нагревали на масляной бане до температуры $180^\circ/0,4$ кПа. Остаток использовали для дальнейших превращений. Выход 4,5 г (92%).

Гидролиз соединения II. Смесь 1 г (0,53 ммоль) полимера II в 5 мл диоксана и 0,9 мл (1,8 ммоль) 2 н раствора гидроксида калия нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником, закрытым трубкой с CaCl_2 и КОН, 11 ч, затем содержимое колбы титровали 0,1 н раствором азотной кислоты. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды. В фильтрате определяли хлорид-ионы меркуриметрическим методом. Найдено, %: Cl 5,4. Выход 0,066 г (70%).

Гидролиз соединения III. Гидролиз соединения III проведен аналогично предыдущему. Смесь 1 г (3,3 ммоль) соединения III и 9,1 мл (15,5 ммоль) 1,7 н раствора гидроксида калия нагревали 12 ч. Избыток основания титровали 0,1 н раствором соляной кислоты потенциометром. Из раствора гидролизат осаждали концентрированной соляной кислотой, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции. Перекристаллизовывали смесью гексана с бензолом и высушивали под вакуумом. $T_{\text{пл}} = 114^\circ\text{C}$. Выход 0,63 г (76%).

Таким образом, исследовано взаимодействие натриевого производного диэтилового эфира малоновой кислоты с ЭПХ и низкомолекулярным модельным хлороксираном ФХЭБ. Установлено, что с полимерным хлороксираном реакция протекает с лактонообразованием,

а с низкомолекулярным модельным хлороксираном образуется этил-2-карбэтокси-3-бензил-3-левулинат. Гидролизом вышеназванных соединений получены соответствующие карбоновые кислоты. В диметилсульфоксидном растворе низкомолекулярной кислоты методом ЯМР установлено наличие четырех таутомерных изомеров.

ՍԼԱՈՆԱԹԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ՓՈԽԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Գտնված է, որ մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի փոխազդեցությունը պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի հետ ընթանում է լակտոնազոպցմամբ, իսկ ցածրամոլեկուլային մոդելային միացության՝ 1-ֆենիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիբութանի հետ փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է էթիլ-2-կարբէթօքսի-3-բենզիլ-3-լևուլինատ: Վերոհիշյալ միացությունների հիդրոլիզի արդյունքում ստացվում են համապատասխան կարբոնաթթուներ:

THE INTERACTION BETWEEN DIETHYLMALONAT AND CHLOROXIRANES

N. A. DURGARYAN and A. A. AVETISSYAN

It has been found that interaction between sodium derivative of diethylmalonate with epoxide of polychloropren take place with lactonformation and interaction with low molecular model compound – 1-phenyl-3-chloro-2,3-epoxibutanē lead to ethyl-2-carbethoxy-3-benzyl-3-levulinate. The hydrolysis of transferred compounds lead to corresponding carbonic acids formation. In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ solution of obtained substituted levulinic acid the chemical equilibrium of four isomeric forms – ketonic, Z-, E- isomers of enolic and lactonic, has been established. For these isomeric forms 59, 7, 3, 31% percentage has been calculated correspondingly according to absorbtion intensities.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры, М., Химия, 1986, с 11.
- [2] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 322.
- [3] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С. // ВМС, сер. А, 1990, т.32, №7, с.1425.
- [4] Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Аракелян Р.А. // ВМС, сер. Б, 1996, т.38, №2, с.340.
- [5] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Терлемезян Ж.Н., Дургарян Н.А. // ВМС, сер. Б, 1997, т.39, №9, с.1535.
- [6] Химические реакции полимеров / под ред. Феттеса Е. М., Мир, 1967, т.1, с.84.
- [7] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е., Дургарян Н.А. // ВМС, сер. Б, 1998, т.40, №1, с.1231.
- [8] Дургарян А.А., Титанян С.А. // Изв АН Арм ССР, 1960, т.13, №4, с.263.
- [9] Препаративная органическая химия / под ред. Вульфсона Н.Е. М., Хим. лит., 1959, с.161.

SYNTHESIS AND STUDIES OF Y-Ba-Cu-O HIGH TEMPERATURE
SUPERCONDUCTOR PREPARED BY SOL-GEL METHOD

S. G. GRIGORYAN, A. L. MANUKYAN, A. G. HAYRAPETYAN,
A. M. ARZUMANYAN, L. H. RASHIDYAN, N. Y. MKRTICHAN,
A. A. MKRTCHYAN, K. A. KURGINYAN,
A. H. TROZYAN AND R. S. VARDANYAN

Armenian Scientific Research Institute of Applied Chemistry "ARIAC", Yerevan

Received 6 V 2002

A new method of preparation of powders of Y-Ba-Cu-O high temperature superconductor by sol-gel processing technique based on new and convenient precursors stable in air, having high compatibility with each other has been developed. Basic scientific and technological issues related to the synthesis of bulk materials, their structure and electrical conductivity are discussed.

Fig. 4, ref. 5.

In literature the methods of preparation of Y-Ba-Cu-O high temperature superconducting (HTSC) materials by sol-gel processing technique both for powders and thin films are described [1]. All these methods are based on using yttrium alkoxides as precursors, which are not ready available reagents, besides the majority of these methods use copper alkoxides, which show low solubility in organic solvents, besides they are very sensitive to hydrolysis in air.

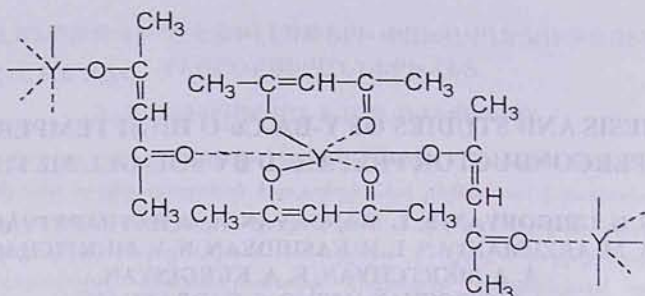
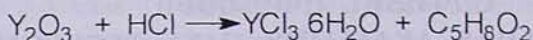
We offer a new method of preparation of Y-Ba-Cu-O ceramic materials by sol-gel processing technique based on new and convenient precursors stable in air, having high compatibility with each other.

Basic scientific and technological issues related to the synthesis of bulk materials, their structure and electrical conductivity are discussed.

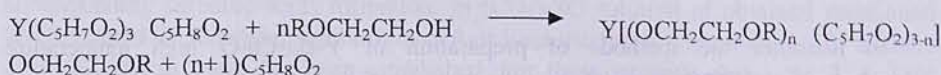
Results and Discussions

1. Yttrium Precursors

We offer to use acetylacetonate complex of yttrium as an active yttrium precursor. It was prepared by the reaction of yttrium trichloride (obtained by dissolving of yttrium oxide in hydrochloric acid) with acetylacetonate in alkaline water solution.



The complex obtained most probably exists in the form of co-ordination polymer. According to IR and elemental analysis data its structure corresponds to that of yttrium chelate. It poorly dissolves in common organic solvents. However at long time heating in bidentate type complex forming solvents, such as 2-alkoxyethanols, it gradually dissolves due to the cleavage of intermolecular coordination bonds and partial substitution of acetylacetonate ligands by 2-alkoxyethanol ones. Color of the complex changes from white to brown. It becomes readily soluble in many organic solvents especially alcohols. According to IR, H^1 NMR spectral as well as elemental analyses data structures of the complexes are as follows:



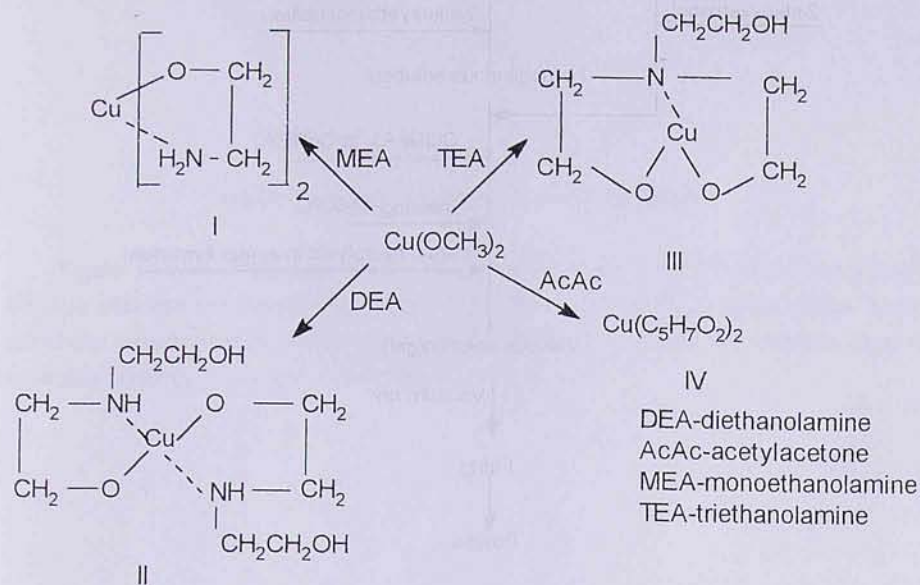
where $R=CH_3$, $n=2$; $R=C_2H_5$, $n=1$

2. Copper Precursors

We have shown that intramolecular copper complex alkoxides with diethanolamine and triethanolamine are active precursors for synthesis of Y-Ba-Cu-O ceramic materials. They show high solubility in 2-alkoxyethanols and compatibility with yttrium complexes described above. It is very important that they also show high stability to hydrolysis especially the diethanolamine based complexes.

Detailed studies of different methods of preparation of these complexes show that just these complexes are formed, when diethanolamine or triethanolamine were used as complex forming agents for enhancing solubility of copper alkoxides [2,3], particularly for copper methoxide- the common used precursor for synthesis of HTSC ceramics by sol-gel method. We have shown that triethanolamine and diethanolamine are not only complex forming agents but also active reagents, reacting with copper methoxide at room temperature, resulting in the formation of the intramolecular type complex alkoxides II and III (Scheme).

The compound III was prepared also by thermal treatment (80°C) of the initial $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ complex compound, prepared according to Duff and Steer method [4]. The compound II was prepared also by the reaction of copper hydroxide with diethanolamine according to the method [4]. The monoethanolamine complex I was obtained by the reaction of $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ with monoethanolamine or by treatment of $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ complex with boiling dry isopropyl alcohol [4]. These complex alkoxides are readily soluble in alkoxyethanol type solvents forming dark blue solutions.



Scheme
Reactions of copper methoxide with ethanolamines

Copper methoxide readily reacts with acetylacetonate resulting in the formation of copper bis(acetylacetonate) IV.

According to IR spectral and elemental analysis data structure of complexes I-III obtained by this scheme and that of compounds obtained through copper oxide/hydroxide are identical. The latter method for preparation of these complexes is simple enough and easily reproducible. Thus for the first time we have offered to use readily available intramolecular copper complexes of ethanolamines as active and stable reagents showing high solubility in organic solvents for synthesis of Y-Ba-Cu-O ceramic materials.

Y-Ba-Cu complexed alkoxides were prepared first by multi-hour heating of yttrium acetyl acetonate in 2-methoxyethanol or 2-ethoxyethanol (Figure 1). In case of 2-methoxyethanol the reaction requires milder conditions to carry out otherwise hydrolysis and precipitation of insoluble solid throughout the reaction may take place. After homogenization a solution of barium alkoxide, prepared by dissolving of metallic barium in corresponding 2-alkoxyethanol, is introduced into the solution prepared by dissolving of yttrium acetyl acetonate in 2-alkoxyethanol. After some hours of heating for

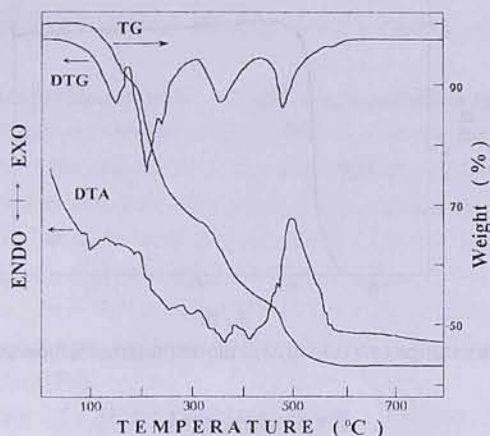


Figure 2. DTA, DTG, TG of Y-Ba-Cu-O gel powder.

Figure 3 shows X-ray diffraction analysis of the Y-Ba-Cu-O powders. According to the data obtained the samples have perovskite structure with P_{mmm} space group. Lattice parameter measurements ($a=3,8051\text{\AA}$, $b=3,8666\text{\AA}$, $c=11,5998\text{\AA}$) indicate that the crystalline structure obtained has orthorhombic symmetry.

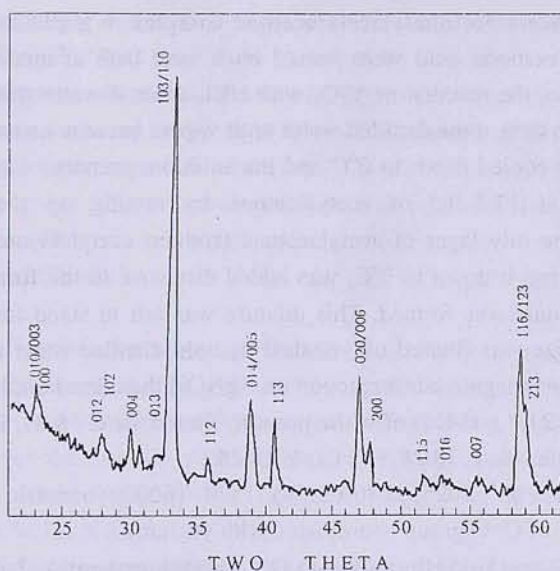


Figure 3. XRD traces of YBCO HTSC powder.

The temperature dependence of electrical resistance $R(T)$ for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bulk ceramics ranging from 77 to 300K was measured by four-probe method. The results are given in Figure 4. Temperature of transition to the superconducting state $T(0)_c$ and temperature interval of this transition ΔT have been determined. These values have been found to be $T(0)_c=84\text{K}$ and $\Delta T=4\text{K}$ for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bulk ceramics.

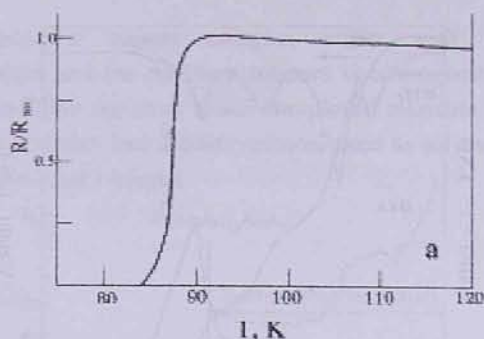


Figure 4. Electric resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ plotted against temperature for powder

Experimental

Reagent grade Y_2O_3 , acetylacetone, other reagents were used in syntheses. Copper methoxide has been obtained according to method [5].

IR spectra measurements were made with "Specord IR-75" spectrometer in Nujol. ^1H NMR spectral measurements were carried out with "Varian-300" spectrometer, using d -DMSO as solvent and HMDS as a standard. XRD analyses of crystalline samples were made with "Dron-2($\lambda\text{CuK}_{\alpha}$)" spectrometer.

Yttrium tris(acetylacetonate)acetylacetone complex. 6 g (0.0265 mol) of Y_2O_3 and 50 ml of hydrochloric acid were heated on a sand bath at mixing until YCl_3 is formed as a result of the reaction of Y_2O_3 with HCl. After it water was evaporated, on adding from time to time some distilled water until vapors become neutral. The resultant 40 ml solution was cooled down to 0°C and the solution, prepared from 15 g Na_2CO_3 (10% solution) and 17.5 ml of acetylacetone by mixing up the mixture until disappearance of the oily layer of acetylacetone (sodium acetylacetonate is formed at this) and after cooling it down to 0°C , was added dropwise to the former one. 10 min later a solid precipitate was formed. This mixture was left to stand for 1 hour at 0°C , after it the precipitate was filtered off, washed by cold distilled water until wastewater was free from Cl ions (negative test reaction on AgNO_3) then dried until constant weight was reached. Yield 21.7 g (84%) of white powder. Found %: C 18.03, H 6.09, Y 18.03. $\text{YC}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_8$. Calculated %: C 18.28, H 6.01, Y 18.28.

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 1025, 1280 (C-O-), 1520, 1600 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with yttrium).

Yttrium bis(2-methoxyethanolato-O,O') (acetylacetonate) 2-methoxyethanol complex was prepared by dissolving 0.95 g (0.0019 mol) of $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ in 10 ml of 2-methoxyethanol by refluxing at 115°C for 8 h. After cooling the mixture was filtered off from small amount of sediment. The solvent was distilled off in vacuum 40 Torr at 70 - 80°C and dried for 2 h at 50°C and 20 Torr. Yield 0.65 g (81%). Found %: Y 21.80, C 40.11, H 7.37. $\text{YC}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_8$. Calculated %: Y 21.46, C 40.59, H 7.05.

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 1020, 1270 (C-O-H), 1080, 1130 (C-O-C), 1520, 1580 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium), 3300-3500 (OH).

^1H NMR (δ , ppm): 1.7 (6H, s, CH_3CO), 3.2-3.5 (7H, m, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 5.2(H, s, $=\text{CH-}$).

Yttrium bis(acetylacetonate) (2-ethoxyethanolato-O,O') **2-ethoxyethanol complex** was prepared by dissolving 1.0 g (0.0021 mol) of $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ in 10 ml of 2-ethoxyethanol by refluxing at 130°C for 8 h. After cooling the mixture was filtered off from small amount of sediment. The solvent was distilled off in vacuum 40 Torr at $70\text{-}80^\circ\text{C}$ and dried for 2 h at 50° and 20 Torr. Yield 1.0 g (96%). Found %: Y 19.85, C 46.17, H 7.12. $\text{YC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_8$. Calculated %: Y 19.06, C 46.36, H 7.13.

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 1015, 1260 (C-O-H), 1080, 1120 (C-O-C), 1520, 1590 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium), 3350-3550 (OH).

^1H NMR (δ , ppm): 1.1 (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) 1.8 (6H, s, CH_3CO), 3.3-3.45 (6H, m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 5.2(H, s, $=\text{CH-}$).

Copper monoethanolamine complex (I). 0.35 g (0.0028 mol) of copper methoxide was added to the solution of 0.4 g (0.006 mol) of monoethanolamine in 10 ml of dry benzene. The mixture was heated slowly up to $70\text{-}80^\circ\text{C}$ for two hours after it benzene was removed by distillation. The residue – violet crystals – were washed up by ethyl alcohol and dried. The crystals were refluxed in 5-7 ml of dry isopropyl alcohol for 20-30 min. The resultant brown crystals were washed at first by isobutyl alcohol and after it by dry ethyl alcohol and collected on a glass filter. Yield 0.2 g (38%). Found %: Cu 34.15, N 15.40. $\text{CuC}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated %: Cu 34.59, N 15.25.

Copper diethanolamine complex (II). 0.25 g (0.0019 mol) of copper methoxide was added to the solution of 0.4 g (0.0038 mol) of diethanolamine in 15 ml of dry benzene. The mixture was heated slowly up to $70\text{-}80^\circ\text{C}$ for two hours until original blue colour changed to green, after it benzene was removed by distillation. The crystals were collected on a glass filter, were washed up by minimal amount of ethyl alcohol. Yield 0.4 g (78%). Found %: Cu 23.65, N 10.18. $\text{CuC}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Calculated %: Cu 23.38, N 10.31.

Copper triethanolamine complex (III). 0.3 g (0.0024 mol) of copper methoxide was added to the solution of 0.36 g (0.0024 mol) of triethanolamine in 15 ml of dry benzene. After one hour formation of blue crystals was observed. After standing for 24 h at room temperature the crystals were collected on a glass filter and dried in vacuum 40 Torr at 40°C . Yield 0.38 g (76%). Found %: Cu 29.90, N 6.98. $\text{CuC}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Calculated %: Cu 30.15, N 6.65.

Copper bis(acetylacetonate) (IV). 0.3 g (0.0024 mol) of copper methoxide was added to the solution of 0.24 g (0.0024 mol) of acetylacetone in 15 ml of dry benzene. After one hour of standing formation of crystals of copper bis(acetylacetonate) was observed. Yield 0.28 g (93%).

Found %: Cu 24.45 $\text{CuC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Calculated %: Cu 24.28.

Copper complexes I, II, III have been directly synthesized according to the method described in [4].

Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Complexed Alkoxide. 0.75 g (0.0015 mol) of yttrium acetyl acetate was refluxed in 6ml of dry 2-methoxyethanol or 2-

ethoxyethanol for 8 h. After homogenization a solution of barium alkoxide, prepared by dissolving of 0.4224 g (0.0031 g-atom) of metallic barium in 2 ml of corresponding 2-alkoxyethanol, was introduced into the solution prepared by dissolving of yttrium acetyl acetonate in 2-alkoxyethanol. After 1h of heating for homogenization purposes a copper complex either with 0.97 g (0.0046 mol) of triethanolamine or 1.26 g (0.0046 mol) of diethanolamine was added and the resultant mixture was heated at 40-60°C for 2 h until it became homogeneous. These solutions were used for preparation of bulk ceramic materials, which were obtained by evaporation of solvent at 100°C in vacuum 20 Torr and drying until reaching the constant weight.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the International Science and Technology Center under grant N^o022-96.

ԲԱՐՉՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԳԻՉ Y-Ba-Cu-O ՄԻՆԹԵԶԸ ԶՕԼ-ԳԵԼ ՄԵԹՈՂՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ,
Լ. Հ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ, Ն. Ե. ՄԿՐՏԻՉԱՆ, Ա. Ա. ՄԿՐՏՉԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ,
Ա. Հ. ՏՐՈՅԱՆ և Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Մշակված է Y-Ba-Cu-O բարձր ջերմաստիճանային գերհաղորդիչի փոշիների ստացումը նոր և հարմար պրեկուրսորների հիման վրա, որոնք կայուն են օդում և ունեն բարձր համատեղելիություն: Ուսումնասիրված են փոշիների ստացման տեխնոլոգիան, նրանց կառուցվածքը և էլեկտրահաղորդականությունը:

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Y-BA-CU-O ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. Л. МАНУКЯН, А. Г. АЙРАПЕТЯН, А. М. АРЗУМАНЯН,
Л. Г. РАШИДЯН, Н. Е. МКРТЫЧАН, А. А. МКРТЧЯН, К. А. КУРГИНЯН,
А. А. ТРОЗЯН и Р. С. ВАРДАНЫ

Разработан новый метод получения порошков высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O на основе новых и удобных прекурсоров, стабильных на воздухе и имеющих высокую совместимость. Исследованы технология получения порошков, их структура и электрическая проводимость.

REFERENCES

- [1] Hirano Sh., Hayashi T., Miura M., Miura H., Tomonaga H. // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, v. 62, p. 888.
- [2] Monde T., Kozuka H., Sakka S. // Chemistry Letters, 1988, p. 287.
- [3] European Patent N^o 0 292 967 A2.
- [4] Artemenko M. // Ukrainski Khim. Zh., 1967, v. 19, p. 571.
- [5] Singh J.V., Baranwal B.P., Mehrotra R.C. // Z. anorg. allg. Chem., 1981, v. 477, p. 235.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 531.1+547.554+661.185+661.312

ВЛИЯНИЕ H_2SO_4 НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ КАТИОННЫХ МИЦЕЛЛ

Ранее нами были изучены кинетика и механизм окисления маслорастворимого дифениламина (ДФА) водорастворимым персульфатом калия (Р) в гомогенных водно-органических средах с одинаковой диэлектрической проницаемостью — $\epsilon = 49$ (в 50% этанольных, 33% диоксановых и 45% ацетоновых водных растворах). Показано, что реакция радикальная, цепная и протекает трехстадийным механизмом [1]. На первой стадии ДФА окисляется анионом $S_2O_8^{2-}$ в тетрафенилгидразин (ТФГ). На второй стадии ТФГ под каталитическим действием H^+ -ионов подвергается бензидиновой перегруппировке в дифенилбензидин (ДФБ). На третьей стадии ДФБ окисляется вторым анионом $S_2O_8^{2-}$ в темно-фиолетовый дифенилбензидинвиолет (В).

Изучено влияние H_2SO_4 [2] и HCl [3] соответственно в водно-диоксановых и водно-этанольных растворах на реакцию $ДФА + Р$ в среде мицелл анионного ПАВ — $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30). Показано, что при $[E-30] = const = 6,65 \cdot 10^{-2} M$ введение $[HCl] \leq 0,225 M$ уменьшает скорость реакции, а при $[HCl] \geq 0,625 M$ кинетические кривые становятся S-образными и при $t \geq 160$ мин их ход резко возрастает. Значения оптических плотностей реакционных смесей при $t = 300$ мин в присутствии добавок ($[E-30] = 4,75 \cdot 10^{-2} M$ и $[HCl] = 1,6 M$) и в их отсутствие совпадает, т.е. в этих условиях замедляющее I стадию действие анионных мицелл полностью компенсируется ускоряющим II стадию действием кислоты. Поскольку добавки кислот не влияют непосредственно на скорость реакции $ДФА + Р$ [1], то ее увеличение в присутствии кислоты в мицеллярной системе объяснено моно- и дипротонированием ТФГ, аналогично протонированию 1,2-дифенилгидразина под влиянием HCl [4]. В результате этого ТФГ приобретает

положительный заряд и выходит из неполярного ядра в зону мицеллярной системы, доступную анионам $S_2O_8^{2-}$ [3].

С точки зрения мицеллярного катализа особый интерес представляет изучение влияния добавок кислот на реакцию ДФА + Р в среде катионного ПАВ, когда скорость ее II стадии лимитируется дефицитом H^+ в зоне реакции. Кинетические кривые реакции, протекающей в системах, содержащих $[КПАВ] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ М и различные концентрации H_2SO_4 ($0,025 \div 0,45$) М, выраженные в координатах оптическая плотность - время ($D \div t$), значительно раньше и при меньших концентрациях H_2SO_4 становятся S-образными (рис.).

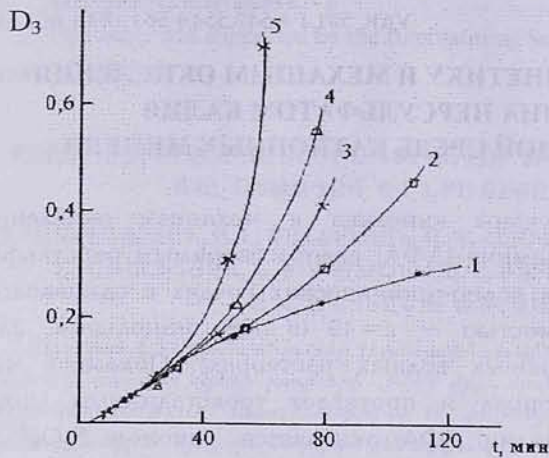


Рис. Кинетические кривые накопления продукта реакции ДФА + Р в водно-этанольных средах катионных мицелл в присутствии различных концентраций H_2SO_4 М: 1 — 0; 2 — 0,025; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,45 ($[ДФА]_0 = [Р]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[КПАВ] = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 298$ К).

Полученные данные, как и в случае анионных мицелл, можно объяснить протонированием ТФГ, его выходом из неполярного ядра и возможностью протекания бензидиновой перегруппировки, т.е. ускорения II стадии реакции [3]. Образовавшийся ДФБ, по-видимому, локализуется не только в ядре, но и на периферийной части, а именно, в слое Штерна катионных мицелл [5], где локализуется также $S_2O_8^{2-}$. В результате происходит мицеллярно-каталитическое окисление ДФБ. Этим объясняется резкое увеличение оптической плотности реакционных смесей (рис.). Процесс завершается образованием черного осадка, очевидно, полидифениламина, образующегося также в отсутствие добавок (в безмицеллярных растворах) при длительном стоянии реакционных смесей, либо при 10-кратном избытке Р по сравнению с ДФА и дающего сигнал ЭПР [1,6], аналогичный описанному в литературе для продукта глубокого окисления ДФА.

Интересно отметить, что приведенный в этой и предыдущих наших работах [1,6] механизм окисления ДФА персульфатом полностью совпадает с механизмом электрохимического синтеза полидифениламина в неводных средах [7].

**Հ₂SO₄-ի ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԳԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ
ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԲԱ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
ՄԻՅԵԼՆԵՐԻ ԶՐԱԷԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ**

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է H₂SO₄-ի ազդեցությունը դոդեցիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդի միցելների ջրաէթանոլային միջավայրում ընթացող դիֆենիլամինի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: Ցույց է տրվել, որ ուսկցիայի գունավոր վերջնանյութի կուտակման կինետիկական կորերը ավելի փոքր ժամանակամիջոցներում և թթվի ավելի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում են դառնում S-ձև, քան դա տեղի է ունենում անիոնային ՄԱՆ-ի ներկայությամբ:

**THE INFLUENCE OF H₂SO₄ ADDITIONS ON KINETICS AND MECHANISM
OF DIPHENYLAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PERSULFATE IN
PRESENCE OF CATIONIC MICELLES IN AQUEOUS-ETHANOL MIXTURES**

M. G. GEVORGYAN

The influence of H₂SO₄ additions on kinetics and mechanism of diphenylamine oxidation by potassium persulfate in aqueous-ethanol mixtures in presence of dodecylthreemethylammonium chloride micelles has been studied. It is established that the kinetic curves of the colored product formation become of sigmoid form earlier and at lower concentrations of H₂SO₄ than when anionic surfactants are being used.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Геворкян М.Г. Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия. Автореф. дисс. канд. хим наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 15с.
- [2] Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М. // Уч. записки ЕГУ, 2001, №1, с.65.
- [3] Геворкян М.Г. // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №4, с.5.
- [4] Bunton C.A., Rubin R.J. // Tetrahedron Lett., 1975, №1, p.54; ibid p.59.
- [5] Потешнова М.В., Задьмова Н.М. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 2002, т.43, №3, с.185.
- [6] Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А. // Арм. хим. ж., 1970, т.23, №11, с.978.
- [7] Athawale A.A., Deore B.A., Chabukswar V.V. // Materials Chemistry and Physics, 1999, v.58, p.94.

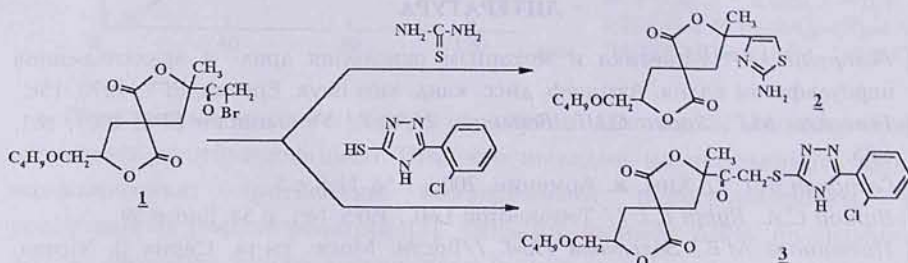
Երևանский государственный университет

М. Г. ГЕВОРКЯН

Поступило 15 I 2004

НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ,
СОДЕРЖАЩИЕ СПИРОДИБУТАНОЛИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Известно, что бутанолиды, содержащие гетероциклические фрагменты в различных положениях бутанолидного цикла, обладают широким спектром биологического действия [1-3]. В продолжение исследований в этой области показано, что взаимодействие полученного ранее [4] бромацетилдибутанолида **1** с тиомочевинной и 3-*o*-хлорфенил-5-меркапто-1,2,4-триазолом приводит к соответствующим гетероциклическим соединениям нового строения — 3-метил-3-(2-аминотиазолил-4)-8-бутоксиметил- и 3-метил-3-(5'-*o*-хлорфенил-1',2',4'-триазалил-3')-8-бутоксиметилтиоацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионам (**2**, **3**).



2. Выход 72%, т.пл. 189-190°C. Найдено, %: С 54,40; Н 6,05; N 8,00; S 8,81. $C_{16}H_{22}N_2O_5S$. Вычислено, %: С 54,23; Н 6,21; N 7,91; S 9,04. R_f 0,49 (этанол : бензол — 1:5).

ИК спектр (в суспензии вазелина), ν , cm^{-1} : 1760, 1770 (C=O лактон); 1120, 1190, 1230 (C-O-C); 1610 (C=C ар); 1580 (C=N); 3050 (=CH); 3200-3400 (NH₂).

ЯМР 1H спектр, $CDCl_3$, δ , м.д.: 0,93 т (3H, CH₃); 1,38 ск (2H, CH₂); 1,53 м (2H, CH₂); 1,65 с (3H, CH₃); 2,38 д и 2,56 д (2H, CH₂); 2,42 д и 3,21 д (2H, CH₂); 3,48 т (2H, CH₂); 3,59-3,62 м (2H, CH₂); 4,75 м (1H, CH); 6,55 с (1H, SCH); 11,36 с (2H, NH₂).

3. Выход 70%, т.пл. 148-150°C. Найдено, %: С 54,15; Н 5,05; N 8,40; Cl 7,20; S 6,50. $C_{23}H_{26}N_3O_6ClS$. Вычислено, %: С 54,38; Н 5,12; N 8,28; Cl 7,00; S 6,31. R_f 0,55 (этанол : бензол — 1:5).

ИК спектр (в суспензии вазелинового масла), ν , см^{-1} : 1760, 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лактон); 1720 ($\text{C}=\text{O}$ кетон); 1120, 1190, 1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1610 ($\text{C}=\text{C}$ ар); 1580 ($\text{C}=\text{N}$); 3050 ($=\text{CH}$); 3200-3400 (NH).

ЯМР ^1H спектр, CDCl_3 , δ , м.д.: 0.98 т (3H, CH_3); 1.40 д и 1.58 д (4H, 2CH_2 вне цикла); 1.63 с (1H, CH); 1.65 с (3H, CH_3); 2.53 д и 3.24 д (4H, 2CH_2); 2.97 д (2H, OCH_2); 3.60 д (2H, CH_2); 4.25 дкв (1H, CH); 4.75 д (2H, SCH_2); 14.03 с (H, NH).

ՍՊԻՐՈԳԻԲՈՒՏԱՆՈԼԻԳԱՅԻՆ ՖԵՐՈԳԱՆԵՏ ՊԱՐՈՆԱԿՈՂ ՆՈՐ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԵԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Տ.Վ.ՂՈՉԻԿՅԱՆ, Մ.Ա.ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Վ.Ս.ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա.Ա.ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

3-Մեթիլ-3-բրոմացետիլ-8-բուտօքսիմեթիլ-2,7-դիօքսասպիրո[4,4]նոնան-1,6-դիոնի փոխադրեցությունը թիոմիզանյութի և 3-օ-քլորֆենիլ-5-մեթիլապտո-1,2,4-տրիազոլի հետ ստացված են սպիրոդիբուտանոլիդային ֆրագմենտ պարունակող նոր հետերոցիկլիկ համակարգեր՝ 3-մեթիլ-3-(2'-ամինոթիազոլիլ-4')- և 3-մեթիլ-3-(5'-օ-քլորֆենիլ-1',2',4'-տրիազոլիլ-3')-8-բուտօքսիմեթիլ-2,7-դիօքսասպիրո[4,4]նոնան-1,6-դիոններ:

HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING SPIRODIBUTANOLID FRAGMENT

T. V. KOCHIKYAN, M. A. SAMVELYAN,
V. S. HAROUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN

New systems containing spirodibutanolid – 3-methyl-3-(2'-aminothiazolil-4')- and 3-methyl-3-(5'-o-chlorophenyl-1',2',4'-triazolyl-3')-8-butoximethyl-2,7-dioxaspiro[4,4]nonan-1,6-dions have been obtained by means of interaction 3-methyl-3-bromacetyl-8-butoximethyl-2,7-dioxaspiro[4,4]nonan-1,6-dione with thiourea and 3-o-chlorophenyl-5-mercapto-1,2,4-triazol.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Залинян М.Г., Арутюнян В.С., Дангян М.Т., Пидэмский Е.Л., Дровосекова Л.П., Березовский Б.С. А.с. СССР, 565037(1976) // Б.И. 1977, №26.
- [2] Залинян М.Г., Арутюнян В.С., Дангян М.Т., Пидэмский Е.Л., Ковина Т.И., Березовский Б.С. А.с. СССР, 608802(1977) // Б.И. 1978, №20.
- [3] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Залинян М.Г. // Арм.хим.ж., 1982, т. 35, №6, с. 386.
- [4] Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В. С., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып 9, с. 1402.

Ереванский государственный университет

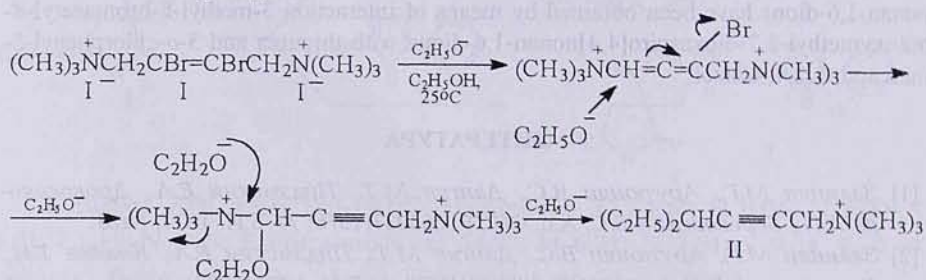
Т. В. КОЧИКЯН
М. А. САМВЕЛЯН
В. С. АРУТЮНЯН
А. А. АВЕТИСЯН

Поступило 7 I 2004

ОБРАЗОВАНИЕ 1-ТРИМЕТИЛАММОНИЙ-4,4-ДИЭТОКСИ-2-
БУТИНИОДИДА ПРИ СПИРТО-ЩЕЛОЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ 1,4-
БИСТРИМЕТИЛАММОНИЙ-2,3-ДИБРОМ-2-БУТЕНДИИОДИДА

Щелочное расщепление 1,4-бисаммониевых солей, содержащих 2,3-алкениленовую общую группу, приводит в основном к 1,4-отщеплению, направление которого зависит от строения общей непредельной группы и характера алкильных групп, находящихся у аммонийных азотов [1-4]. При наличии у аммонийных азотов групп с протоноподвижными группами может протекать и перегруппировка Стивенса [5,6].

При взаимодействии 1,4-бистриметиламмоний-2,3-дибром-2-бутендиоида I с трехкратным молярным количеством спиртовой щелочи выделена аммониевая соль II с двумя этокси группами у концевого углеродного атома, образование которой мы представляем через алленовый интермедиат.



К раствору 1,6 г (0,0027 моля) соли I при комнатной температуре добавлялось трехкратное мольное количество 25% спиртового раствора едкого кали. Через сутки фильтрацией отделялась осевшая смесь бромистого и йодистого калия. Растворитель отгонялся в умеренном вакууме (40-50 мм рт.ст.). Осевшая соль несколько раз промывалась абс. эфиром и сушилась. Выделено 0,56 г (63,6 %) 1-триметиламмоний-4,4-диэтокси-2-бутиниодида II с т. пл. 140-141 °С. Найдено, %: Г 38,3. $C_{11}H_{22}NO_2I$. Вычислено, %: Г 38,8. М(найденно), М 327. R_f 0,45 (пластинки "Silufol UV-254" в системе растворителей *n*-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель — пары йода). ЯМР 1H спектр (спектрометр "Varian-Mercury 300" с рабочей частотой 300 МГц.

внутренний стандарт ТМС), δ , м.д., J (Γ q): 1,20 т (6H, NCH_2CH_3 , J 7,2); 3,33 с (9H, NCH_3); 3,56 м и 3,66 м (4H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$); 4,68 д (2H, CH_2 , J 1,5); 5,36 т (1H, CH, J 1,5).

**1-ՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-4,4-ԴԻԵԹՕԲՍԻ-2-ԲՈՒՏԻՆ ՅՈԴԻԴԻ ԱՈՒՋԱՅՈՒՄԸ
1,4-ԲԻՍԽՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2,3-ԴԻԲՐՈՄ-2-ԲՈՒՏԵՆ ԴԻՅՈԴԻԴԻ
ՍՊԻՐՏԱ-ՀԻՄԱՅԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

S. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1,4-բիստրիմեթիլամոնիում-2,3-դիբրոմ-2-բուտենի փոխազդեցությունը սպիրտային հիմքի հետ բերում է ոչ թե սպասվելիք 1,4-պոկման արգասիքների, այլ ալենային միջանկյալի վրայով 1-տրիմեթիլամոնիում-4,4-դիէթօքի-2-բուտին յոդիդի առաջացմանը:

**THE FORMATION OF 1-TRIMETHYLAMMONIUM-4,4-DIBUTOXY-2-BUTIN
DIODIDE BY ALKOHOL-BASIC CLEAVAGE OF 1,4-
BISTRIMETHYLAMMONIUM-2,3-DIBROMO-2-BUTEN IODIDE**

T. A. SAHAKYAN, A. Kh. GYULNAZARYAN and S. T. KOCHARYAN

It has been shown that the alcohol-basic cleavage of 1,4-bistrimethylammonium-2,3-dibromo-2-buten diiodide give *via* the allenic intermidate the 1-trimethylammonium-4,4-dietoxy-2-buten iodide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б. // ДАН СССР, 1960, т.133, №6, с. 1334.
- [2] Бабаян А.Т., Мартиросян Г.Т., Гюльназарян А.Х., Аракелян Э.М., Григорян Д.В., Давтян Н.М. // Арм.хим.ж., 1972, т. 25, №2, с. 123.
- [3] Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1979, т. 32, №9, с. 712.
- [4] Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1980, т. 33, №9, с. 722.
- [5] Бабаян А.Т., Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Чуркина Н.П. // ДАН АрмССР, 1985, т. 81, №3, с. 131.
- [6] Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Чуркина Н.П., Бабаян А.Т. // ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 20, с. 2104.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

**Т. А. СААКЯН
А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН
С. Т. КОЧАРЯН**

Поступило 15 I 2004

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 закрепления 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, использо-

ванные 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 диске.

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".

Նորեյաններ

Մանգեկյան Մ.Գ. 3

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Աղաջանյան Ն. Ն. Դեյտերիդների սինթեզը արագացված էլեկտրոնների փնջի ազդեցության տակ 5

Անօրգանական քիմիա

Կոստանյան Կ.Ա., Կնյազյան Ն.Բ., Մուրադյան Ս.Գ., Գասպարյան Լ.Ա. Բորատային ֆտոր պարունակող ապակիների ուսումնասիրությունը որպես հիմք կարծր էլեկտրոլիտների համար 14

Եղիազարյան Ջ.Պ., Գյունաշյան Ա.Պ., Կարախանյան Ս.Ս. Կալցիում-սիլիկատային լյումինաֆորի ստացումը 24

Խանամիրյան Ա.Ա., Ավետիսյան Վ.Հ., Ապրեսյան Լ.Պ., Հաղիմսյան Հ.Ռ., Չիլինգարյան Լ.Ա. Մեխանիկական ակտիվացման ազդեցությունը բնական նեֆելինային սիենիտների կառուցվածքազգայուն հատկությունների վրա 29

Հովհաննիսյան Ռ.Մ. Հողակալիական ալյումաբորատներ, ապակիներ և նոր դասի ապակեբյուրեղային նյութեր՝ ռաֆաելիտներ նրանց հիման վրա ... 37

Կրավցևի Գ.Ա., Համբարձումյան Ա.Գ., Կոստիկով Վ.Ի., Ռադիոնովա Վ.Վ. Ապակեսիլիցիդային ծածկույթների գործելակերպը տարբեր զազային միջավայրերում բարձր ջերմաստիճանների տակ 50

Հայրապետյան Ս.Ս. Քաջախաթիթիվ հեղուկ ապակի էեգոքսիման միջոցով ստացված պոլիսիլիկաթթվի լուծույթների կայունությունը 56

Անալիտիկ քիմիա

Առսամյան Ժ.Մ., Կարապետյան Ն.Գ. Կադմիումի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը մալաքիտային կանաչով մսի, կաթի և կաթնամթերքների մեջ 61

Վարդանյան Ս.Վ., Հովակիմյան Ս.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. 3-Դիմեթիլամինա-4(2,5-դիմեթիլֆենիլ)-բուտանոն-2-օքսիմը որպես ֆոտոմետրիկ ռեագենտ համաձուլվածքներում և հանքերում պղնձի (II) որոշման համար 66

Օրգանական քիմիա

Կոնկովա Ս.Գ., Արուսյան Գ.Մ., Խաչատրյան Ա.Խ., Բաղասյան Ա.Է., Քինոյան Ֆ.Ս., Սարգսյան Մ.Ս. Անտրանիլաթթվի խմինների սինթեզ և ացիլացում 71

Հովսեփյան Վ.Ս. Տրես-բուտիլկարբոնիլմեթիլ և 3-ֆենիլ-2-պրոպիլիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը: 1,5-Հիդրիդային տեղաշարժը 3,2-վերախմբավորման արգասիքներում 78

Սաղյան Ա.Ս., Գեղյանյան Ա.Վ., Գրիգորյան Հ.Ա., Մարտիրոսյան Ն.Ռ., Դադայան Ս.Ա., Տարաբով Վ.Ի., Բեռլոն Յու.Ն., Դուչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. (R)-S-5-(2'-Մեթօքսիֆենիլ)-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեինի և (R)-S-5-(2'-քլորֆենիլ)-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ-ցիստեինի ախմետրիկ սինթեզը 85

✓ Մադյան Ա.Ս., Համբարձումյան Հ.Հ., Պետրոսյան Ա.Ա., Գեղյանյան Ա.Վ., Մանասյան Լ.Լ., Ավետիսյան Ա.Ա., Մալեկ Վ.Ի., Բելովոն Յու.Ն. (S)- β -տեղակալված α -ամինաթթուների ախմետրիկ սինթեզը (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3,4-դիբրոբենզիլ)պիրոլիդիլ-2-կարբոքսամիդ քիրալային ռեագենտի կիրառմամբ.....	93
✓ Վարդանյան Ռ.Ս., Շեյրանյան Մ.Ա., Աղամյան Է.Ա., Գևորգյան Վ.Հ. 4-Ամինապիպերիդինային ֆրագմենտ պարունակող նոր պոտենցիալ β -ադրենապալարիչների սինթեզը.....	104
✓ Վարդանյան Ռ.Ս., Աղամյան Է.Ա., Շեյրանյան Մ.Ա. Ամինաթթվային ֆրագմենտ պարունակող նոր պոտենցիալ β -ադրենապալարիչների սինթեզը.....	110
✓ Գրիգորյան Լ.Ա., Կալոբրիկյան Մ.Հ. Նոր 4,6-երկտեղակալված-5-ամինապիրիմիդինների սինթեզ.....	114
Թովուզյան Վ.Օ., Հովհաննիսյան Ա.Ա., Սկրտչյան Մ.Վ., Խաչվանքյան Գ.Յու., Հովսեփյան Մ.Ս., Փանոսյան Հ.Ա. Հլեկտրոնակցեպտոր տեղակալիչներ պարունակող անիլինների ացիլացումը 2,4-տեղակալված 5(4H)-օքսազոլոններով.....	119
✓ Դովլաթյան Վ.Վ., Համբարձումյան Է.Ն., Էլիազյան Կ.Ա. Որոշ հերբիցիդների սկզբնական մետաբոլիտների սինթեզման հարցի շուրջ.....	128
✓ Դուրգարյան Ն.Ա., Ավետիսյան Ա.Ա. Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի փոխազդեցությունը քլորօքսիրանների հետ.....	135
✓ Գրիգորյան Մ.Գ., Մանուկյան Ա.Լ., Հայրապետյան Ա.Գ., Արզումանյան Ա.Ս., Ռաշիդյան Լ.Հ., Սկրտչյան Ն.Ե., Սկրտչյան Ա.Ա., Կուրդիյան Կ.Ա., Տրոզյան Ա.Հ., Վարդանյան Ռ.Ս. Բարձր ջերմաստիճանային դերհաղորդիչ Y-Ba-Cu-O սինթեզը զուգել մեթոդով և նրա ուսումնասիրումը.....	141

Նամակներ խմբագրությանը

✓ Գևորգյան Մ.Գ. H_2SO_4 -ի ազդեցությամբ կալիումի պերսուլֆատով դիֆենիլամինի օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա կատիոնային միջոցների ջրաէթանոլային միջավայրում.....	149
✓ Ղաչիկյան Տ.Վ., Սամվելյան Մ.Ա., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Սպիրոդիբուտանոլիդային ֆրագմենտ պարունակող նոր հետերոցիկլիկ միացություններ.....	152
✓ Սահակյան Տ.Ա., Գյուլնազարյան Ա.Խ., Քոչարյան Ս.Տ. 1-Տրիմեթիլամոնիում-4,4-դիէթօքսի-2-բուտին յոդիդի առաջացումը 1,4-բիստրիմեթիլամոնիում-2,3-դիբրոմ-2-բուտեն դիյոդիդի սպիրոտա-հիմնային ճեղքման ժամանակ.....	154

Կանոններ հեղինակների համար	156
----------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

<i>Манвелян М.Г.</i>	3
----------------------------	---

Общая и физическая химия

<i>Агаджанян Н.Н.</i> Синтез дейтеридов под воздействием пучка ускоренных электронов	5
--	---

Неорганическая химия

<i>Костанян К.А., Князян Н.Б., Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А.</i> Боратные фторсодержащие стекла как основы для твердых электролитов	14
<i>Егиазарян Д.П., Гонашян А.П., Караханян С.С.</i> Получение кальций-силикатного люминофора	24
<i>Ханамирова А.А., Аветисян В.Г., Апресян Л.П., Адимосян А.Р., Чилингарян Л.А.</i> Влияние механической активации на структурно-чувствительные свойства природных нефелиновых сиенитов	29
<i>Оганесян Р.М.</i> Щелочно-земельные алюмобораты, стекла и новый класс стеклокристаллических материалов — “рафаэлитов” на их основе	37
<i>Кравецкий Г.А., Амбарцумян А.Г., Костиков В.И., Родионова В.В.</i> Поведение стеклосилицидных покрытий при высоких температурах в различных газовых средах	50
<i>Айрапетян С.С.</i> Устойчивость растворов поликремневой кислоты, полученных нейтрализацией жидкого стекла уксусной кислотой	56

Аналитическая химия

<i>Арстамян Ж.М., Карапетян Н.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение кадмия малахитовым зеленым в мясе, молоке и молочных продуктах	61
<i>Вартамян С.В., Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Кочарян С.Т.</i> Оксим 3-диметиламино-4-(2,5-диметилфенил)-бутанона-2 как фотометрический реагент для определения меди (II) в сплавах и рудах	66

Органическая химия

<i>Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Киноян Ф.С., Саргсян М.С.</i> Синтез и ацилирование иминов антраниловой кислоты	71
<i>Овсепян В.С.</i> Стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, содержащих трет-бутилкарбонилметильную и 3-фенил-2-пропильную группы. 1,5-Гидридный сдвиг в продуктах 3,2-перегруппировки	78

Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Григорян А.А., Мартirosян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. Асимметрический синтез (R)-S-5-(2'-метоксифенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина и (R)-S-5-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина.....	85
Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Петросян А.А., Геолчанян А.В., Манасян Л.Л., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н. Асимметрический синтез (S)-β-замещенных α-аминокислот с использованием нового хирального реагента (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамида.....	93
Вартанян Р.С., Шейранян М.А., Адамян Э.А., Геворкян В.Г. Синтез новых потенциальных β-адреноблокаторов, содержащих 4-аминопиперидиновый фрагмент.....	104
Вартанян Р.С., Адамян Э.А., Шейранян М.А. Синтез новых потенциальных β-адреноблокаторов, содержащих аминокислотный фрагмент.....	110
Григорян Л.А., Калдрикян М.А. Синтез новых 4,6-дизамещенных 5-аминопиримидинов.....	114
Топузян В.О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Хачванкян Г.Ю., Овсепян М.С., Паносян Г.А. Ацилирование ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители, ненасыщенными 5(4Н)-оксазолонами.....	119
Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Элиазян К.А. К вопросу синтеза начальных метаболитов некоторых гербицидов.....	128
Дургарян Н.А., Аветисян А.А. Взаимодействие диэтилового эфира малоновой кислоты с хлороксиранами.....	135
Григорян С.Г., Манукян А.Л., Айрапетян А.Г., Арзуманян А.М., Рашидян Л.Г., Мкртычан Н.Е., Мкртчян А.А., Кургиян К.А., Трозян А.А., Вартанян Р.С. Синтез и исследование Y-Ba-Cu-O высокотемпературного сверхпроводника, полученного золь-гель методом.....	141

Письма в редакцию

Геворкян М.Г. Влияние H ₂ SO ₄ на кинетику и механизм окисления дифениламина персульфатом калия в водно-этанольной среде катионных мицелл.....	149
Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. Новые гетероциклические соединения, содержащие спиродинбутанол-лидный фрагмент.....	152
Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т. ание 1-триметиламмоний-4,4-диэтокси-2-бутиниоди спирто-щелочном расщеплении 1,4-бистрим-ний-2,3-дибром-2-бутендииниодида.....	154

Правила для авторов.....	156
--------------------------	-----

CONTENTS

Anniversaries

<i>Manvelyan M.G.</i>	3
-----------------------------	---

General and Physical Chemistry

<i>Aghajanyan N.N.</i> Synthesis of deuterides under effect of accelerated electron beam	5
--	---

Inorganic Chemistry

<i>Kostanyan K.A., Knyazyan N.B., Muradyan S.G., Gasparyan L.A.</i> Investigation of fluorine-containing borate glasses as a base for solid-state electrolytes.....	14
<i>Egiazaryan D.P., Gunashyan A.P., Karakhanyan S.S.</i> The reception of the calcium-silicate luminophor	24
<i>Khanamirova A.A., Avetisyan V.H., Apresyan L.P., Adimosyan H.R., Chilgarian L.A.</i> Mechanical activation action on natural nephelite syenite structural-sensitive properties.....	29
<i>Hovhannisyan R.M.</i> Alkaline-earth aluminum borates, glasses and new kind of glass ceramics — rafaelites on their basis	37
<i>Kravetskiy G.A., Hambardzumyan A.G., Kostikov V.I., Rodionova V.V.</i> Behaviour of glass-silicide coverings at the high temperature in different gas mediums.....	50
<i>Hayrapetyan S.S.</i> Stability of the solutions of polysilicon acids obtained by neutralization of liquid glass by acetic acid	56

Analitical Chemistry

<i>Arstamyany Zh.M., Karapetyan N.G.</i> Extraction-absorbtiometric determination of cadmium by malachite green in meat, milk and milk products.....	61
<i>Vartanyan S.V., Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Kocharyan S.T.</i> 3-Dimethylamino-4(2,5-dimethylphenil)-butanone-2 oxime as a photometric reagent for Cu (II) determination in alloys and ores....	66

Organic Chemistry

<i>Konkova S.G., Abovyan G.M., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Kinoyan F.S., Sargsyan M.S.</i> The synthesis and the acylation of the imines of antranilic acid	71
<i>Hovsepyan V.S.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts containing tret-butylcarbonylmethyl and 3-phenyl-2-propynyl groups. 1,5-Hydride shift in the products of 3,2-rearrangement	78
<i>Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Grigoryan A.A., Martirosyan N.R., Dadayan S.A., Tararov V.I., Belokon' Yu.N., Kochikyan T.V., Harutyunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> Asymmetric synthesis of (R)-S-5-(2'-oxymethylphenyl)-4-allyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine and (R)-S-5-(2'-chlorphenyl)-4-allyl-1,2,4-triazol-3-yl-cysteine.....	85

<i>Saghiyan A.S., Hambardzumyan A.A., Petrossyan A.A., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Avetissyan A.A., Maleev V.I., Belokon' Yu.N.</i> Asymmetric synthesis of (S)- β -substituted α -amino acids via new chiral reagent (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(3,4-dichlorobenzyl) pyrrolidin-2-carboxamide.....	93
<i>Vartanyan R.S., Sheyranyan M.A., Adamyan E.A., Gevorgyan V.G.</i> Synthesis of new potential β -adrenoblockers, which contain fragment of 4-aminopiperidine.....	104
<i>Vartanyan R.S., Adamyan E.A., Sheyranyan M.A.</i> Synthesis of new potential β -adrenoblockers, which contain fragment of aminoacids	110
<i>Grigoryan L.A., Kaldrikyan M.H.</i> New 4,6-disubstituted-5-aminopyrimidines synthesis.....	114
<i>Topuzyan V.O., Hovhannisyan A.A., Mkrtchyan M.V., Khachvankyan G.Yu., Hovsepyan M.S., Panossyan H.A.</i> Acylation of the anilines containing electrono-seeking groups with 2,4-substituted 5(4H)-oxazoles.....	119
<i>Dovlatyan V.V., Hambardzumyan E.N., Eliazyan K.A.</i> About synthesis of primary methabolites of some herbicides	128
<i>Durgaryan N.A., Avetissyan A.A.</i> The interaction between diethylmalonat and chloroxiranes	135
<i>Grigoryan S.G., Manukyan A.L., Hayrapetyan A.G., Arzumanyan A.M., Rashidyan L.H., Mkrtichan N.Y., Mkrtchyan A.A., Kurginyan K.A., Trozyan A.H., Vardanyan R.S.</i> Synthesis and studies of Y-Ba-Cu-O high temperature superconductor prepared by sol-gel method.....	141

Letters to the Editor

<i>Gevorgyan M.G.</i> The influence of H_2SO_4 additions on kinetics and mechanism of diphenylamine oxidation by potassium persulfate in presence of cationic micelles in aqueous-ethanol mixtures.....	149
<i>Kochikyan T.V., Samvelyan M.A., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> Heterocyclic compounds containing spirodibutanolid fragment.....	152
<i>Sahakyan T.A., Gyulnazaryan A.Kh., Kocharyan S.T.</i> The formation of 1-trimethylammonium-4,4-dibutoxy-2-buten diiodide by alcohol-basic cleavage of 1,4-bis(trimethylammonium)-2,3-dibromo-2-buten iodide	154

Rules for Authors	156
--------------------------------	-----