

Издаётся с 1947 г.

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

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻՍ

ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ
Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐ-
ԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու
խմբագիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Ս.Ա.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., 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

АВETISYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., GAYBAKYAN D.S., GEVORKYAN A.A., 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.

© Издательство “Титутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2004

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15: 541.44:539.12

**ВЛИЯНИЕ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ
ГИДРИДОВ ВАНАДИЯ**

Н. Н. АГАДЖАНЫН

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

Поступило 13 IV 2004

Исследованы радиационно-термические процессы в системе ванадий-водород. Установлено, что под пучком ускоренных электронов гидрирование ванадия реализуется при мощностях дозы облучения выше 1,1 *Мрад/с*. Для проведения исследований большими мощностями дозы до 1,5 *Мрад/с* предложен метод закалки радиационно-стимулированных дефектов, обуславливающих активность металла, путём отвода тепла через "холодильник" из меди. Установлено, что радиационно-термический синтез (РТС) гидрида ванадия при низких мощностях дозы (ниже 1,1 *Мрад/с*) возможно реализовать лишь после многократной обработки металла в вакууме и водороде под пучком ускоренных электронов. Показано, что содержание водорода в гидриде изменяется в пределах 0,87-1,33 вес. % ($VH_{0,45} - 0,70$) в зависимости от числа циклов обработки и мощности дозы пучка. Все полученные продукты двухфазные, они содержат моногидрид ванадия и металл.

Рис. 4, табл. 3, библи. ссылок 11.

Ванадий кристаллизуется в ОЦК структуре с постоянной решеткой, равной $a=3,028\text{Å}$. При поглощении водорода образуются гидридные фазы различного состава с ОЦТ структурой. Атомы ванадия переходят в модификации, получающиеся при искажении ОЦК структуры. Так как в ОЦК решётке имеются три окта- и шесть тетраэдрических междоузлий на атом ванадия, а гидридные фазы имеют меньше одного атома водорода на атом ванадия, то при внедрении водорода истинная кубическая симметрия разрушается, и может происходить хаотическое или упорядоченное замещение этих междоузлий. По-видимому, атомы водорода могут занимать междоузлия обоих типов, и при изменении температуры возможны переходы между тетра- и октаэдрическими позициями.

Одним из наиболее широко используемых методов получения гидридов ванадия является прямое взаимодействие металлического ванадия с водородом. При этом необходимо

проводить предварительное активирование и обезгаживание ванадия в высоком вакууме и при температурах ($T=1000^{\circ}\text{C}$) в течение 10 ч и более. Поглощение водорода вплоть до образования моногидрида происходит при температурах около 500°C и длительных выдержках. При этом образуется двухфазный продукт – моногидрид ванадия нестехиометрического состава – $\text{VN}_{0,4-0,9}$, содержащий также фазу свободного ванадия.

В результате катодного гидрирования [1, 2] или обработки окиси V_2O_5 можно получить гидрид состава $\text{VN}_{1,71}$ [3]. Для получения гидридов ванадия с более высоким содержанием водорода необходимы особо жесткие условия (высокие давления водорода и низкие температуры процесса). Например, гидрид состава $\text{VN}_{0,4}$ при комнатной температуре в атмосфере водорода 70 атм насыщается до $\text{VN}_{1,45}$, а при более высоком давлении и низкой минусовой температуре – до $\text{VN}_{1,64-1,77}$ [3, 4]. Взаимодействие ванадия с водородом исследовано также при давлениях ниже атмосферного [5].

Исследования процессов СВС в системе V-H показали, что по сравнению с металлами III и IV групп ванадий в режиме горения взаимодействует с водородом намного пассивнее, т. к. теплота образования гидрида низкая ($\Delta H = -4,137 \text{ ккал/моль}$). Поэтому для реализации СВС в системе V-H необходим предварительный нагрев металла для интенсификации процесса горения, либо использование различных активизирующих добавок из титана или циркония. По данным рентгенофазового и химического анализов, в режиме горения возможно получить гидриды ванадия с ОЦТ структурой состава от $\text{VN}_{0,4}$ (0,8 вес. % H_2) до $\text{VN}_{0,9}$ (1,71 вес. % H_2) [6].

Гидриды ванадия имеют особые области применения. Они являются хорошими поглотителями нейтронов и используются в качестве защиты от их потока. Гидрид ванадия состава VN_2 вызывает особый интерес, т. к. по сравнению с гидридами переходных металлов IV группы, воды и жидкого водорода, имеет самую большую плотность атомов водорода в единице объема вещества. Атомная концентрация водорода (N_{H}) для гидрида ванадия – $11,4 \cdot 10^{22}$; для гидрида титана – $9,5 \cdot 10^{22}$; для воды – $6,7 \cdot 10^{22}$; для жидкого водорода – $4,2 \cdot 10^{22}$ [7]. Поэтому есть определённый интерес в получении такого гидрида. В тоже время отмечается, что VN_2 неустойчивый, и половину содержания водорода можно быстро откачать при комнатной температуре. В результате анализа существующих методов синтеза (традиционный, СВС и др.) гидридов ванадия и перспективности их применения становится ясным, что необходим поиск альтернативных методов их получения.

Проведенные в ИХФ НАН РА исследования влияния пучков ускоренных электронов на процессы взаимодействия титана, циркония и гафния с водородом показали, что в этих системах происходит радиационно-термический синтез с образованием дигидридов, насыщенных водородом [8,9]. До настоящего времени взаимодействие ванадия с водородом под пучком ускоренных электронов не было изучено. В связи с вышеизложенным представляется весьма привлекательным исследование влияния облучения пучком ускоренных электронов на процесс формирования гидридов ванадия.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Техника эксперимента

Исследования радиационно-термических процессов проводились на линейном ускорителе электронов "ЛУЭ-5" с энергией ускоренных электронов 4 МэВ. Была изготовлена специальная герметическая камера для работы в условиях облучения, которая обеспечивала электронно-лучевую обработку материалов в вакууме (10^{-3} - 10^{-4} мм рт ст) и в атмосфере водорода (до 2 атм). Измерение температур осуществлялось в процессе облучения образцов с помощью платино-платинородиевых термопар. Аттестация образцов проводилась методами химического анализа на определение содержания водорода (пиролиза водорода), рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-0,5" и дифференциально-термического анализа на дериватографе "Q-1500". Схема и методика эксперимента более подробно представлены ранее [8,9]. В качестве исходных образцов использовали металлический ванадий (в виде друз) марки "Вел-1", а также полученный методом СВС двухфазный гидрид ванадия ($VH_x + V$), содержащий 1,15 вес.% H_2 . Диаметр цилиндрических образцов 20 мм, высота таблетки 3,5 мм.

Взаимодействие ванадия с водородом под воздействием пучка ускоренных электронов

Эксперименты показали, что при облучении ванадия пучком ускоренных электронов в атмосфере водорода радиационно-термический синтез происходит лишь при очень высоких мощностях облучения (выше 1,1 Мрад/с), в отличие от переходных металлов IV группы, где РТС осуществляется при $P=0,1$ -1,0 Мрад/с [9]. При этом образуется двухфазный продукт – моногидрид ванадия $VH_x + V$. Концентрация водорода в гидридах не превышает 0,88-0,93 вес.% (табл.1). При более низких мощностях доз облучения для синтеза гидридов ванадия необходима была многократная обработка ванадия в атмосфере водорода (циклирование): ванадий облучался в водороде до дозы 100 Мрад, после чего пучок выключался, и образцу давали остыть до 100°C. Затем рабочая камера снова вакуумировалась, подавался водород и включался пучок. Целью циклирования было создание и увеличение числа дефектов в кристаллической структуре металла. На рис. 1 представлена термограмма процесса циклирования ванадия в водороде при дозе поглощения $D=100$ Мрад, $P=1,5$ Мрад/с, число циклов – 10. В табл.1 представлены характеристики радиационно-термического синтеза и полученных гидридов ванадия.

Таблица 1

Мощность дозы, Мрад/с	Доза, Мрад	Рад. разогрев, Т, °C	Количество циклов	Подача H_2 , Т, °C	Сод. H_2 вес. % в гидриде
0,7	100	385	1	РТС не реализуется	
0,7	100	470	4	100	0,49
0,7	140	480	1	РТС не реализуется	
0,7	100	480	10	100	0,87
1,0	100	620	10	100	1,18
1,2	100	675	1	100	0,88
1.2	100	710	10	100	1,33
1.2	100	770	20	100	1,17

1,5	100	805	1	100	0,93
1,5	100	860	10	100	1,19

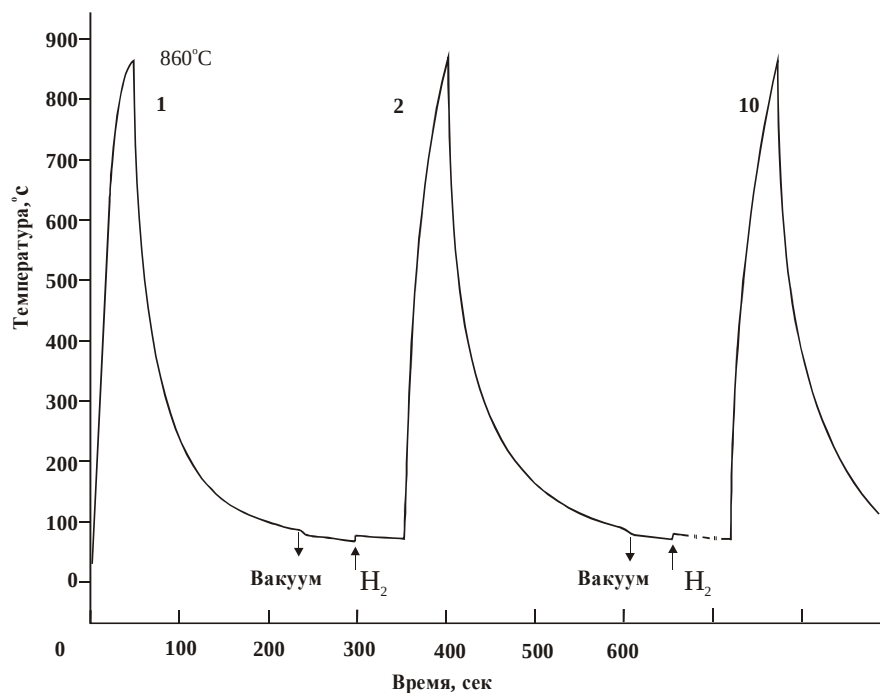


Рис. 1. Термограмма циклирования ванадия в водороде при дозе поглощения $D=100$ Мрад, число циклов – 10.

Как видно из табл. 1, при мощности дозы $P = 0,7$ Мрад/с радиационно-термический синтез не происходит при любой дозе облучения, хотя после четырехкратного циклирования РТС удалось реализовать. С увеличением мощности дозы от 0,7 до 1,2 Мрад/с увеличивается возможность реализации РТС, одновременно возрастает концентрация водорода от 0,49 до 1,33 вес. %. Содержание водорода в РТС продукте зависит не только от мощности дозы, но и от количества циклов обработки. Во время циклирования происходит обогащение исходного двухфазного гидрида водородом, т. е. можно сказать, что с увеличением количества циклов и мощности дозы облучения процесс гидрирования ванадия становится более активным.

Была также исследована радиационная активация ванадия в вакууме при мощности дозы от 0,3 до 1,5 Мрад/с. После остывания образца до определенной температуры в камеру подавался водород. На рис. 2 представлена термограмма процесса.

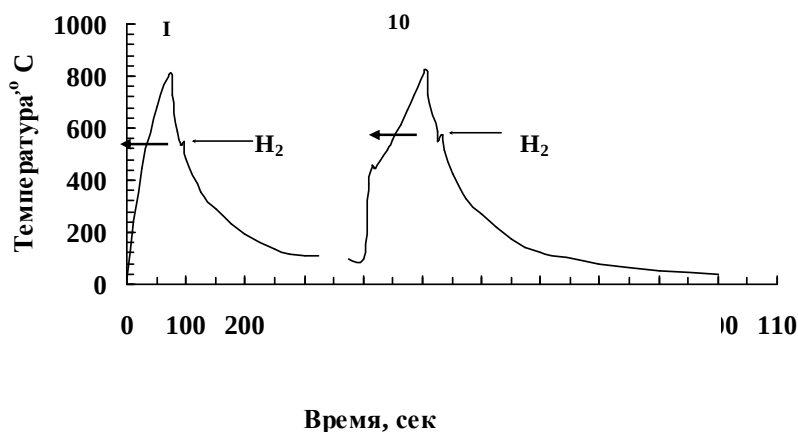


Рис. 2. Термограмма циклирования ванадия в вакууме с последующей подачей водорода при 550°C.

В табл. 2 представлены характеристики этого процесса и продуктов синтеза. Как видно из таблицы, при последовательном облучении в вакууме мощностью дозы от 0,1 до 1,0 *Мрад/с*, с суммарной дозой поглощения 280 *Мрад* и при подаче водорода при довольно высокой температуре (600°C) содержание водорода невысокое. В то же время при облучении мощностью дозы 1,0 *Мрад/с* с дозой поглощения 50 *Мрад* содержание абсорбированного водорода почти два раза выше – 1,16 вес.%. Объяснить это однозначно трудно. Возможно, при длительном облучении при той же мощности дозы ухудшаются условия сорбции водорода вследствие отжига радиационных дефектов.

С увеличением мощности дозы от 0,3 *Мрад/с*, а также с увеличением числа циклов наблюдается тенденция к повышению содержания водорода в продукте. После первого цикла образуется гидрид ванадия ($VH_x + V$). При всех последующих циклах этот гидрид разлагается при 400-450°C от радиационного разогрева в вакууме (до ~900°C, $D=50$ *Мрад*). После выключения пучка, остывания образца до 550°C и подачи водорода в реакционное пространство опять начинается процесс гидрирования. Содержание водорода в некоторых случаях зависит от температуры, при которой подаётся водород. Из полученных результатов видно, что ванадий после облучения в вакууме не способен взаимодействовать с водородом при комнатной температуре, как наблюдалось в ранее изученных системах [8,9]. Для гидрирования ванадия необходимо водород вводить в реакционное пространство при температуре порядка 550°C и выше.

Таблица 2

Мощность дозы, <i>Мрад/с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	Рад. разогрев, Т, °C	Количество циклов	Подача H ₂ , Т, °C	Темп-ра реакции, Т, °C	Сод. H ₂ , вес.% в гидриде
Облучение от 0,1 до 1,0 с шагом 0,1 <i>Мрад/с</i>	280	950	–	600	–	0,67
0,3	50	530	1	450	460	0,48

0,45	50	620	5	140	160	0,76
0,45	50	600	5	450	510	1,00
0,45	50	600	10	155	200	0,25
0,8	50	600	10	155	270	0,80
1,0	50	900	1	550	660	1,16
1,0	50	900	1	900	920	1,02
1,0	50	900	10	550	600	1,06

Была проведена серия экспериментов обработки СВС гидрида ванадия, содержащего 1,15 вес % H_2 , в вакууме с последующей подачей водорода при разных температурах. На рис. 3 представлена термограмма этого процесса. В первом же цикле с повышением температуры от радиационного разогрева в вакууме наблюдалось разложение гидрида при 550°C. После достижения 900°C пучок выключался и подавался водород. По мере остывания водород плавно внедрялся в кристаллическую решетку, и на термограмме не было всплесков температуры при поглощении водорода. Химический анализ продуктов синтеза показал, что от такой обработки существенного повышения содержания водорода не происходит.

Известно, что при взаимодействии пучка электронов с кристаллической решеткой происходит трансформация энергии излучения в тепловую энергию, вызывая нагрев материала. Одновременно под воздействием пучка электронов с энергией более 1 МэВ происходит смещение атомов и образование каскада дефектов [10]. Дефекты структуры сильно увеличивают напряженность в металлической матрице и свободную энергию системы. То есть в результате воздействия пучка происходит активирование материала за счет накопления запасенной энергии на точечных дефектах решетки, которое, в свою очередь, увеличивает реакционную способность вещества. Однако при высоких температурах и длительных временах воздействия пучка возникшие активные центры или их часть погибают (отжиг дефектов).

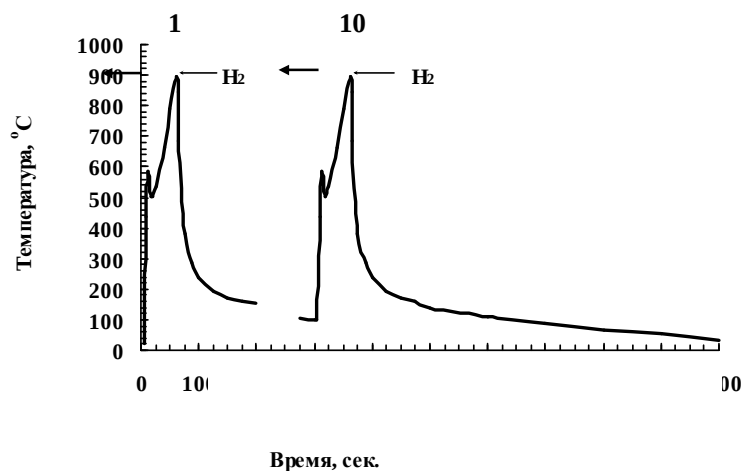


Рис. 3. Термограмма радиационной активации СВС гидрида ванадия в вакууме и подачи водорода при 900°C.

Поскольку радиационно-термический синтез гидрида ванадия происходит, как указывалось выше, при облучении высокими мощностями доз, то в течение секунд развиваются очень высокие температуры разогрева образца, приводящих к дефектам. С целью сохранения (заковки) возникших радиационных дефектов, используя высокие мощности дозы облучения для обеспечения РТС гидрида необходимо было понизить температуру образца. Для отвода тепла была использована массивная подставка из меди, на которой были в плотную закреплены таблетки. Быстрый отвод тепла через хороший проводник позволил эксперименты проводить при высоких мощностях дозы (до 1,5 Мрад/с) и при более низких температурах разогрева от облучения. В табл. 3 представлены результаты этих экспериментов. В вакууме облучались ванадий и двухфазный (СВС) гидрид ванадия. Предварительное облучение ванадия и его гидрида в вакууме с использованием последующей подачи водорода при разных температурах, существенно не влияло на концентрации водорода в продуктах.

При использовании медной подложки было обнаружено, что образцы после вакуума и подачи водорода приобретают серебристый металлический блеск. При облучении происходит переход атомов меди в объем таблетки, и происходит восстановление ванадия из окисных плёнок, всегда присутствующих на металле в большом количестве. Восстановления при воздействии пучка без использования медной подложки не наблюдалось, хотя известны подобные процессы восстановления окислов железа, никеля и вольфрама [11].

Был проведен дифференциально-термический анализ разложения РТС ванадия. Установлено, что гидрид ванадия, содержащий 1,33 вес. % водорода, разлагается одним глубоким эндозффектом при 410-420°C. На рис. 4 представлена ДТА кривая разложения. Аналогичную кинетику разложения и температуру диссоциации имеет СВС моногидрид ванадия.

Таблица 3

Мощность дозы, Мрад/с	Доза, Мрад	Рад. разогрев, Т, °С	Количество циклов	Подача Н ₂ , Т, °С	Сод.Н ₂ вес.% в гидриде
Ванадий					
1,0	50	900	1	825	1,04
1,0	50	900	1	525	1,18
1,5	90	825	1	165	0,35
1,5	100	900	1	900	0,95
1,5	150	900	1	450	0,85
1,5	150	900	1	550	1,16
1,5	150	900	1	900	1,21
1,5	150	900	5	150	1,04
1,5	150	900	5	900	1,21
Гидрид ванадия					
1,0	100	530 (в Н ₂)	1	–	1,10
1,5	100	780 (в Н ₂)	1	–	0,91
1,5	100	900	1	550	1,16
1,5	150	900	1	900	1,21

1,5	150	900	5	900	1,21
-----	-----	-----	---	-----	------

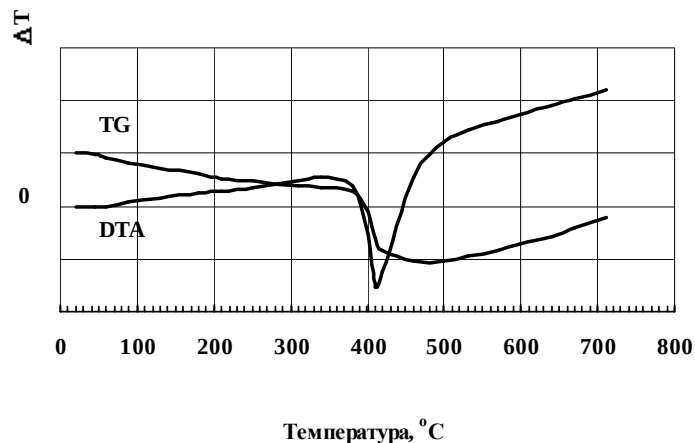


Рис. 4. ДТА кривая разложения и температуры диссоциации моногидрида ванадия.

Таким образом, установлена принципиальная возможность формирования гидридов ванадия под воздействием пучка ускоренных электронов и показано, что радиационно-термический синтез моногидридов возможен при сравнительно больших мощностях доз облучения. При этом с увеличением мощности дозы увеличивается содержание водорода в полученных моногидридах ванадия. При низких мощностях дозы гидрирование возможно реализовать лишь при многократной обработке металла в водороде либо в вакууме. Так как использование высоких мощностей дозы облучения и многократное циклирование связаны с определёнными трудностями, то для активации ванадия в дальнейшем можно использовать электроны с более высокой энергией (не более, чем пороговая энергия наведенной радиоактивности – 8 МэВ), т. к. с увеличением энергии электрона увеличивается вероятность смещений атомов при столкновении, т. е. число точечных дефектов. Это, по всей вероятности, позволит избежать использования высоких мощностей доз облучения либо приема циклирования, и способствовать образованию гидридов с более высоким содержанием водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования (тема №00-436) и Международного научно-технического центра (проект А -192).

ԱՐԱԳԱՑՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՓՆՋԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐԻԴԻ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Վանադիում-ջրածին համակարգում ուսումնասիրվել են ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները: Հաստատվել է, որ արագացված էլեկտրոնների փնջի տակ վանադիումի հիդրիդի սինթեզը տեղի է ունենում 1,1 Մոպ/վրկ-ից ավելի մեծ դոզայի հզորությունների դեպքում: Առաջարկվել է մետաղի ակտիվությունը պայմանավորող, ռադիացիոն հարուցված դեֆեկտների պահպանման մեթոդ՝ պղնձից "սառնարանի" օգտագործմամբ ջերմության հեռացման միջոցով, որը հնարավորություն է տվել հետազոտությունները իրականացնել

դոզայի մեծ հզորությունների դեպքում, մինչև 1,5 Մոադ/վրկ: Հաստատվել է, որ վանադիումի հիդրիդի սինթեզը դոզայի 1,1 Մոադ/վրկ-ից փոքր հզորությունների դեպքում հնարավոր է իրականացնել միայն արագացված էլեկտրոնների փնջի տակ ջրածնում և վակուումում մետաղի բազմակի մշակումից հետո: Ցույց է տրվել, որ կախված մշակման ցիկլերի թվից և փնջի դոզայի հզորությունից վանադիումի հիդրիդում ջրածնի պարունակությունը փոփոխվում է 0,87-1,33 % ($VH_{0,45-0,70}$) սահմաններում: Բոլոր ստացված վերջնանյութերը երկֆազ են, նրանք պարունակում են վանադիումի մոնոհիդրիդ և մետաղ:

EFFECT OF ACCELERATED ELECTRON BEAM ON THE FORMATION OF VANADIUM HYDRIDES

N. N. AGHAJANYAN

The thermal-radiation processes in the system vanadium-hydrogen were studied. The mechanism of vanadium interaction with hydrogen in the accelerated electron beam was researched. It was stated that the hydrogenation of vanadium in the accelerated electron beam is implemented at the dose rates higher than 1.1 Mrad/s. However, at the irradiation with dose rates higher of this value, the radiation heating of sample is developed within several seconds. Therefore, the defects conditioning the activity of metal have been lost. To save (hardening) these radiation-stimulated defects, the method of heat removal through copper prop is offered. This has allowed the conducting of the successful experiments at the dose rates up to 1.5 Mrad/s. It was stated that the thermal-radiation synthesis (TRS) of the vanadium hydride in the accelerated electron beam at dose rates lower than 1.1 Mrad/s could be implemented only after multiple processing of metal in vacuum or in hydrogen environs. The content of hydrogen in vanadium hydride varies within the limits of 0.87-1.33 wt. % ($VH_{0.45-0.70}$) depending on the number of treatment cycles and the beam's dose rate. All the obtained products were two-phase: they contain both the vanadium monohydride and the metal. This work had been implemented at support of the grant N 00-436 of Ministry of Education and Sciences of Republic of Armenia and the ISTC grant (Project A-192).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Brauer G., Miller H. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 102.
- [2] Brauer G., Miller H. // J. Angewandte Chem., 1958, v. 70, p. 534.
- [3] Гидриды металлов / Под ред. Мюллера В., Блэкледжа Д.М., Атомиздат, 1973, с. 432.
- [4] Maeland A.J., Gibb T.R., Schumacher D.P. // J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3728.
- [5] Агабабян Э.В. Автореф. дисс. "Исследования закономерностей взаимодействия некоторых переходных металлов с водородом в условиях сильной диссоциации" канд. хим. наук. Ереван, ИХФ, 1982.
- [6] Dolukhanyan S.K. // Int. J. of Alloys and Compounds, 1997, v. 253-254, p. 10.
- [7] Водород в металлах. В 2-х т. Алефельд Г. и Фёлькль И. М., Мир, 1981, с. 430, 475.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Ullmaier H. // Radiation Damage in Metallic Materials. MRS Bulletin, 1997, v. 22, №.4, p.14.
- [11] Русаков С.В., Ауслендер В.Л., Бочкарёв И.Г., Воронин А. П., Грибков О.С., Ляхов Н.З., Модестов А. Н., Поляков В.А. // Изв.СО АН СССР (сер. хим. наук), 1987, вып.1, № 2, с.36.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.018.8

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Cu-TiO_2 ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

С. А. БАРСЕГЯН

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

Поступило 10 VI 2004

Исследован процесс механического диспергирования смеси Cu-TiO_2 с разными объемными соотношениями компонентов и разной продолжительностью размола. Определено минимальное количество TiO_2 , при которой не происходит агломерация частиц меди. Установлена зависимость степени диспергирования и формирования наноструктуры композита $\text{Cu-8\%TiO}_2$ от времени механической обработки. Показано, что минимальный размер частиц композита, которого можно достичь в этих условиях обработки, составляет 30-40 нм.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 13.

В последние десятилетия активно разрабатываются и исследуются ультрадисперсные материалы, интерес к которым обусловлен их уникальными механическими и физико-химическими свойствами [1-4]. Они обладают высокой прочностью при сохранении удовлетворительной пластичности, проявляют ускоренную диффузию и способность аккумулировать большие количества водорода и т.д. [5-6]. Известно несколько традиционных способов получения наноматериалов, например, конденсация в среде инертных газов, метод разложения карбониллов, магнитное распыление и т.д. [7]. Обычно эти методы предполагают использование дорогостоящего сложного оборудования, в котором, к тому же, часто затруднено получение материалов заданного химического состава.

В последние годы к этим методам присоединился метод механохимического синтеза, преимуществами которого являются простота применяемого оборудования

и возможность получения продуктов в больших количествах [8]. Основными проблемами синтеза наноматериалов этим методом являются нестабильность их неравновесной структуры и высокая чувствительность полученных продуктов к воздействию внешней среды [9]. Одним из эффективных способов повышения стабильности структуры, улучшения механических свойств и предотвращения конгломерации частиц металлов и сплавов является их дисперсное упрочнение с применением, например, оксидных фаз [10].

Целью данной работы является исследование процесса механического диспергирования смеси Cu-TiO₂ и определение условий формирования наноструктурного композита Cu-TiO₂ с минимальным содержанием оксидной фазы.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в центробежной планетарной мельнице, конструкция которой подробно описана в статье [11]. Барабан мельницы имеет гемисферическую форму и изготовлен из нержавеющей стали. Опыты проводились в инертной атмосфере аргона, который одновременно создавал в барабане давление, улучшающее эффект измельчения [12]. Соотношение массы шаровой загрузки к массе порошка составляло 30:1. В опытах были использованы 3 шара с диаметром 20 мм, изготовленных из нержавеющей стали. В барабан загружались 3,41 г Cu (99,94% чистоты) со средними размерами частиц 73 мкм и 0,137 г TiO₂ (99,8% чистоты, модификация рутил) со средними размерами частиц 44,5 мкм, что соответствует объемному соотношению компонентов смеси $V_{Cu}:V_{TiO_2} = 0,92:0,08$ или Cu-8%TiO₂.

Размеры частиц полученного нанокристаллического композита были определены рентгенографически, методами Шеррера и Вильямсона-Холла. Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре "Siemens D5000" с использованием монохромизированного CuK₁-излучения. При расчетах использовались линии рентгенограммы, соответствующие только K_{α1}-излучению, с учетом инструментального уширения.

Результаты и их обсуждение

Известно, что для сохранения малых размеров зерен механически диспергированного металла или механосинтезированного вещества достаточно эффективно используются оксидные добавки (например, ZrO₂, HfO₂, TiO₂). Эти добавки, с одной стороны, препятствуют агломерации измельченных зерен [12], с другой – резко уменьшают время наноразмола пластичных металлов [3]. Добавки обычно выбирают исходя из предназначения данного нанокompозита. В частности, исследованный в этой работе Cu-TiO₂ нанокompозит представляет определенный интерес в автомобильном производстве [13]. С точки зрения практического

применения важное значение имеет определение минимальной массовой доли оксида в композите (в данном случае TiO_2) для предотвращения коагуляции и сохранения пластических свойств металла, входящего в нанокompозит. Основными факторами, влияющими на процесс размол и образование нанокompозита в нашем эксперименте, были количество применяемого оксида TiO_2 и продолжительность размол, т. к. остальные параметры механической обработки (такие, как энергия размол, количество шаров, атмосфера) сохранялись неизменными. Нами рассмотрен процесс образования нанокompозита Cu-TiO_2 в зависимости от указанных параметров.

Была проведена серия экспериментов по определению минимального количества TiO_2 , при котором коагуляция частиц измельчаемого материала отсутствовала бы. На основе предварительных исследований в этой серии экспериментов был выбран 10-часовой временной порог механической обработки. Установлено, что если по истечении 10 ч измельчения в образцах остаются медные агломераты, то увеличение времени размол до 300 ч не приводило к их исчезновению. Присутствие агрегатов зависит только от количества ингибитора агломерации в смеси.

Начальное количество TiO_2 составляло 5% (по объемному соотношению) и в каждом следующем опыте оно дискретно увеличивалось на 1%. Отсутствие медных агломератов после 10-часового размол обнаруживается при восьми и более процентах. Обработанный композит представляет однородную массу, без визуальных признаков агрегации. Исходя из этих результатов нами было выбрано количество TiO_2 8% как пороговое и препятствующее процессу агрегации.

При сохранении найденного порогового количества оксида-добавки был исследован процесс изменения размеров частиц смеси $\text{Cu-8\%TiO}_2$ в зависимости от времени механической обработки. Продолжительность обработки в каждом следующем опыте была увеличена на 10 ч.

Таблица

**Зависимость среднего размера частиц композита
от продолжительности обработки**

t, ч	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Средний размер частиц, нм	1000 – 500	300	250	80	60	50	40	35	35

Как видно из приведенной таблицы, для выбранного состава композита минимальный размер частиц 35 нм достигается при 80 ч размол в планетарной мельнице. Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки не приводит к уменьшению размеров частиц. По-видимому, после 80 ч размол в

системе наступает равновесие между процессами агрегации и измельчения, и это время можно считать оптимальным.

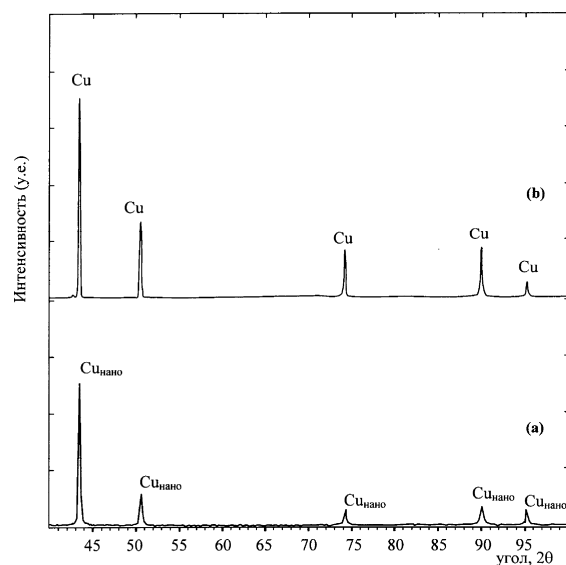


Рис. Рентгенографические данные смеси Cu-TiO₂ после механохимической активации (а) и исходной меди (б).

Результаты рентгенографического исследования образцов Cu-8%TiO₂ после 80 ч помола приведены на рисунке, из которого видно, что максимумов, относящихся к TiO₂, на дифрактограмме не наблюдается. Причиной, по-видимому, является аморфизация и равномерное распределение TiO₂ в матрице меди в результате механохимического диспергирования.

Размер зерен нанокристаллического композита, определенный по методу Вильямсона-Холла путем экстраполяции, составляет 28, а методом Шеррера – 36 нм. Хорошее согласие двух независимых расчетов указывает, что образованный материал находится в наноструктурном состоянии со средним размером частиц 30-40 нм.

Таким образом, исследовано влияние объемной (массовой) доли оксида TiO₂ на степень диспергирования микрокристаллического медного порошка. Определена объемная минимальная доля TiO₂ в смеси, при которой агрегация не происходит и образуется Cu-8%TiO₂ нанокомпозит. Исследована зависимость степени диспергирования Cu-8%TiO₂ композита от времени механической обработки. Найдена оптимальная продолжительность механической обработки, равная 80 ч, после которой устанавливается равновесие между размолотом и агрегацией. Определен минимальный размер частиц нанокристаллического композита Cu-8% TiO₂ (масс. доля 3,8%), который составляет 30-40 нм.

Автор выражает благодарность А.Р. Торосяну и В.Г. Мартиросяну за обсуждение рукописи.

**ՆԱՆՈՔՑՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏԻ՝ Cu-TiO₂-Ի ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ
ԱԶՂԵՑՈՒԹՅԱՄԲ**

Ս. Ա. ԲԱՐՍԵԴՅԱՆ

Հետազոտված է Cu-TiO₂ խառնուրդի մեխանիկական մանրացման պրոցեսը կոմպոնենտների տարբեր ծավալային հարաբերությունների և աղացման տարբեր տևողությունների դեպքում: Որոշված է տիտանի օքսիդի նվազագույն քանակությունը, որի դեպքում խառնուրդում տեղի չի ունենում մասնիկների ագլոմերացիա: Հետազոտված է մանրացման աստիճանի և Cu-8%TiO₂ կոմպոզիտի նանոբյուրեղային կառուցվածքի ձևավորման պրոցեսների կախվածությունը մեխանիկական մշակման տևողությունից: Մինթեզված նանոբյուրեղային նմուշները բնութագրվել են ռենտգենոգրաֆիկ եղանակով: Ցույց է տրված, որ կոմպոզիտի մասիկների նվազագույն չափսը գտնվում է 30-40 նմ սահմաններում:

THE FORMATION OF NANOCRYSTALLINE Cu-TiO₂ COMPOSITES BY MECHANICAL ALLOYING

S. A. BARSEGHYAN

The process of mechanical dispergation of Cu-TiO₂ mixture at different volume ratio and milling time has been investigated. The minimal quantity of TiO₂ preventing agglomeration of mixture particles has been established. The level of dispergation and formation of nanocrystalline Cu-8%TiO₂ composites has been investigated depending on the duration of mechanical processing. The synthesized nanostructured samples have been characterized by X-ray diffraction method and the minimal size of composite's particles found to be in 30-40 nm.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск, Наука, 2001.
- [2] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., Логос, 2000.
- [3] Валиев Р.З., Иламгалиев Р.К. // Физика металлов и материалов, 1998, т. 85, с.161.
- [4] McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z. // Nature, 1999, v.398, p.684.
- [5] Молчанов В.В., Зуев М.Г., Богданов С.В. // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т.10, №1-2, с.185.
- [6] Siegel R. W. // Material Science and Engineering, 1993, v. A168, p.189.
- [7] Shull R.D. // Journal of Applied Physics, 1990, v. 67, p. 4490.
- [8] Takacs L. // IEEE Transaction on Magnetics, 1992, v.28, p. 3186.
- [9] Korznikov A., Dimitrov O., Korznikova G. // Annales de Chemie. Science des Materiaux, 1996, v.21, p.443.
- [10] Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Иванов М.Б. // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т.10, №1-2 с.111.
- [11] Tousimi K., Yavari A.R. // J.Metastable and Nanocrystalline Mater., 2000, v.7, p.7.
- [12] Yavari A.R. These Docteur De L'INPG, 1999.
- [13] Froes F.H., Friedrich H., Kiese J., Bergoint D. // J. of The Minerals, Metals & Materials Society, 2004, v.2, p.40.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КРИСТАЛЛОГИДРАТА МОЛИБДАТА ЦЕРИЯ**

Л. Г. НЕРСИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 2003

На основании электронно-микроскопического, ИК спектроскопического, термogravиметрического и рентгенографического исследований установлено образование и строение синтезированного кристаллогидрата молибдата церия.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 10.

Ранее нами было дано объяснение методов и условий синтеза простых молибдатов РЗЭ $(Ln_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O)$ из водных растворов солей исходных компонентов и были исследованы их физико-химические свойства [1-5].

В данной работе проведено физико-химическое исследование полученного нами молибдата церия состава $Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$ ($Ce_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

С целью установления строения полученного соединения был проведен электронно-микроскопический анализ кристаллогидрата молибдата церия $Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$. Во избежание нарушения морфологии синтезированного соединения была использована методика препарирования. До нанесения суспензии на подложки образцы подвергались ультразвуковой диспергензии. Исследование было проведено в трансмиссионном режиме с помощью микроскопа "Tesla BS-500".

На основании данных электронной микроскопии установлено, что синтезированный кристаллогидрат молибдата церия – кристаллическое соединение (рис. 1a,b)

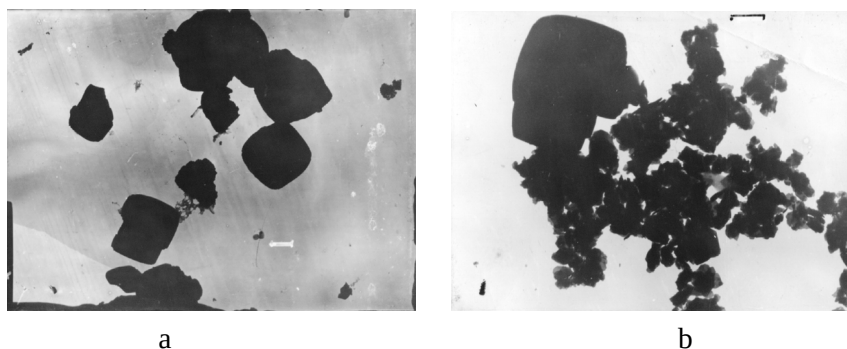


Рис. 1. Электронная микроскопия $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

На электронных микрофотографиях синтезированные зерна кристаллогидрата молибдата церия представлены довольно крупными (от 1 до 3 $\mu\text{м}$) зернами пирамидального габитуса. На другом участке зерна такого же габитуса представлены как зеркала, размеры которых доходят до 0,1-0,2 $\mu\text{м}$.

ИК спектры кристаллогидрата молибдата церия состава $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) содержат ряд полос поглощения в области 3580-680 см^{-1} .

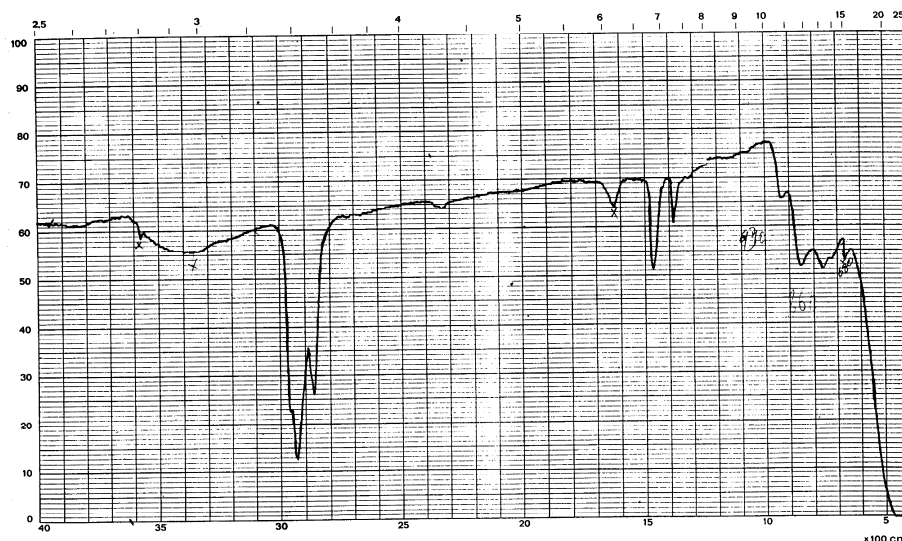


Рис. 2. ИК спектр $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Широкая полоса поглощения в интервале 3500-3050 см^{-1} при максимуме 3350 см^{-1} отвечает внутренним валентным колебаниям НОН; 1695 см^{-1} – деформационное колебание молекул воды H_2O [5]; 2940, 2870, 1485, 1390 см^{-1} – вазелиновое масло. 936-860 см^{-1} – высокочастотное валентное колебание тетраэдра $[\text{MoO}_4]^{2-}$; 936 см^{-1} – искаженного и 860 см^{-1} – неискаженного тетраэдра $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [6,7].

Полосы поглощения с максимумами 770, 720, 680 см^{-1} согласуются с выводами авторов [8]; они приписываются колебаниям биядерных анионов $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{4-}$ в соединениях $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$.

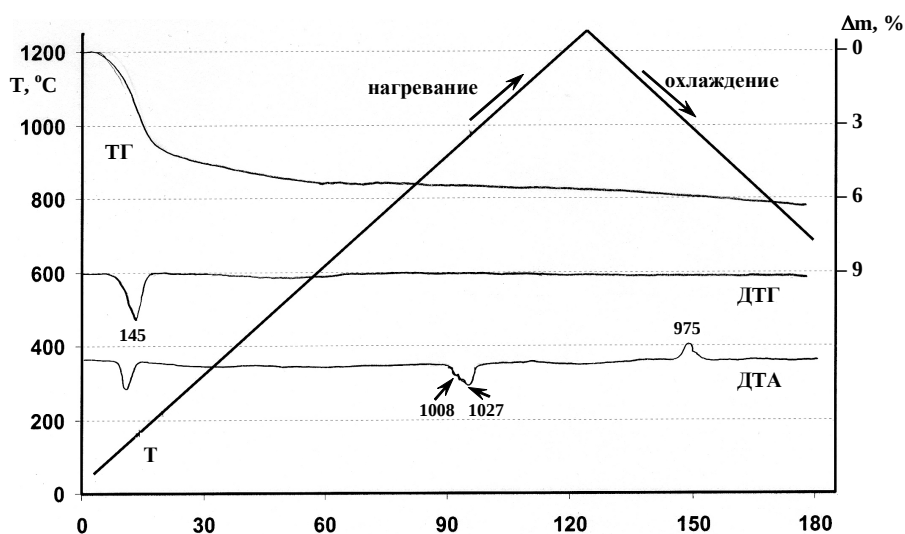


Рис. 3. Дериватограмма $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 3 приводятся данные термического анализа соединения $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при нагревании в интервале температур 25–1380°C со скоростью нагрева 10–15°C/мин (внутренний стандарт Al_2O_3 , навеска (0,15–0,30 г)).

По данным термического анализа (ТГА–ДТА), процесс потери H_2O протекает в одну стадию, с достаточной продолжительностью во времени и температуры. $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ теряет воду ($m(3,7 \text{ масс.}\%)$) в интервале температур 80–220°C (сопровождается одним эндо-эффектом на кривой ДТГ с максимумом при $T=145^\circ\text{C}$), что соответствует расчетной формуле кристаллогидрата $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$. По данным ДТА, проведенного при повышенных температурах (900–1300°C), соединение $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ плавится. Установлено, что температура плавления кристаллогидрата молибдата церия равна $T_{\text{max}}=1017,5 \cdot 10^\circ\text{C}$. В режиме охлаждения на кривой ДТА дериватограмм соединений $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ отмечены экзо-эффекты, отвечающие процессу кристаллизации расплавов в интервале температур 990–940°C. Предполагается, что идет процесс сублимации.

Для уточнения изменений, происходящих в структуре кристаллогидрата молибдата церия, высушенного при 300°C (после обезвоживания), отвечающего, по всей видимости, составу $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, образцы подвергались ИК спектроскопическому исследованию (рис. 4).

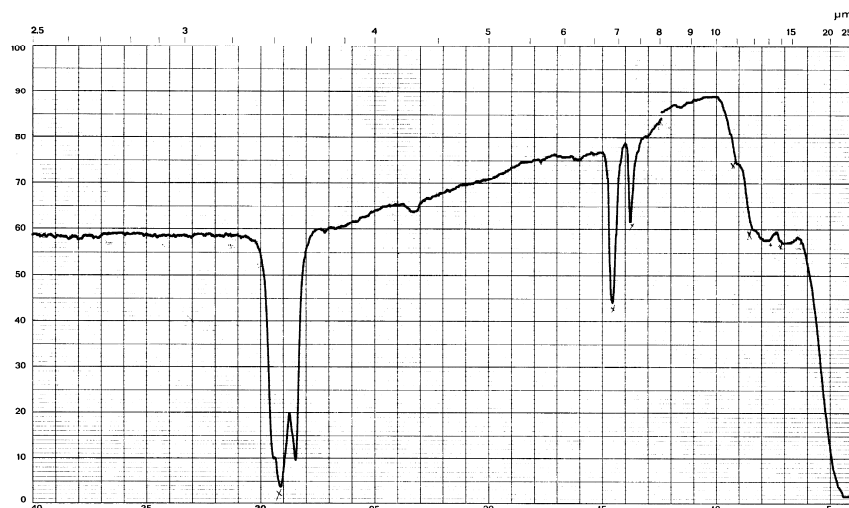


Рис. 4. ИК спектр $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$.

На ИК спектре кристаллогидрата молибдата церия после сушки при 300°C не обнаруживаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям молекул H_2O ; 915 см^{-1} – максимальная частота валентного колебания искаженного тетраэдра $[\text{MoO}_4]^{2-}$; 840 см^{-1} – валентное колебание неискаженного тетраэдра $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Полосы поглощения с максимумами $780, 720, 630\text{ см}^{-1}$ приписываются колебаниям с участием атомов кислорода биядерной системы с решеткой биядерного аниона $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{4-}$ [8].

Далее проведено рентгенографическое исследование кристаллогидрата молибдата церия после сушки при 300°C . Идентификацию фаз в образце кристаллогидрата молибдата церия проводили на основе анализа дифракционной картины, получаемой при исследовании образца методом порошка. Съемка проводилась в кварцевой кювете на модернизированной установке “URD-6”, на $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении (никелевый фильтр) в режиме интегрального счета с определением межплоскостных расстояний. Проведено индицирование по специальной компьютерной программе (рис. 5, табл.). Рентгенографическое исследование показало, что обезвоженный кристаллогидрат молибдата церия имеет моноклинную решетку с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,915(5)\text{ Å}$, $b = 3,539(3)\text{ Å}$, $c = 9,151(3)\text{ Å}$, $\beta = 92,55(4)^\circ$, $v = 385,5(2)\text{ Å}^3$.

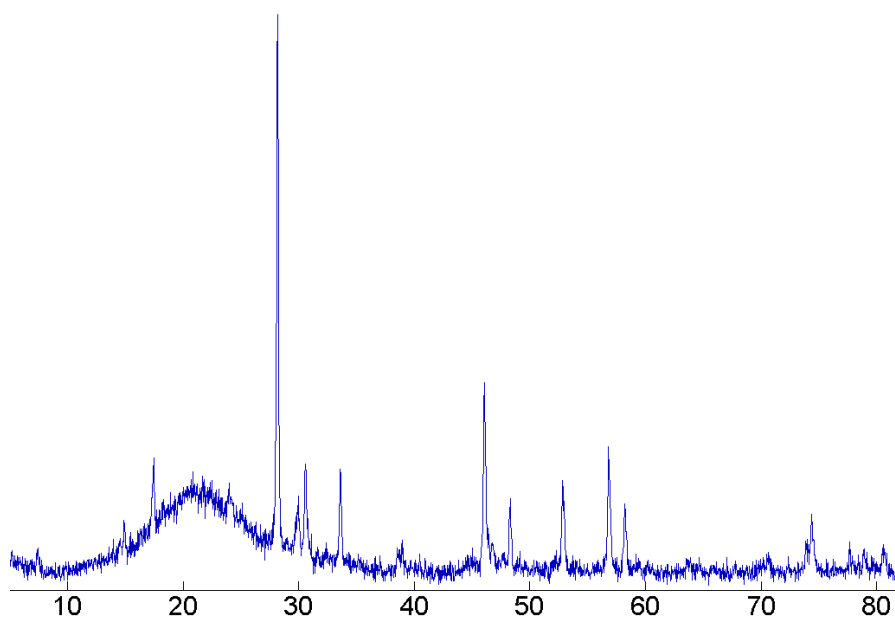


Рис. 5. Дифрактограмма $\text{Ce}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3)$.

Таблица

Рентгенографические данные

2([obs]	h	k	l	2([calc]	obs-calc	Int.
7,403	1	0	0	7,421	−0,0174	3,8
14,889	2	0	0	14,872	0,0169	5,2
17,402	−2	0	1	17,400	0,0027	12,1
23,992	−2	0	2	23,994	−0,0020	3,8
	−3	0	1	24,029	−0,0370	
28,156	1	1	1	28,151	0,0056	100,0
29,911	−1	0	3	29,918	−0,0071	7,5
30,584	1	0	3	30,580	0,0040	16,5
33,612	2	0	3	33,604	0,0079	18,2
46,072	3	1	3	46,104	−0,0323	34,3
48,287	1	1	4	48,256	0,0315	12,5
52,865	6	1	0	52,861	0,0037	17,0
56,844	−1	1	5	56,856	—	22,0
	−7	0	2	56,878	0,0115	
58,236	2	2	2	58,208	−0,0344	12,1
	−2	1	5	58,232	0,0280	
					0,0035	

Рентгенографические данные кристаллогидрата молибдата церия $\text{Ce}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3)$ хорошо согласуются с данными банка [9], однако они не соответствуют данным банка [10]. Следует отметить, что исходные компоненты практически отсутствуют.

Таким образом, в результате исследования получен кристаллогидрат молибдата церия в виде кристаллического соединения, не растворимого в воде. Рентгенографическое исследование показало, что соединение, синтезированное нами ($\text{Ce}_2\text{MoO}_4 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$) после сушки при 300°C , соответствует соединению состава $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ [9].

Проведенные исследования дают основание полагать, что нами синтезировано новое соединение – кристаллогидрат молибдата церия.

**ՅԵՐԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՀԻԴՐԱՏԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ**

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ

Մինթեզացված ցերիումի մոլիբդատի բյուրեղահիդրատի իսկությունը պարզելու նպատակով անց են կացվել էլեկտրոն-միկրոսկոպիկ, ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ և ռենտգենոֆրաֆիկ հետազոտություններ:

**PHISIC-CHEMICAL RESEARCH
OF CRYSTALOHYDRATE MOLIBDATES OF CERIUM**

L. G. NERSISYAN

In order to determine truthfulness of synthesised crystalohydrate molibdate of cerium had been carried out electron-microscope, IK spectroscopic and rentgenoscope researches.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Информационные технологии и управление, 2001, №2, с. 109.
- [2] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 67.
- [3] *Нерсисян Л.Г., Власов В.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 133.
- [4] *Нерсисян Л.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 36.
- [5] *Нерсисян Л.Г., Бурдина К.П., Жижин М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 120.
- [6] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966.
- [7] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джурицкий В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №3, с. 489.
- [8] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джурицкий В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №1, с. 156.
- [9] 30-0303 31-0333, 28-0453, 1997 JCPDS – International Centre Data. All rights reserved PCPDFWIN, v. 1, 30.
- [10] 76-1040, 1998 JCPDS – International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN, v. 2, 01.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **57, №3, 2004** Химический журнал Армении

УДК 543.54;546.621:533.583

**ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ЕГО
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

С. С. АЙРАПЕТЯН, А. А. ТОРГОМЯН, А. О. САРГСЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 I 2004

Рассмотрены вопросы нанесения кремнеземного покрытия на поверхность пористого активного оксида алюминия. Последний был получен термической обработкой гидроксида алюминия производства Донецкого металлургического завода при температуре 500°C в течение 5 ч.

Пористые характеристики оксида алюминия до и после нанесения кремнеземного покрытия изучены методом БЭТ на приборе "Accusorb 2300A" (Micromeritics, США). Рассмотрена также возможность модифицирования поверхности полученных систем хлорсиланом (С8) и применения таких систем в качестве упаковочных материалов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показано, что кремнеземное покрытие создает благоприятные условия для успешного модифицирования поверхности силанами. Исходя из хроматографических исследований показано, что на основе оксида алюминия путем нанесения кремнеземного покрытия могут быть получены упаковочные материалы для обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Рис. 2, библи. ссылок 10.

Без решения вопросов модифицирования поверхности пористых материалов различными функциональными группами невозможно получение сорбентов и носителей для хроматографии. В настоящее время поиск новых типов пористых сорбентов и носителей для хроматографии и особенно для ВЭЖХ с комплексом заданных свойств остается весьма актуальным.

Возможность ковалентного закрепления органических соединений на поверхности кремнезема преимущественно обусловлена наличием на его поверхности силанольных групп [1-2]. Накопленный большой опыт по модифицированию кремне-

земных поверхностей различными функциональными группами указывает на то, что получение подложек с активными силанольными Si-OH группами на их поверхности является решающим фактором.

В настоящей работе рассмотрены вопросы получения активных силанольных групп на поверхности пористого оксида алюминия. Из литературных источников, посвященных нанесению кремнеземистых покрытий на различные подложки [3-8], следует, что существует ряд способов нанесения кремнеземного покрытия.

Айлер [9] считает, что одной из важных модификаций является поверхность кремнезема, получаемая при его взаимодействии с алюминат-ионами. Существует очень сильное специфическое взаимодействие между оксидами Al_2O_3 и SiO_2 , что доказывается чрезвычайно низкой растворимостью алюмосиликатных ионов. Повышенная устойчивость в широкой области pH может расширить практическое применение подобных систем. Известно, что использование чисто кремнеземных и чисто алюмоксидных пористых подложек ограничено узким рабочим интервалом pH. Поэтому применение таких новых композиционных материалов может решить вопросы стабильности в широком диапазоне pH [10].

Обычно перед модифицированием кремнеземные сорбенты подвергаются регидроксилированию с целью восстановления и активации силанольных групп. В ряде случаев в результате регидроксилирования невозможно полностью восстановить и активировать все силанольные группы. Например, когда такие системы являются кристаллическими модификациями SiO_2 . С другой стороны, если приходится работать с некремнеземными сорбентами, у которых на поверхности вообще нет силанольных групп, то без предварительного нанесения кремнеземных покрытий на такие подложки невозможно проводить модифицирование их поверхности группами, ориентированными на силанольные группы. Следовательно, одним из способов быстрого регидроксилирования поверхности как кремнеземного, так и некремнеземного происхождения можно считать нанесение кремнеземного покрытия на поверхность этих систем. Исследование вопросов нанесения кремнеземного покрытия на различные кремнеземные поверхности не входит в цели настоящей работы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для нанесения на него кремнеземного покрытия использовали оксид алюминия, полученный на основе термической обработки гидроксида алюминия производства Донецкого металлургического завода при температуре 500°C в течение 5 ч.

Методика нанесения кремнеземного покрытия на поверхность частиц оксида алюминия заключается в следующем. Порошкообразный гидроксид алюминия после фракционирования водной седиментацией (на фракции 2.0; 3.0; 5.0 мкм) отфиль-

травывали и сушили при 150°C. Седиментацию проводили в стеклянном цилиндре высотой 30 см, вместимостью 1000 см³. Высота столба суспензии 20 см. Фракции отбирали 10-15 раз соответственно через 24, 16, 8 ч. Для получения образцов оксида алюминия эти фракции прокаливали при 500°C в течение 5 ч. Полученные таким образом образцы оксида алюминия суспендировали при постоянном перемешивании в нагретой до температуры кипения дистиллированной воде. Затем к полученной суспензии медленно добавляли разбавленное жидкое стекло (2 масс. % по SiO₂) с силикатным модулем М (3 (М – мольное отношение SiO₂/Na₂O)). При этом количество раствора жидкого стекла выбирали таким образом, чтобы массовое отношение оксида алюминия к диоксиду кремния было примерно 7-8. В процессе добавления раствора жидкого стекла объем исходной суспензии поддерживали постоянным. После введения всего заданного количества раствора жидкого стекла нагревание прекращали, суспензию охлаждали до комнатной температуры, декантировали, промывали на фильтре дистиллированной водой и фильтровали. Полученный порошок высушивали в сушильном шкафу при температуре 250°C и подвергали термообработке при 500°C в муфельной печи в течение 5 ч. После такого нанесения кремнеземного покрытия на поверхности оксида алюминия осаждается около 10% SiO₂. Начальный объем пор, измеренный по сорбции паров бензола ($V_s = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$), уменьшился при этом до 0,24 см³/г. Остальные параметры пористой структуры определяли на приборе "Accusorb 2300 A" (фирма Micromeritics, США). Удельная поверхность исходного оксида алюминия 116, после нанесения кремнеземного покрытия – 84 м²/г.

Модифицирование поверхности октилхлорсиланом проводили согласно [1, 2].

Хроматографирование тестовой смеси осуществляли на ВЭЖХ хроматографе фирмы Biotronic BI 8100 с детектором «Spectro Monitor 5000» на фотодиодной матрице (254 нм). В качестве мобильной фазы использовали смесь ацетонитрил-вода с объемным соотношением компонентов 40:60; скорость потока элюента 1,0 мл/мин; давление 75 бар. Для хроматографирования использовали колонку размерами 150·4.6 мм. Использовали гидроксид алюминия квалификации «ч.д.а»; ацетонитрил, вода, а также тестовая смесь (урацил, фенол, бензол, толуол, нафталин) имели квалификацию «для хроматографии».

Обсуждение результатов

На рис.1 представлены изотермы адсорбции азота на оксиде алюминия до (кр. 1) и после (кр. 2) нанесения кремнеземного слоя на его поверхность (а), а также интегральные кривые распределения пор по размерам для указанных систем (б).

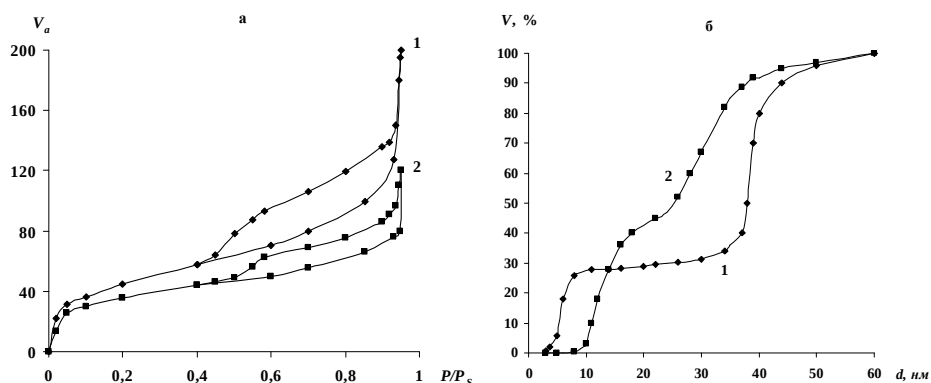


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а) азота на оксиде алюминия до (кривая 1) и после (кривая 2) нанесения кремнеземного слоя и интегральные кривые распределения пор по размерам (б) для соответствующих образцов.

Как видно из рисунка, исходный образец оксида алюминия характеризуется бипористой структурой с порами со средними размерами 5 и 39 нм. После нанесения кремнеземного покрытия на поверхность оксида алюминия наблюдается уменьшение размеров крупных пор. Если у исходного образца распределение крупных пор по размерам наблюдается в области 36-44 нм, то после нанесения кремнеземного покрытия они распределены в пределах 20-40 нм. Наблюдается также увеличение среднего диаметра более мелких пор до 12 нм. По всей видимости, это является результатом исчезновения части мелких пор и уменьшения размеров части более крупных пор. Об этом свидетельствует также «сглаживание» интегральной кривой распределения пор по размерам. Четко выраженная бипористость структуры практически исчезает после нанесения кремнеземного покрытия на поверхность оксида алюминия.

На рис. 2 представлена хроматограмма тестовой смеси (урацил, фенол, бензол, толуол, нафталин) на оксиде алюминия с кремнеземным покрытием с фазой C_8 (размер частиц 5,0 мкм, упакован в колонки размерами 150·4,6 мм). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил-вода с объемным соотношением 40:60 при скорости потока 1 мл/мин.

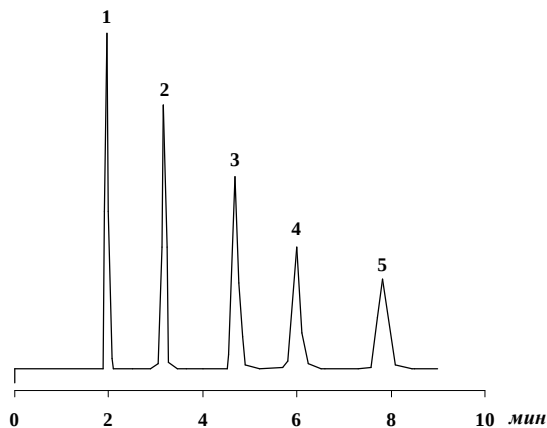


Рис.2. Хроматограмма тестовой смеси: 1 – урацил, 2 – фенол, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – нафталин на сорбенте $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 + \text{C}_8$.

Из вышеизложенного следует, что нанесение силикатного покрытия на поверхность оксида алюминия создает благоприятные условия для модификации поверхности этих систем различными органическими соединениями, в частности, фазой C_8 . По-видимому, сокращение удельной поверхности обусловлено как геометрическим модифицированием поверхности оксида алюминия при кипячении с жидким стеклом, так и осаждением кремнезема. На основе оксида алюминия путем нанесения кремнеземного покрытия могут быть получены упаковочные материалы для обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՄԻԼԻԿԱԶՈՂԱՑԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա.ԹՈՐԳՈՍՅԱՆ, Հ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Քննարկվել են ծակոտկեն ակտիվ ալյումինի օքսիդի մակերեսի վրա սիլիկահողային ծածկույթի նստեցման հարցերը: Վերջինս ստացվել է Դոնեցկի մետալուրգիական գործարանի արտադրության ալյումինի հիդրօքսիդից 500°C ջերմաստիճանում 5-ժամյա ջերմային մշակման միջոցով: Ալյումինի օքսիդի ծակոտկեն բնութագրերը մինչև սիլիկահողային ծածկույթի նստեցումը և դրանից հետո ուսումնասիրվել են ԲԷԹ-եղանակով “Accusorb 2300A” (Micromeritics, ԱՄՆ) սարքի օգնությամբ: Քննարկվել է նաև քլորսիլանով (C_8) ստացված համակարգերի մակերեսի մոդիֆիկացման հնարավորությունը և նման համակարգերի կիրառումը որպես աշտարակների լցանյութեր բարձրարդյունավետ հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի (ԲԱՀՔ) համար: Ցույց է տրվել, որ սիլիկահողային ծածկույթը բարենպաստ պայմաններ է ստեղծում սիլաններով մակերևույթի հաջող մոդիֆիկացման համար: Ելնելով քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրություններից ցույց է տրվել, որ ալյումինի օքսիդի հիման վրա սիլիկահողային ծածկույթի նստեցման ճանապարհով կարող են ստացվել շրջված ֆազային ԲԱՀՔ-աշտարակների լցանյութեր:

THE INFLUENCE OF THE SILICA COATING ON THE ALUMINA SURFACE ON SOME ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

S. S. HAYRAPETYAN, A. A. TORGOMYAN,
H. H. SARGSYAN and H. G. KHACHATRYAN

Problems of the deposition of the silica coatings on the porous active alumina surface have been considered. The latter has been obtained by means of the hydrothermal treatment of the aluminum hydroxide (manufactured by Donetsk metallurgical plant) at 500°C temperature during 5 hours. Porous characteristics of the aluminum oxide before and after deposition of the silica coating have been studied by means of the BET method using Accusorb 2300A instrument (Micromeritics, USA). It has been considered also modifying possibility of the obtained systems' surface by chlorosilane (C₈) and application of such systems as packing materials for high performance liquid chromatography (HPLC). It has been shown that the silica coating creates auspicious conditions for successful modifying of the surface by silanes. Issuing from chromatographic studies it has been shown also that packing materials for reversed-phase HPLC may be obtained on the base of aluminum oxide by means of the silica coating deposition.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии (под ред. Лисичкина Г.В.). М., Химия, 1986, 248 с.
- [2] *Neue U.D.* HPLC columns. Theory, Technology and Practice. Wiley-VCH, 1997, 393 p.
- [3] *Zhang L., Papaethymiou G.G.* // Nanostructural Materials, 1997, v. 9, p. 185.
- [4] *Li D., Wu D., Wang X.* // Material Research Bulletin, 2001, v. 36, p. 2437.
- [5] *Xue J.M., Zhou Z.H., Wang J.* // Materials Chemistry & Physics, 2002, v. 75, p. 81.
- [6] *Zhou Z.H., Xue J.M.* // Materials Chemistry & Physics, 2002, v.75, p.181.
- [7] *Furusawa K., Matsumura H., Majima T. J.* // Coll. Interface Sci., 2003, v. 264, p.95.
- [8] *Atarashi T., Kim V.S., Fujita T., Nakatsuka K. J.* // J. Magnet. & Magn. Mat., 1999, v. 201, p. 7.
- [9] *Айлер Р.К.* Химия кремнезема, т. 2, М., Мир, 1982, 1127 с.
- [10] Resolution that Lasts Agilent ZORBAX RP-HPLC Columns for Analytical Chemistry. Agilent Technologies, 2000, p. 30.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 46-23 + 547.496.3

**N,N-ДИФЕНИЛ- И N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА(IV)**

Ս. Ս. ЗАКАРЯՆ, Գ. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՏԱՓՈՇՆԻԿՈՎԱ և Ա. Գ. ՎԱՇԱԿՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 VI 2003

Изучено электрохимическое поведение N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин и селена(IV) на платиновом и графитовом электродах. Определены оптимальные условия протекания электродных и химических реакций на фонах серной и соляной кислот. Разработан и применен метод амперометрического титрования для определения микроколичеств селена в пищевых добавках «Селен-Актив» и «Селен-ВЭЛ».

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В последние годы особое внимание привлекают микроэлементы, крайне необходимые для нормальной жизнедеятельности человека. К числу таких элементов относится и селен. Ранее селен считался высокотоксичным, однако затем выяснилось, что его дефицит в организме приводит к ряду серьезных заболеваний. В организме селен замещает серу в белках, образуя селеноцистин и селенометионин, он содержится в ферменте – глутатионпероксидазе [1]. Селен – мощный антиоксидант. Он препятствует пероксидному окислению клеточных мембран. Исследовано позитивное влияние диеты, обогащенной селеном, на возникновение лейкозов, индуцированных радиацией [2]. Известно торможение селенитом натрия канцерогенеза [3]. Описано также антиоксидантное действие селена при комбинированном лечении злокачественных опухолей [4]. Разработаны и рекомендованы к применению лекарственные препараты, содержащие селен в органи-

ческих формах. В отличие от неорганических они безвредны для организма. В связи с вышеизложенным встает вопрос о разработке надежных, чувствительных и селективных методов определения микроколичеств селенорганических соединений. Литературные данные немногочисленны – описано флуориметрическое определение селена 3,3'-диаминобензидином, экстракционно-фотометрическое определение *o*-фенилендиамином [5]. Есть работа, посвященная сорбционно-флуориметрическому определению селена в пищевой добавке «Селен-ВЭЛ» и витаминно-минеральном комплексе «Лайфпак-Юниор» [6]. Метод основан на разложении образцов в микроволновой печи, сорбции селена на полиуретане в присутствии 2,3-диаминонафталина с последующим флуориметрическим определением селена в виде 4,5-бензпиазоселенола.

Целью настоящей работы является разработка амперометрического метода определения микроколичеств селена, находящегося в органических формах. В качестве реагентов предлагаются N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор селена(IV) готовили согласно прописи [7]. Стандартные растворы N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин готовили растворением в смеси ацетона и этанола (2 : 3) точных навесок перекристаллизованных реагентов. Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме. В качестве индикаторных применяли платиновый и графитовый (из спектрально чистого графита, пропитанного парафином) электроды. Электрод сравнения – ртутный.

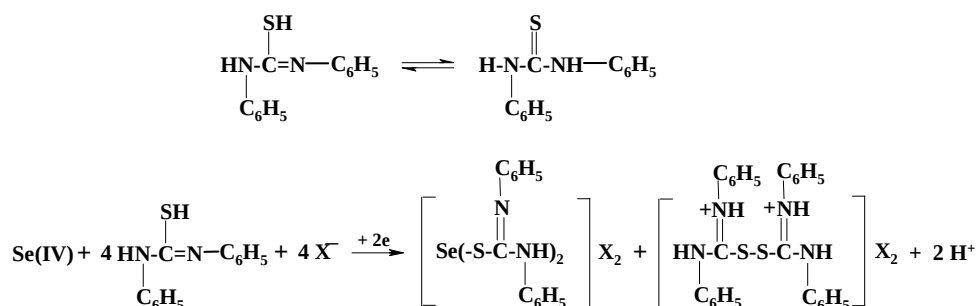
Для выбора постоянного значения потенциала были изучены вольт-амперные характеристики реагирующих компонентов. Предварительно было выяснено, что ацетон и этанол, используемые для растворения реагентов, на фонах соляной и серной кислот не электроактивны.

Окисление N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин на платиновом электроде начинается с потенциала +0,8 В, величина предельного тока остается постоянной до +1,3 В. Вольт-амперные кривые, снятые в прямом и обратном направлениях, образуют петлю гистерезиса. Подобный эффект наблюдается в тех случаях, когда происходит нарушение кислородного баланса за счет адсорбции растворенного кислорода, что характерно для платинового электрода. Учитывая преимущества графитового электрода (достаточная величина перенапряжения водорода и легкость его очистки), на нем были сняты также вольт-амперные кривые реагентов и селена(IV). Высота полярографических волн на фоне 5-10 М Н₂SO₄ прямо пропорциональна концентрации селена(IV).

Таким образом, титрование селена(IV) N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами может быть проведено в нескольких вариантах:

- 1) $E = +1,2 \text{ В}$ на фоне серной или соляной кислот (платиновый электрод);
- 2) $E = +1,3 \text{ В}$ на фоне серной или соляной кислот (графитовый электрод);
- 3) $E = -0,6 \text{ В}$ (графитовый электрод).

Кривые амперометрического титрования, полученные при титровании по току окисления реагентов (варианты 1, 2), имеют $_$ – образный вид. Если же титрование проводится по току восстановления селена (вариант 3), то кривая титрования приобретает $_$ – образный вид. При добавлении вышеупомянутых реагентов к раствору селена(IV) выделения элементарного селена не наблюдается – образуется соединение желтого цвета. Перегиб на кривых амперометрического титрования наблюдается при мольном соотношении $\text{Se(IV)}: \text{R} = 1:4$, поэтому протекающее взаимодействие может быть представлено следующей схемой:



Вышеуказанное мольное соотношение сохраняется при титровании в 5-13 М H_2SO_4 и 5-9 М HCl . В дальнейшем титрование проводили в среде 9 М H_2SO_4 и 7 М HCl . Интервалы концентраций Se(IV) , при которых наблюдается прямо пропорциональная зависимость между концентрацией и диффузионным током, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Подчиняемость основному закону амперометрии

Электрод; Const E.	Среда	Интервал определяемых концентраций селена(IV), моль/л
Платина; +1,0 В	7 М HCl	$2,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-5}$
Платина; +1,2 В	9 М H_2SO_4	$4,0 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-5}$
Графит; -0,6 В	9 М H_2SO_4	$2,0 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$
Графит; +1,3 В	9 М H_2SO_4	$2,0 \cdot 10^{-3} - 7,8 \cdot 10^{-5}$

Данные определения Se(IV) с использованием N,N -дифенил- и $\text{N,N}'$ -дифенилтиомочевин существенно не отличаются. Минимальное определяемое содержание селена(IV) составляет 3,2 мкг/мл. Данные по статистической обработке экспериментальных данных представлены в табл. 2. Погрешность определения

селена N,N-дифенил- и N,N^I-дифенилтиомочевинами находится в допустимых пределах.

Таблица 2

Правильность результатов анализа

$V = 25 \text{ мл}$, $n = 3$; $t_{\alpha} = 4,3$; графитовый электрод, $E = -0,5 \text{ В}$

Введено Se(IV), мг/мл	Найдено Se(IV), мг/мл	S	$C \pm (t_{\alpha} \cdot S)/n^{0,5}$	$S_r = \frac{\bar{S}}{100\%} \cdot$	$\Delta = 100 (t_{\alpha} \cdot$ $S)/n^{0,5}$
0,00619	0,00633	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$(63,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	0,73	1,74
0,06190	0,06246	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$(62,5 \pm 3,1) \cdot 10^{-3}$	1,96	4,90
0,15480	0,15370	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$(153,7 \pm 5,9) \cdot 10^{-3}$	1,55	3,86

Метод амперометрического титрования селена(IV) N,N-дифенил- и N,N^I-дифенилтиомочевинами применен для определения содержания селена в пищевых добавках «Селен-Актив» и «Селен-ВЭЛ».

Ход анализа. При анализе «Селен-Актив» навеску (0,5-1,0 г) исследуемого образца обрабатывают 5 мл конц. H₂SO₄ в течение 20 мин, затем при слабом нагревании по каплям добавляют конц. HNO₃ и нагревают на водяной бане в фарфоровой чашке до полного удаления оксидов азота. После разложения серной кислоты добавляют 5 мл раствора соляной кислоты (1:1) и нагревают при температуре ниже 100°C для восстановления Se(VI) до Se(IV) [1]. Остаток переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой.

При анализе «Селен-ВЭЛ» навеску (0,5-1,0 г) исследуемого образца обрабатывают 5 мл смеси конц. HNO₃ и HClO₄, затем по каплям добавляют пероксид водорода. Для полного восстановления Se(VI) до Se(IV) добавляют раствор HCl [8]. Остаток переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой.

К 10,0 мл аликвоты добавляют 12,5 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем до 25,0 мл в мерной колбе. Титрование проводят при $E = +1,2 \text{ В}$ рабочим раствором N,N-дифенил- или N,N^I-дифенилтиомочевины с концентрацией 0,01 моль/л.

Результаты определения представлены в табл. 3.

Определение селена в пищевых добавках

Анализируемый образец	Содержание селена в таблетке, мг	Найдено селена, мг	Погрешность определения, % отн.
«Селен-Актив»	0,0500	0,0530	6,0
«Селен-ВЭЛ»	0,0110	0,0119	8,1

Таким образом, разработанный амперометрический метод отличается от описанного в литературе [6] простотой выполнения, а N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины могут быть предложены в качестве реагентов для амперометрического определения органических форм селена, содержащихся в пищевых добавках.

N,N-ԴԻՖԵՆԻԼ- ԵՎ N,N'-ԴԻՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՑՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՍԵԼԵՆ(IV)-Ի ԱՄՊԵՐՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՌԵԱԳԵՆՆԵՐ

Շ. Ս. ԶԱԳԱՐԻՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է N,N-դիֆենիլ- և N,N'-դիֆենիլթիոսիմիզանյութերի, ինչպես նաև սելեն(IV)-ի էլեկտրաքիմիական վարքը պլատինե և գրաֆիտե էլեկտրոդների վրա: Որոշվել են ծծմբա- և աղաթթվական ֆոների վրա էլեկտրոդային և քիմիական ռեակցիաների ընթացքի համար օպտիմալ պայմանները: Մշակվել և փորձարկվել է «Սելեն-Ակտիվ» և «Սելեն-ՎԷԼ» սննդային հավելուկների վրա սելենի միկրոքանակների որոշման ամպերաչափական եղանակ:

N,N-DIPHENYL- AND N,N'-DIPHENYLTHIOUREAS AS REAGENTS FOR AMPEROMETRIC DETERMINATION OF SELENIUM(IV)

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

Electrochemical behavior of N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas as well as selenium(IV) on platinum and graphite electrodes have been studied. Optimal conditions of passing for electrode and chemical reactions at the sulphuric and hydrochloric acids' backgrounds have been estimated. N,N-Diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas undergo oxidation both on the platinum and graphite electrodes at $E = +1,2$ V potential values. Se(IV) undergoes reduction on graphite electrode at $E = -0,6$ V. Amperometric titration curves have correspondingly $_ / -$ type when titration was carried by reagent oxidation stream or $_ _$ - shapes when applying titration by Se(IV) reduction stream. The extreme on the curves is observed at molar ratio $[Se(IV)] : R = 1 : 4$. The range of determining concentrations of Se(IV) is $2,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. A method for amperometric determination of selenium microquantities has been elaborated and applied on «Selenium-Active» and «Selenium-VEL» food additives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. М., Агропромиздат, 1985, с.108.
- [2] Книжников В.А., Комлева Н.А., Шандала Н.К. Патология человека и роль препаратов селена и пантов в ее терапии. Чита, 1993, с.52.
- [3] Стадникова Н.М. // Вопросы онкологии, 1991, № 11-12, с.1077.
- [4] Суколинский В.Н. // Вопросы онкологии, 1990, № 2, с.138.
- [5] Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов / под ред. Д.Больша. М., ИЛ, 1963, с.108.
- [6] Пяткова Л.Н. Дмитриенко С.Г. Золотов Ю.А. // Заводская лаборатория, 2003, т.69, № 4, с.13.
- [7] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд. АН СССР, 1962, с.142.
- [8] Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Научно-техническое изд-во, 1957, с.358.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.435 + 547.78+547.464

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β - ИЛИ γ -ГИДРОКСИАЛКИЛАРАЛЬДИМИНОВ С
ЯНТАРНЫМ АНГИДРИДОМ. СИНТЕЗ N-/2-ИЛИ 3-
ГИДРОКСИ/АЛКИЛСУКЦИНИМИДОВ

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 IV 2003

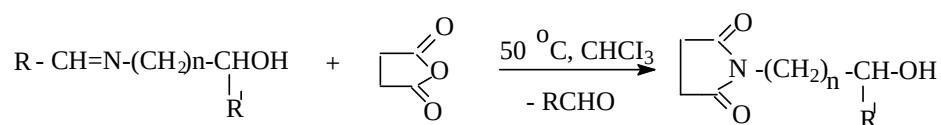
Найдено, что при взаимодействии β - или γ -гидроксиалкиларальдиминов с янтарным ангидридом образуются N-/2-или 3-гидрокси/алкилсукциними́ды. Показано, что такой ход взаимодействия обусловлен, во-первых, тем, что указанные ими́ны способны проявлять свойства кольчато-цепной таутомерии, и во-вторых, образование продукта происходит не через присоединение к C=N связи линейного таутомера, а через замещение с участием циклического таутомера.

Библ. ссылок 6.

Известно, что ими́ны взаимодействуют с ангидридами двухосновных кислот, образуя промежуточные аддукты, которые в зависимости от условий проведения реакции превращаются либо в моноамиды соответствующих двухосновных кислот, либо в лактамы (1-3). В отличие от сказанного недавно нами было показано, что при взаимодействии янтарного ангидрида с аральдими́нами, полученными из β -аминоспиртов, образуются N-(2-гидрокси) алкилсукциними́ды (4).

В продолжение этих исследований изучено взаимодействие β - или γ -гидроксиалкиларальдиминов I с янтарным ангидридом с целью выяснения общности найденной реакции и ее химизма. Поставленная цель интересна и тем, что по этому пути синтез указанных сукциними́дов, в отличие от известного метода (5), происходит в более мягких условиях. Опыты показали, что исследуемая реакция

имеет общий характер. При 50°C в абсолютном хлороформе с выходами 60-80% образуются соответствующие сукцинимиды II.

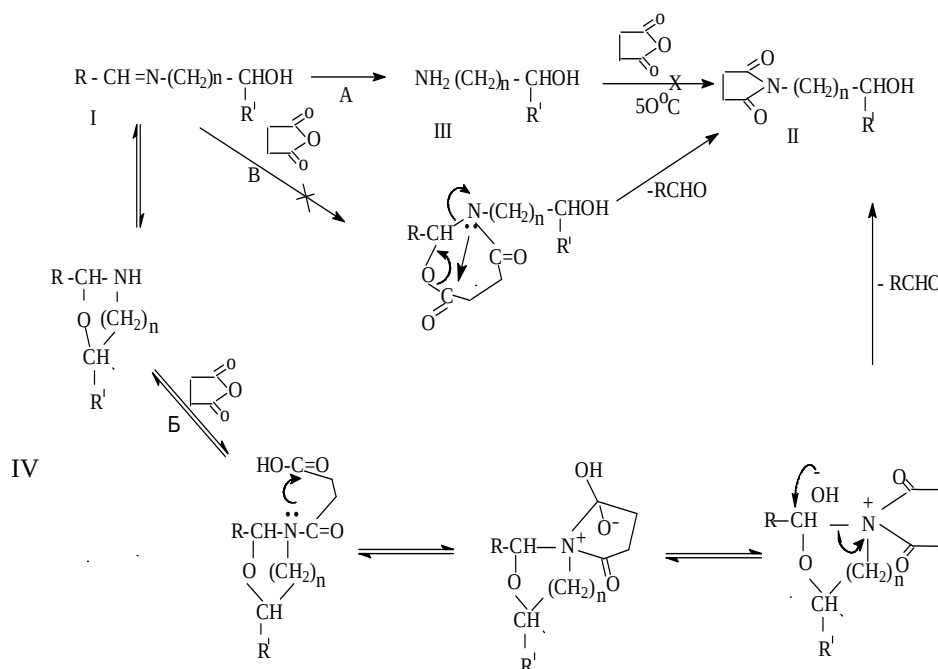


I а-г

II а-г

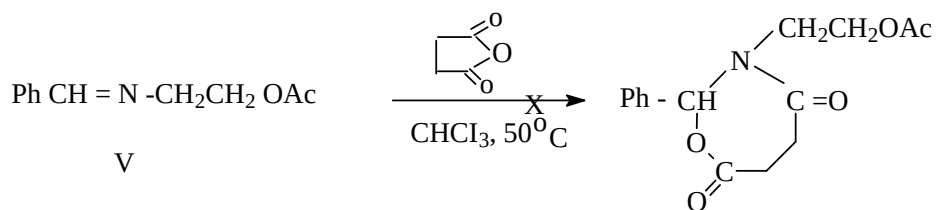
а) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $n=1$, $\text{R}'=\text{H}$; б) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $n=1$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; в) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$, $\text{R}'=\text{H}$; г) $\text{R}=\text{n}-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $n=1$, $\text{R}'=\text{H}$.

Надо отметить, что образование сукцинимидов II происходит не через генерирование аминспиртов III, как можно было предположить (путь А), поскольку, как известно, в этом случае должен был получиться моноамид янтарной кислоты (6). На наш взгляд, образование сукцинимидов II, по-видимому, обусловлено способностью иминов I давать циклические таутомеры IV, которые и выступают в роли относительно сильных нуклеофилов (путь Б).

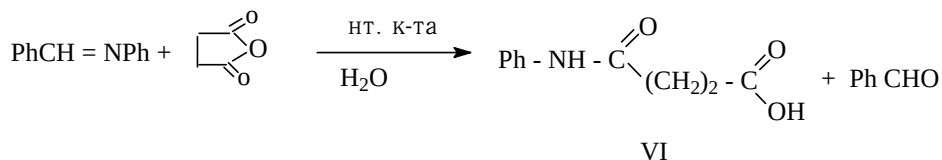


Следует отметить, что такой ход реакции подтверждается тем, что если гидроксильную функцию в имине I защитить ацетатной группой, то в отмеченных условиях соединение V с янтарным ангидридом не реагирует. Последнее

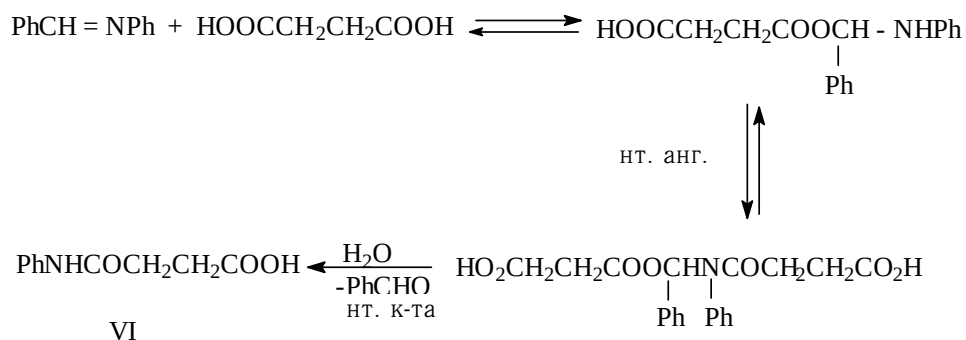
обстоятельство одновременно исключает и путь В, т. е. янтарный ангидрид не присоединяется к C=N связи.



Последний факт кажется очень странным, если иметь в виду те литературные данные, согласно которым, янтарный ангидрид присоединяется к иминной связи. Можно было предположить, что такое различие в поведении C=N связи обусловлено структурной особенностью иминов I. Однако при повторении известного в литературе опыта [I] выяснилось, что бензальданилин в кипящем абсолютном бензоле не реагирует с янтарным ангидридом. Указанное взаимодействие не происходит даже в присутствии янтарной кислоты. Однако при проведении той же реакции в присутствии воды присоединение происходит с образованием моноамида янтарной кислоты VI.



Отдельным опытом было показано, что бензальданилин не реагирует с водой в присутствии янтарной кислоты, а это означает, что гидролиз является последней стадией реакции и в отличие от остальных стадий является необратимым процессом.



Последнее обстоятельство говорит и о том, что с янтарным ангидридом действительно реагирует NH группа циклического таутомера иминов I.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе “Perkin-Elmer R-12B” (60 МГц) и “Mercury 300 Varian” (300 МГц) с внутренним стандартом ТМС. ИК спектры сняты на приборе “Specord 75-IR”.

Взаимодействие β -гидроксиалкиларальдимины (Ia) с янтарным ангидридом. Смесь 3 г (0,02 моля) ими́на Ia, 15 мл сухого хлороформа и 3 г (0,03 моля) янтарного ангидрида нагревают при 50°C в течение 4 ч. После охлаждения и отгонки растворителя перегонкой из остатка получают 1,5 г бензальдегида с т.кип. 50-55°C/7-8 мм, n_D^{20} 1,5418 и 2,7 г (94%) N /2-гидрокси/ этилсукцинимида (IIa) с т.кип. 170°C/4 мм, т.пл. 57° С [5].

Взаимодействие β -гидроксиалкиларальдимины (Iб) с янтарным ангидридом. Аналогично из смеси 2,45 г (0,015 моля) ими́на Iб, 1,6 г (0,016 моля) янтарного ангидрида и 15 мл хлороформа получают 1 г бензальдегида и 1,8 г (75%) N-(2-гидрокси)пропилсукцинимида (IIб) с т.кип. 165° С/4 мм, n_D^{20} 1.5082. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 1,0 д (3H, CH_3); 2.57 с (4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3.18-3.4 м (2H, CH_2N); 3,8 м. (1H, CH); 4.4 ш (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600—3100 (OH), 1710 (CON). Найдено, %: N 8.53. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено, %: N 8,91.

Взаимодействие β -гидроксиэтил-п-нитробензальдимины (Iг) с янтарным ангидридом. Аналогично из смеси 3 г (0,015 моля) ими́на Iг и 1,7 г (0,017 моля) янтарного ангидрида получают 0,9 г пара-нитробензальдегида с т.пл. 105-106° С и 1,5 г (70%) N (2-гидрокси) этилсукцинимида (IIa) с т.пл. 57°C.

Взаимодействие γ -гидроксипропилбензальдимины (Iв) с янтарным ангидридом. Аналогично из 3,3 г (0,02 моля) ими́на Iв и 2,4 г (0,024 моля) янтарного ангидрида получают 0,95 г бензальдегида и 1,9 г (60,5%) N (3-гидрокси)пропилсукцинимида (IIв) с т.кип. 183° С/2-3 мм, n_D^{20} 1.4990. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д. (CCl_4): 1,55 м (2H, CH_2 CH_2CH_2); 2.57 с (4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3.2-3.85 м (4H, CH_2N и CH_2O); 5.15 ш (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600-3100 (OH), 1750 (CON). Найдено, %: N 8.47. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено, %: N 8,91.

Взаимодействие бензальданилина с янтарным ангидридом в присутствии янтарной кислоты и воды. Смесь 3,62 г (0,02 моля) бензальданилина, 2,5 г (0,025 моля) янтарного ангидрида, 0,3 г (0,0025 моля) янтарной кислоты и 0,4 мл воды в 30 мл бензола нагревают с обратным холодильником в течение 30 ч. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы фильтруют и после перекристаллизации из ацетона получают 2,8 г (79%) сукцинаниловой кислоты (VI) с т.пл. 143-144°C [I].

β- ԿԱՄ Կ-ՀԻԴՐՕՔՍԻԱԼ ԿԻԼԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԱԹԱԹՔԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՀԵՏ: N-(2-ԿԱՄ 3-ՀԻԴՐՕՔՍԻ) ԱԼԿԻԼՍՈՒԿՅԻՆԻՄԻՂՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

Ցույց է տրվել, որ β-կամ Կ-հիդրօքսիալկիլարալդիմինների եւ սաթաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցությունից առաջանում են N-(2-կամ 3-հիդրօքսի)ալկիլսուկցինիմիդներ: Պարզվել է, որ փոխազդեցության այդպիսի ընթացքը պայմանավորված է նրանով, որ նշված իմինները կարող են ցուցաբերել օդակազծային տաուտոմերիա, իսկ նշված արգասիքի առաջացումը ընթանում է ոչ թե զծային տաուտոմերի C=N կապին ռեագենտի միացմամբ, այլ օդակային տաուտոմերի մասնակցությամբ ընթացող տեղակալմամբ:

**THE INTERACTION OF β-OR Կ-HYDROXYALKYLARALDIMINES
WITH SUCCINIC ANHYDRIDE. SYNTESIS OF N-(2-OR 3-HYDROXY)
ALKYLSUCCINIMIDES**

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

It has been shown, that such unexpected run of the interaction is stipulated, first of all, by the fact that the indicated imines have the ability to exhibit properties of ring-chain tautomerism, and secondly, the formation of the product is not the result of addition of a linear tautomer to C=N bond, but is the result of substitution with participation of ring form tautomer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Castagnoli N.* // J Org. Chem., 1969, v. 34, №10, p. 3187.
- [2] *Cushman M., Gentry J., Dekow F. W.* // J. Org. chem., 1977, v. 42, №7, p. 111.
- [3] *Haimova M.A., Mollow N.M., Jvanova S.C., Dimitrova A.J., Ognyanov V.J.* // Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 331.
- [4] *Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 133.
- [5] *Николаев А.Ф., Ушаков С.Н.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1957, с. 1235.
- [6] *Chiron R., Groff J.* // Bull. Soc. Chim France, 1967, p. 1904.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.33.34+547.384

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ П-
ХЛОР- И П-МЕТОКСИФЕНАЦИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Г. Т. САРГСЯН, Л. А. БАБАЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 2003

Взаимодействие аммониевых солей, содержащих наряду с *п*-хлорфенацильной 2-бутинилъную или 3-хлор-2-бутинилъную группу, с 5% водным раствором гидроксида калия приводит к образованию одного и того же продукта – производного циклопентенона, в то время как соли, содержащие *п*-хлорфенацильную и 3-фенил-2-пропинилъную группы, в аналогичных условиях образуют тетразамещенные производные фурана. Выявлено, что эти соли в условиях реакции наряду с перегруппировкой подвергаются расщеплению с образованием *п*-хлорбензойной кислоты и нового иллада, который стабилизируется за счет 3,2-перегруппировки Стивенса. Аммониевые соли, содержащие наряду с *п*-метоксифенацильной алкен-2-илъную группу, в аналогичных условиях или под действием кристаллической соды без растворителя подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке Стивенса, а соли с бензилъной группой из возможных конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле вступают в 1,2-перегруппировку Стивенса.

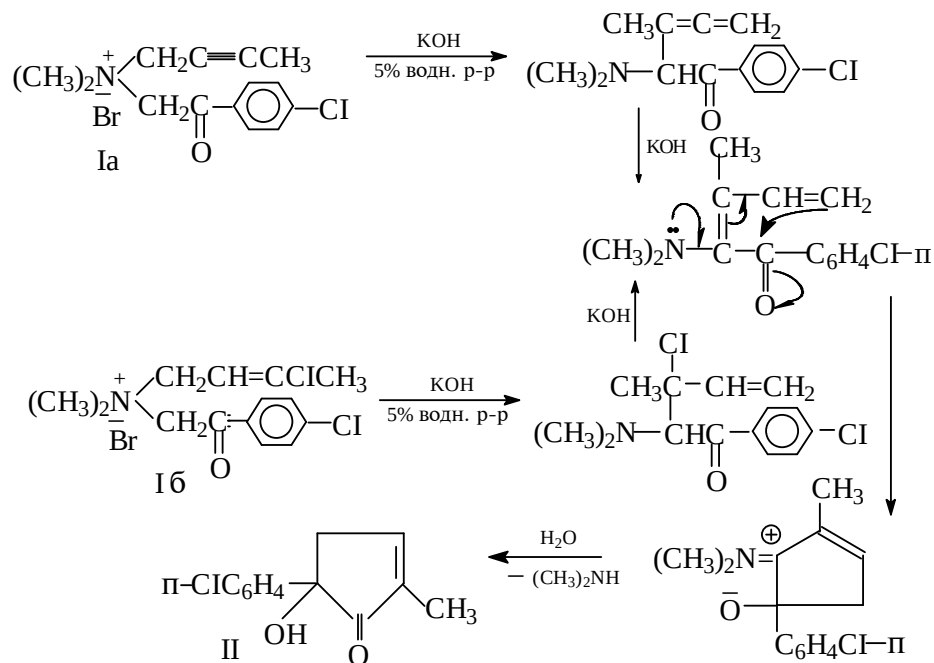
Табл. 3, библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что аммониевые соли, сочетающие ацетонилъную или фенацильную и 2-бутинилъную или 3-хлор-2-бутинилъную группы, под действием метилата натрия или порошка едкого кали подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием производных циклопентенона (1, 2). Как известно, последние входят в состав простагландинов (3), поэтому поиск новых путей синтеза производных циклопентенона является актуальной задачей.

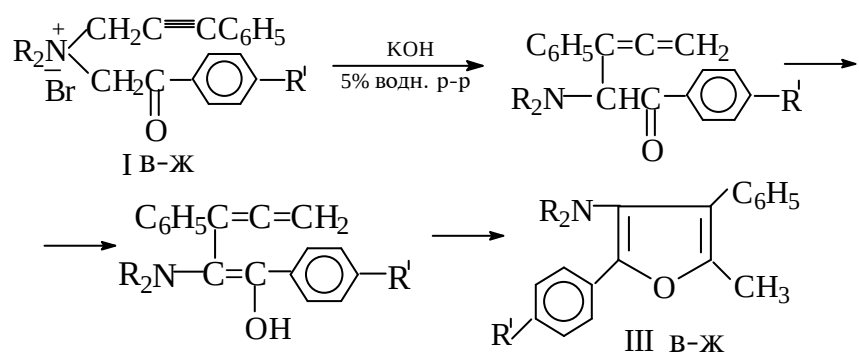
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-ж, содержащих фенацильную или *п*-хлорфенацильную и 2-алкинилъную группы, а также солей Iz-л, содержащих *п*-метоксифенацильную и алкен-2-илъную или бензилъную группы. Перегруппировка осуществлена под

действием 5% водного раствора едкого кали, а в некоторых случаях – кристаллической соды без растворителя.

Исследования показали, что, как и следовало ожидать, аммониевые соли Ia,б, содержащие наряду с *п*-хлорфенацильной 2-бутильную или 3-хлор-2-бутильную группу, как и в случае солей с фенацильной группой [1,2], образуют один и тот же продукт – производное цикlopентенона II (табл.1).

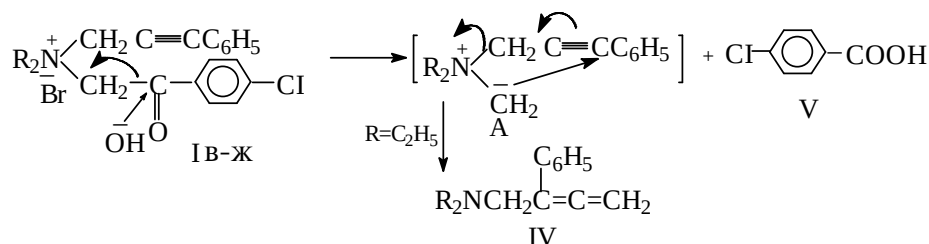


Соли Iв-ж, содержащие 3-фенил-2-пропильную группу, под действием едкого кали в аналогичных условиях образуют тетразамещенные производные фурана (табл.1).



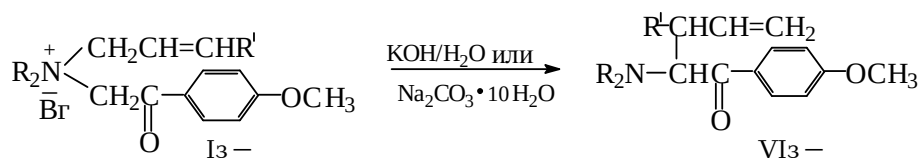
I, III: R = CH₃, R¹ = H (в); R = CH₃, R¹ = Cl (г); R = C₂H₅, R¹ = Cl (д); R₂ = (CH₂)₅, R¹ = Cl (е); R₂ = (CH₂CH₂)₂O, R¹ = Cl (ж).

Следует отметить, что реакция сопровождается фрагментацией с образованием *л*-хлорбензойной кислоты и амина IY, образовавшегося, по всей вероятности, в результате стабилизации промежуточного илида A по схеме:



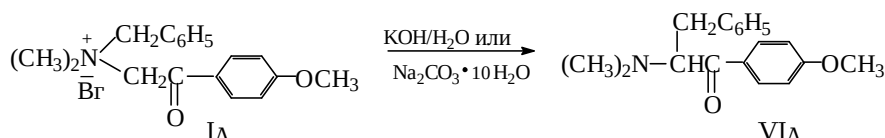
Соединение IV охарактеризовано качественно на основании данных ИК спектра и определения молекулярного веса (по титрованию).

В случае солей I з-к, содержащих *л*-метоксифенацильную и алкен-2-ильную группы, в результате перегруппировки получают непредельные α -диалкиламино-кетоны ароматического ряда, причем из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса имеет место только последняя.



I, VI, R=CH₃, R'=H (з); R=R'=CH₃ (и); R₂=(CH₂)₅, R'=H (й); R₂=(CH₂)₅, R'=CH₃ (к).

При перегруппировке соли Iл, сочетающей *п*-метоксифенацильную и бензильную группы, из конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле имеет место исключительно первая.



При использовании разбавленного раствора едкого кали исходные соли осмолняются гораздо меньше. Осмоление в значительной мере можно предотвратить, если для перегруппировки использовать такой слабый основной агент, как кристаллическая сода. На примере солей Iз,и,л показано, что при применении кристаллической соды выходы продуктов перегруппировки несколько повышаются по сравнению с применением 5% водного раствора едкого кали (табл. 2.).

На примере соли Iз показано, что перегруппировка протекает и в ацетоне под действием карбоната калия [4]. Склонность солей Iз-л к осмолению в присутствии основных агентов и продуктов их перегруппировки при перегонке не дает возможности количественно охарактеризовать влияние метоксильного заместителя в *л*-положении фенильной группы на ход перегруппировки и выходы продуктов.

Строение полученных продуктов установлено с помощью ИК и ЯМР ^1H спектров (табл. 3), а чистота при возможности проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H получены на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта (TMS) в CCl_4 и дейтерированном D₃-диметилсульфоксиде.

Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), длина колонки 2000x3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газ-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание перегруппировки солей I а-л. К 0,015 моля аммониевой соли добавляли 5% водный раствор 0,03 моля гидроксида калия. После окончания слабоэкзотермической реакции реакцию смесь выдерживали при 40-45°C 30 мин, после чего охлаждали ее до комнатной температуры.

В случае солей Ia, б добавляли эфир (бензол). Эфирный (бензольный) слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные (бензольные) экстракты сушили сульфатом магния и перегоняли.

В случае солей Iv-ж продукты реакции подкисляли бромистоводородной кислотой, после чего реакцию смесь экстрагировали эфиром и бензолом. Объединенные эфирно-бензольные экстракты сушили сульфатом магния. После отгонки растворителей получили 0,6-0,7 г (28-31%) л-хлорбензойной кислоты V, т. пл. 243°C (спирт) [5]. Найдено, %: С 68,95; Н 4,68. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69,43; Н 4,13. ИК спектр, ν , см^{-1} : 815, 1480, 1600, 3030, 3070 (C_6H_4), 1710, 2900 (COOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,40 д и 7,92 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,2 Гц), 12,60 уш.с. (1H, COOH).

Водный раствор обрабатывали поташем и дважды экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили сульфатом магния, после отгонки эфира остаток несколько раз промывали гексаном и при возможности продукты перегруппировки перегоняли или идентифицировали без перегонки (табл. 1). Из общего гексанового раствора в случае соли I д после отгонки гексана получили 0,2 г неочищенного вязкого вещества, которое содержит в основном диэтил-(2-фенил-2,3-бутадиенил)амин (IV) с молекулярным весом 209,5 (по титрованию) $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено М 213. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1930($\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$); 700, 770, 820, 1600, 3075 (C_6H_5).

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений II и IIIв-ж

Исход- ная соль	Продукт перегрупп- пировки	Выход, %	Т.кип., °C/мм рт ст [Т.пл., °C]	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %			П- хлорбен- зойная кислота (V), выход, %
				C	H	N		C	H	N	
I а	II	70	108-111 / 7	64,23	5,41	—	C ₁₂ H ₁₁ Cl O ₂	64,73	4,98	—	—
I б	II	63	110-113 / 8	64,28	5,45	—	C ₁₂ H ₁₁ ClO ₂	64,73	4,98	—	—
I в	IIIв	88 (83) *	110-115 / 5	81,89	6,34	4,71	C ₁₉ H ₁₉ NO	82,28	6,90	5,05	—
I г	IIIг	85 (84) *	[108- 110]	72,69	5,28	4,97	C ₁₉ H ₁₈ ClNO	73,19	5,82	4,49	24
I д	IIIд	59	—	73,72	6,88	4,31	C ₂₁ H ₂₂ ClNO	74,22	6,52	4,12	28
I е	IIIе	63,5	—	74,65	5,86	4,02	C ₂₂ H ₂₂ ClNO	75,04	6,30	3,98	29
I ж	IIIж	60,2	—	72,67	5,99	4,32	C ₂₁ H ₂₀ ClNO ₂	71,28	5,70	3,96	32

Примечание. * Выход продукта перегруппировки под действием кристаллической соды.

Таблица 2

Условия проведения и результаты перегруппировок солей Из-л при 45-50°C

Исходная соль	Растворитель	Основной агент	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. Кип., °C / мм рт ст [Т. пл., °C]	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
							C	H	N		C	H	N
Из	H ₂ O ацетон без/р-ля	5% вод. р-р KOH K ₂ CO ₃ обезвож. Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	VI з	45 50 72*	111-113 / 1 —	1,5517 —	71,63	8,56	5,51	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,07	8,21	6,00
I и	H ₂ O без/р-ля	5% вод. р-р KOH Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	VI и	65 88*	117-119 / 2	1,5490	72,34	8,13	5,18	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,84	8,56	5,66
I й	H ₂ O	5% вод. р-р KOH	VI й	76	[130]	—	74,26	8,01	4,88	C ₁₇ H ₂₃ NO ₂	74,69	8,48	5,12
I к	H ₂ O	5% вод. р-р KOH	VI к	80 *		6	74,64	8,21	4,44	C ₁₈ H ₂₅ NO ₂	75,22	8,77	4,87
I л	H ₂ O без/р-ля	5% вод. р-р KOH Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	VI л	66 78 *	133-134 (3) [≈ 54]	—	76,91	6,98	5,43	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	76,20	7,46	4,94

Примечание: * Продукт реакции не перегонялся, спектр ЯМР ¹H практически не отличается от спектра перегнанного соединения, содержит 4-6% примеси

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений II, IIIв-ж и VIз-л

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
II	1500, 1590, 1600, 3080 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1640 ($\text{C}=\text{C}$); 1715 ($\text{C}=\text{O}$); 3340-3350 (OH)	1,75д (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{J}7,0$); 2,75д (2H, $\text{CH}_2\text{J}7,1$); 4,12 уш. с (1H, OH); 6,9-7,3 м (1H, $\text{CH}=\text{}$); 7,22 д и 7,40д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$, J 9,2)
III в	690, 765, 1605, 1815, 1880, 3030, 3070 (C_6H_5 ,); 1035, 1120, 1250, 1520, 1750 (фуран.кольцо)	2,07 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,75 с (6H, NCH_3); 7,20-7,50 м (10H, C_6H_5)
III г	690, 765, 1610, 1810, 1880, 3030, 3065 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1030, 1245, 1520, 1750 (фуран.кольцо)	2,08 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,77 с (6H, NCH_3); 7,22-7,51 м (5H, C_6H_5); 7,27д и 7,45 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,2)
III д	690, 770, 1605, 1810, 1880, 3030, 3065 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1040, 1250, 1520, 1750 (фуран.кольцо)	1,03 т (6H, CH_3CH_2 , J 7); 2,04 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 3,03 к (4H, CH_3CH_2); 7,18-7,43 м (5H, C_6H_5); 7,24 д и 7,41 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,3)
III е	690, 765, 1610, 1810, 1880, 3030, 3070 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1035, 1250, 1520, 1580, 1750 (фуран.кольцо)	1,2-1,7м (6H, $\beta, \gamma\text{-CH}_2$); 2,08 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,25т (4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{J}7,3$); 7,20-7,50 м (5H, C_6H_5); 7,26 д и 7,45 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,2)
III ж	700, 1615, 1815, 1880, 3035, 3070 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1040, 1250, 1520, 1590, 1750 (фуран.кольцо)	2,06 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,51 т (4H, NCH_2 , J 4,7); 3,6 т (4H, CH_2O , J 7,3); 7,21-7,49 м (5H, C_6H_5); 7,21д и 7,44 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,2);
VI з	920, 990, 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 765, 1500, 1570, 1600, 3015, 3065 (C_6H_4); 1660 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1200, 1240, 1260 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	2,36 с (6H, NCH_3); 2,37-2,76 м (2H, CH_2); 3,90 с (3H, OCH_3); 4,05 д.д (1H, NCH , J ₁ 9,3; J ₂ 4,6); 4,75-5,12 м (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 5,67-5,84 м (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,94 д и 8,04 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, J 9,0)
VI и	915, 995, 1640, 3075 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 760, 1500, 1570, 1600, 3015, 3065 (C_6H_4); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1025, 1200, 1250 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	0,91 д и 1,17 д (3H, CH_3CH , J 6,0); 2,32 с (6H, NCH_3); 2,79-3,0 м (1H, CH_3CH); 3,94 с (3H, OCH_3); 3,90 д и 3,98 д (1H, NCH , J 10,5); 4,87 и 5,05 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 10,5); 5,02 д и 5,11 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 16,8); 5,62 д.д.д и 5,92 д.д.д (1H, $\text{CH}=\text{}$, J ₁ 9,3; J ₂ 10,5, J ₃ 16,8); 7,42 д и 7,44д (2H, H_a , J 9,0); 7,85 д и 7,93 д (2H, H_b , J 9,0)
VI й	920, 990, 1640, 3075 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 765, 1500, 1570, 1600, 3020, 3065 (C_6H_4); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1200, 1255 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	1,3-1,6 м (6H, $\beta, \gamma\text{-CH}_2$); 2,34-2,68 м (6H, $\alpha\text{-CH}_2$, NCHCH_2); 3,93 с (3H, OCH_3); 4,04 д.д (1H, NCH , J ₁ 9,3, J ₂ 4,6); 4,75-5,10 м (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 6,92 д и 8,04 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, J 9,0)
VI к	915, 995, 1640, 3070 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 765, 1500, 1575, 1600, 3015, 3065 (C_6H_4); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1200, 1255 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	0,90 д и 1,17 д (3H, CH_3CH , J 6,0); 1,3-1,6 м (6H, $\beta, \gamma\text{-CH}_2$); 2,4-2,6 м (4H, $\alpha\text{-CH}_2$); 2,8-3,0 м (1H, CH_3CH); 3,93 с (3H, OCH_3); 3,88 д и 3,96 д (1H, NCH , J 10,5); 4,87 д и 5,05 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 10,5); 4,99 д и 5,10 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 16,8); 5,61 д.д.д и 5,99 д.д.д (1H, $\text{CH}=\text{}$, J ₁ 9,3; J ₂ 10,5, J ₃ 16,8); 7,41 д и 7,43 д (2H, H_a , J 9,0); 7,84 д и 7,93 д (2H, H_b , J 9,8)
VI л	700, 770, 1500, 1570, 1600, 3020, 3065 (Ar); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1240 – 1260 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	2,41 с (6H, NCH_3); 2,94-3,32 м (2H, CH_2); 3,85 с (3H, OCH_3); 4,30 д.д (1H, NCH , J ₁ 9,3, J ₂ 4,6); 6,86 д и 6,93 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, J 9,0); 7,12-7,27 м (5H, C_6H_5)

В случае солей Із-л, когда продукт перегруппировки из-за осмоления идентифицирован без перегонки, после отгонки эфира остаток дважды промывали гексаном и хорошо сушили в вакууме, а затем проводили ИК и ЯМР ^1H спектральные и элементные анализы.

Перегруппировка солей Із,и,л под действием кристаллической соды. К 0,015 моля испытуемой соли добавляли 0,045 моля кристаллической соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Смесь хорошо перемешивали и растирали. После двухчасового нагревания при 45-50°C и охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь экстрагировали эфиром (3x8 мл). Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния, после отгонки эфира остаток дважды промывали гексаном и сушили в вакууме (табл. 1, 2.).

Перегруппировка соли Із под действием карбоната калия в ацетоне. К 3,5 г (0,015 моля) соли Із в 5 мл ацетона добавляли 6,2 г (0,045 моля) карбоната калия. Реакционную смесь кипятили 20 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и отгоняли ацетон. К остатку добавляли воду и полученный раствор экстрагировали эфиром (3x8 мл). Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния и перегоняли (табл. 2).

**ՊԵՐԳՐՈՒՄԻՆԳԻՆԵՐԻՆԵՐԻՆԵՐԻ ՆԱԿԱՐԳՈՒՄԻՆԵՐԻՆԵՐԻ
ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱՆԵՐԱՎՈՐՈՒՄԸ**

**Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԲԱՐՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պ-քլորֆենացիլ և 2-ալկիլնիլ կամ 3-քլոր-2-բուտենիլ խմբեր պարունակող ամոնիումական աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը կալիումի հիդրօքսիդի 5% ջրային լուծույթի և առանց լուծիչի բյուրեղական սոդայի ազդեցությամբ: Ցույց է տրվել, որ երկու դեպքում էլ վերախմբավորման արգասիքների էլքերը համարյա նույն են: Հաստատվել է, որ պ-քլորֆենացիլ խմբի հետ մեկտեղ 2-բուտենիլ կամ 3-քլոր-2-բուտենիլ խումբ պարունակող աղերի փոխազդեցությունը հիմնային ազենտի հետ բերում է մինևույն արգասիքի՝ ցիկլոպենտենոնի ածանցյալի առաջացման, իսկ պ-քլորֆենացիլ և 3-ֆենիլ-2-պրոպիլնիլ խմբեր պարունակող աղերը նման պայմաններում առաջացնում են ֆուրանի քառատեղակաված ածանցյալներ: Ցույց է տրվել նաև, որ այդ աղերը ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են նաև հալոֆորմային տիպի ճեղքման, առաջացնելով պ-քլորբենզոական թթու և նոր իլիդ, որը կայունանում է ի հաշիվ Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման: Պ-Մեթօքսիֆենացիլ խմբի հետ ալկեն-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը համանման պայմաններում կամ առանց լուծիչի բյուրեղական սոդայի ազդեցությամբ ենթարկվում են բացառապես Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման, իսկ բենզիլային խմբով նմանակները հնարավոր մրցակից Ստիվենսի եւ Սոմմերի վերախմբավորումներից ենթարկվում են Ստիվենսի վերախմբավորման:

STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING P-CHLORO- AND P-METHOXYPHENACYL GROUPS

G. T. SARGSYAN, L. A. BABAYAN, B. E. KARAPETYAN, J. V. GRIGORYAN,
H. A. PANOSSYAN and S. T. KOCHARYAN

Stevens rearrangement of ammonium salts with p-chlorophenacyl- and 2-alkinyl- or 3-chloro- 2-butenyl groups under the action of 5%-aqueous solution of potassium hydroxide or kristalline soda without solvent is studied. It is found that in the both cases the yields are the same. It is established that the interaction of ammonium salts containing p-chlorophenacyl- and 2-butenyl- or 3-chloro-2-butenyl groups with basic agent leads to the same product - cyclopentenone derivative. In the same conditions the ammonium salts with p-chlorophenacyl- and 3-phenyl-2-propinyl groups form tetrasubstituted derivatives of furane. It is shown also that in the conditions of above reactions in the result of haloform cleavage p-chlorobenzoic acid and the new ylides are formed. The latter is stabilized by 3,2- Stevens rearrangement. It is shown that the salts containing p-methoxyphenacyl with alkene-2-yl groups in same conditions or by the action of kristalline soda undergo exclusively a 3,2-rearrangement and salts with benzyl group in the same conditions form only the 1,2- Stevens rearrangement products. In the both cases not easily obtainable α -dialkylaminoketones are prepared with the nearly same yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Восканян В.С.* // ДАН АрмССР, 1977, т. 30, ¹⁴, с. 327.
- [2] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Восканян В.С., Бабаян М.А.* // Арм.хим.ж., 1977, т. 30, ¹¹², с. 971.
- [3] Простагландины / под ред. И.С. Ажгихина. М., 1978, с. 313.
- [4] *Бабаян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 129.
- [5] Словарь органических соединений. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 440.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.333.526

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ
БРОМИСТЫХ И ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ(3-
ФЕНИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ

А. Р. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

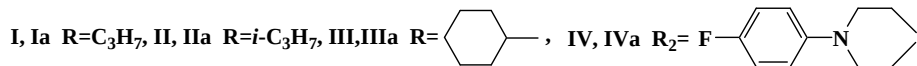
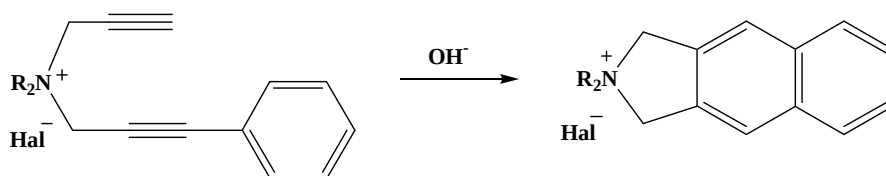
Поступило 10 I 2004

Независимо от природы заместителей, находящихся у атома азота и аниона, циклизация солей, содержащих в качестве π^2 фрагмента группы пропаргильного типа, а π^4 – 3-фенилпропаргильную, носит общий характер и включает широкие возможности для формирования новых потенциально биоактивных бензизоиндолиниевых солей.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Ранее было показано, что бромистые соли диметил-, диэтил-, дибутил-, пентаметилпропаргил(3-фенилпропаргил)аммония и пропаргил(3-фенилпропаргил)морфолина в присутствии каталитических количеств водной щелочи с саморазогреванием почти количественно подвергаются циклизации с образованием 2,2-диалкилбенз[f]изоиндолиниевых солей [1].

С целью выявления влияния заместителей у атома азота, а также природы аниона на циклизацию нами изучена катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация бромистых солей дипропил-(I), диизопропил-(II), дициклогексилпропаргил(3-фенилпропаргил)аммония(III), 1'[N-пропаргил-N(3-фенилпропаргил)-4'(N-пара-фторфенил)]пиперазиния(IV) и хлористых солей диметил-(V), дипропил-(VI), тетраметил-(VII), пентаметилпропаргил(3-фенилпропаргил)аммония(VIII) и пропаргил(3-фенилпропаргил)морфолина(IX). Выявлено, что вышеуказанные соли, за исключением соли IV, с саморазогреванием почти количественно (85-95%) циклизуются, образуя новые потенциально биоактивные бромистые и хлористые соли 2,2-диалкилбенз[f]изоиндолина.



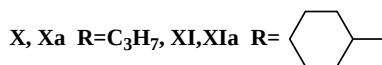
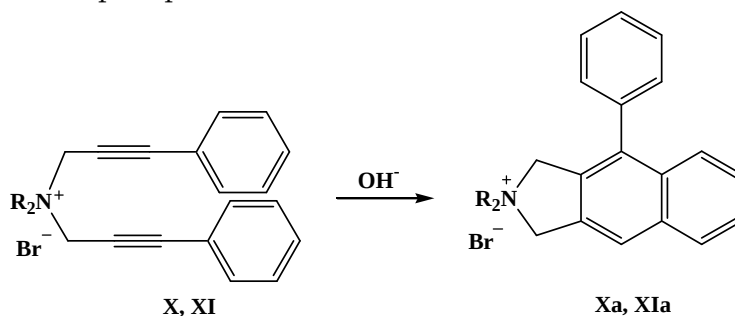
Hal=Br

V, Va R=CH₃, VI, VIa R=C₃H₇, VII, VIIa R₂=(CH₂)₄, VIII, VIIIa R₂=(CH₂)₅, IX, IXa R₂=(CH₂)₂-O-(CH₂)₂

Hal=Cl

При циклизации соли IV саморазогревания не наблюдается, однако циклический продукт – бромистый спиро[бенз[f]изоиндолин-4'-(N-пара-фторфенил-2,4'-пиперазиний)](IVa), также получается почти с количественным выходом (95%).

Выявлено, что аналогично ранее полученным бис(3-фенилпропаргильным) солям [1] в условиях основного катализа почти количественно циклизируются также дипропил-(X), дициклогексил-бис(3-фенилпропаргил)аммониевые соли(XI), образуя дипропил-(Xa), дициклогексил-4-фенилбенз[f]изоиндолиновые соли(XIa) с 90-95% выходами, соответственно. Следует отметить, что циклизация соли XI не сопровождается саморазогреванием.



На основании полученных данных можно сказать, что независимо от характера заместителей у атома азота и аниона циклизация солей, содержащих группы пропаргильного типа наряду с различными ениновыми фрагментами, имеет общий характер и включает широкие возможности для выявления влияния разных

заместителей у атома азота и анионов на фармакологическую активность бензизоин-долиниевых солей.

В ИК спектрах исходных солей I-XI обнаружены характерные полосы поглощения двузамещенной ацетиленовой связи при 2230-2240, ароматического кольца в области 1500, 1600, 3060, 3080 и монозамещенного бензольного кольца при 680, 690, 730, 750 см^{-1} . В ИК спектрах солей I-IX присутствуют также полосы поглощения монозамещенной ацетиленовой связи 2100, 2120 см^{-1} .

В ИК спектрах циклических солей Ia-XIa отсутствует полоса поглощения ацетиленовых связей, характерная для исходных солей I-XI. В спектрах солей Ia-IXa отсутствуют также полосы поглощения монозамещенного бензольного кольца. В спектрах солей Ia-IXa имеются характерные полосы поглощения *орто*- и 1,2,4,5-тетразамещенных бензольных колец при 710, 750, 770, 870-890 см^{-1} , соответственно, а в случае солей Xa, XIa – моно- и пентазамещенных бензольных колец при 670, 680, 710, 730, 750, 820, 870, 880 см^{-1} , соответственно. В ИК спектрах солей IV и IVa присутствуют также полосы поглощения *пара*-замещенного бензольного кольца при 810, 840 см^{-1} .

В УФ спектрах исходных солей имеется характерный для бензольного кольца максимум поглощения при 245-250 нм . В УФ спектрах циклических солей Ia-XIa наблюдается смещение максимума поглощения в более длинноволновую область (277, 288, 292 нм) вследствие наличия нафталинового цикла.

Структура солей IVa, VIIa подтверждена также методом спектроскопии ЯМР ^1H (табл.1).

Чистота исходных солей I-XI и продуктов их циклизации Ia-XIa установлена методом тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol UV-254" в системе растворителей *n*-бутанол–этанол–25% водный раствор амиака, 7:2:5 и *n*-бутанол–этанол–вода–уксусная кислота (10:2:1:5; 10:7:3:1). Проявление – парами йода.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в таблетках с KBr или в вазелиновом масле, УФ спектры – на спектрофотометре "Specord UV-vis" для растворов в этаноле. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре "Varian Mercury-300" с частотой 300,077 МГц на протонах при 30°C (303К). Внутренний стандарт – ТМС.

Исходные диметил-, дипропил-, диизопропил-, тетраметил-, пентаметил-, дициклогексил-(3-фенилпропаргил)амины, 4(N-*пара*-фторофенил)-1(N-3'-фенилпропаргил)пиперазин и (3-фенилпропаргил)морфолин получены по реакции Манниха [2-4]. Исходные соли I-XI получены с количественными выходами в среде эфир-ацетонитрил взаимодействием соответствующих аминов с бромистым или хлористым пропаргилом.

Таблица 1

Данные элементного анализа и т.пл. солей I-XI и Ia-XIa

Исходные соли*	Т.пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Продукт циклизации*	Т.пл., °С	Найдено, %	
		Hal	N		Hal	N			Hal	N
I	**	24,26	4,40	C ₁₈ H ₂₄ BrN	23,90	4,19	Ia	90-92	24,30	4,39
II	147-148	24,23	4,38	C ₁₈ H ₂₄ BrN	23,90	4,19	IIa	219-220	24,26	4,40
III	145-146	19,61	3,56	C ₂₄ H ₃₂ BrN	19,28	3,38	IIIa	169-171	19,63	3,56
IV	177-178	19,63	6,98	C ₂₂ H ₂₂ BrFN ₂	19,33	6,78	IVa	273-274	19,67	6,96
V	148-149	15,52	6,19	C ₁₄ H ₁₆ ClN	15,17	5,99	Va	262	15,55	6,17
VI	**	12,55	5,01	C ₁₈ H ₂₄ ClN	12,23	4,83	VIa	261-262	12,60	5,01
VII	**	14,03	5,59	C ₁₆ H ₁₈ ClN	13,65	5,39	VIIa	272-273	13,98	5,57
VIII	90-91	13,30	5,31	C ₁₇ H ₂₀ ClN	12,95	5,12	VIIIa	309-310	13,33	5,32
IX	186-187	13,21	5,28	C ₁₆ H ₁₈ ClNO	12,86	5,08	IXa	287-288	13,23	5,30
X	174	19,82	3,59	C ₂₄ H ₂₈ BrN	19,47	3,41	Xa	182-184	19,85	3,61
XI	131	16,60	3,04	C ₃₀ H ₃₆ BrN	16,29	2,86	XIa	191	16,66	3,04

* Соли перекристаллизуются из абс. этанола

** Соли I, VI, VII гигроскопичны

Спектр ЯМР ¹H соли IVa (ДМСО-d₆) δ, м.д.: 3,59м (4H, 2NCH₂); 3,90м (4H, 2NCH₂); 5,28с (4H, 2NCH₂); 7,01х7,10м (4H *para*-FC₆H₄); 7,54м (2H, H_{Ar}); 7,94м (2H, H_{Ar}); 7,97с (2H, H_{Ar})

Спектр ЯМР ¹H соли VIIIa (ДМСО-d₆) δ, м.д.: 1,71уш.квн. (2H, J=6,0, H_{пиперид}); 1,94 уш.квн. (4H, J=6,0, 2H_{пиперид}); 3,68уш.т. (4H, J=6,0, 2H_{пиперид}); 5,13с (4H, 2NCH₂); 7,53м (2H, H_{Ar}); 7,93м (2H, H_{Ar}); 7,94с (2H, H_{Ar})

Таблица 2

**Выходы, данные элементного анализа и физико-химические характеристики аминов
XII-XIV**

Соединение	Выход, %	Т.кип.(пл.), °C / мм рт.ст. (°C)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			ИК спектр, ν , см^{-1}	Т.пл. пикрата, °C
			C	H	N		C	H	N		
XII	58	97-98/1	84,05	9,45	6,68	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$	83,67	9,83	6,50	660, 700, 770, 1570, 1590, 2230, 3050	150
XIII	40	182-183/2	85,02	10,19	4,95	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}$	85,37	9,89	4,74	680, 740, 770, 1570, 1600, 2230, 3060	176-177
XIV*	40	(70-71)	77,87	6,31	9,26	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FN}_2$	77,52	6,51	9,52	680, 730, 760, 1560, 1600, 2220, 3060	**

* XIV кристаллизуется из гексана

** не образует пикрата

Физико-химические характеристики диизопропил- (XII), дициклогексил-(3-фенилпропаргил)аминов(XIII) и 4(N-*пара*-фторофенил)-1(N-3'-фенилпропаргил)пиперазина(XIV), описываемых впервые, а также солей I-XI и Ia-XIa приведены в табл. 1 и 2.

Циклизация солей I-XI (общая методика). К водному раствору испытуемой соли прибавляют 2 н раствора едкого кали при молярном соотношении соль:основание = 5:1. Из-за плохой растворимости солей III, IV и XI в воде их циклизация реализуется в водно-спиртовых растворах. Для выделения циклических солей Ia, IIa, Va, VIIa, Xa реакцию смесь подкисляют HBr или HCl до кислой реакции и под низким давлением отгоняют растворитель досуха. Органическую соль экстрагируют абсолютным этанолом. Соли IIIa, IVa, VIa, VIIIa, IXa и Xa из реакционной смеси выделяют фильтрованием.

ԴԻԱԼԿԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ(3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)ԱՄՈՆԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄՔՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Հ. Ռ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Հաստատվել է, որ անկախ ազոտի մոտ կանգնած տեղակալիչների և անիոնի բնույթից, պրոպարգիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ 3-ֆենիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի հիմքով կատալիզվող ներմոլեկուլային ցիկլացումն ունի ընդհանուր բնույթ և ներառում է հսկայական հնարավորություններ բենզիզոլինդոլինիումային աղերի դեղաբանական ակտիվության վրա ազոտի մոտ կանգնած տեղակալիչների և անիոնի թողած ազդեցության բացահայտման համար:

BY BASE CATALISED INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF DIALKYLPROPARGYL(3-PHENYLPROPARGYL)AMMONIUM CHLORIDES AND BROMIDES

H. R. GEVORGYAN

It has been established, that irrespective of character of substitutes at the atom of nitrogen and anions intramolecular cyclization of ammonium salts, containing group of propargylic type along with 3-phenylpropargyl group has a general character and includes a large possibility for the exposure of influence of substitutes at the atom of nitrogen and anions on the pharmacological activity of benzoindolinium salts.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чухаджян Э.О. // ХГС, 1993, № 4, с. 438.
- [2] Mannich // Ber., 1933, v. 66, p. 418.
- [3] Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Чухаджян Эл.О. // ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 3, с. 467.
- [4] Чухаджян Э.О., Габриелян Г.Л., Бабаян А.Т. // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 452.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.435;615.40:54

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ β -АДРЕНОБЛОКАТОРОВ
АМИНОПРОПАНОЛОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ
АМИНОКИСЛОТНЫЙ ФРАГМЕНТ

Э. А. АДАМЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН,
А. С. САГИЯН и А. А. АВЕТИСЯН

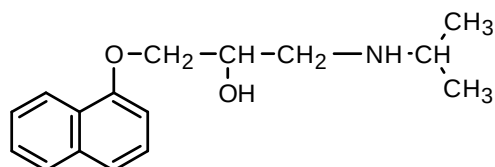
Ереванский государственный университет

Поступило 23 VII 2003

В продолжение наших исследований в области β -адреноблокаторов с целью изыскания новых биологически активных соединений осуществлено взаимодействие 3-фенокси-1,2-эпоксипропана с рядом α - и β -аминокислот.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

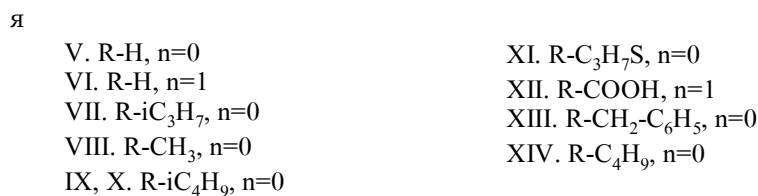
Как известно, одним из путей целенаправленного поиска новых биологически активных соединений является модификация структуры уже известных, хорошо зарекомендовавших себя препаратов. Ранее нами сообщалось [1] о синтезе потенциальных β -адреноблокаторов путем введения в структуру одного из наиболее известных β -адреноблокаторов – пропранолола I, фармакофорных аминных фрагментов.



В продолжение этих исследований нами была поставлена задача введения в структуру пропранолола фрагментов α - и β -аминокислот. Последние, являясь родственными организму соединениями, могли бы привести к новым интересным свойствам, в частности, к соединениям с большей активностью и продолжительностью действия.

Аминокислоты не реагируют с эпоксидами, т.к. находятся в виде внутренних солей. С целью осуществления взаимодействия 1,2-эпокси-3-

Синтез искомых соединений осуществлен по следующей схеме:



Спектры ЯМР¹H сняты на приборе “Mercury-300 Varian NMR” с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – DMSO. ТСХ проводили на пластинках “Silufol-254”. Проявитель – пары йода.

Соединения VI–XIV получены аналогично V.

Таблица

Выходы, т.пл. и данные элементного анализа соединений VI-XIV

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
V	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄ Gly	75,5	138-140	58,77	6,88	6,07	–	58,64	6,73	6,22	–
VI	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄ β-Ala	62,8	136-138	60,36	7,31	5,68	–	60,23	7,17	5,85	–
VII	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄ Val	89,9	225-228	62,71	7,79	5,39	–	62,89	7,93	5,24	–
VIII	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄ α-Ala	56,5	210-212	60,37	7,32	5,65	–	60,23	7,17	5,85	–
IX	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ Aminocapr.acid	85,4	228-230	64,15	8,39	4,86	–	64,02	8,26	4,98	–
X	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ iLe	85,4	226-227	64,16	8,40	4,84	–	64,02	8,26	4,98	–
XI	C ₁₄ H ₂₁ NSO ₄ Met	70,2	185-188	56,06	6,94	4,79	10,64	56,16	7,08	4,68	10,71
XII	C ₁₃ H ₁₇ NO ₆ Asp	84,8	202-205	55,04	5,97	5,04	–	55,11	6,06	4,95	–
XIII	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄ Phe	60,3	208-210	68,41	6,58	4,59	–	68,54	6,72	4,44	–
XIV	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ Leu	88,9	197-200	64,15	8,38	4,85	–	64,02	8,26	4,98	–

**ԱՄԻՆԱԹՔԱՅԻՆ ՖՐԱԳՄԵՆՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄԻՆԱՊՐՈՊԱՆՈԼԱՅԻՆ
ՇԱՐՔԻ ՆՈՐ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ (-ԱՐԴԵՆԱՊԱՇԱՐԻՉՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

**Է. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ, Ա. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳԻԱՆ,
Ա. Ս. ՍԱԳԻՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

1-Արիլօքսի-3-ամինապրոպանոլ-2 պրեպարատիվ ստացման պայմանների մշակման նպատակով ուսումնասիրվել է 1,2-էպօքսի-3-ֆենօքսիպրոպանի փոխազդեցության ռեակցիան մի շարք α- և β- ամինաթթուների հետ: Այդ նպատակով ամինաթթուները վերածվել են նատրիումական աղերի և ռեակցիան հեշտ ընթանում է համաձայն Կրասուսկու կանոնի:

**SYNTHESIS OF NEW POTENCIAL β-ADRENOBLOCKERS
OF AMINOPROPANOL'S SERIES, WHICH CONTAIN FRAGMENT
OF AMINOACIDS**

**E. A. ADAMYAN, M. A. SHEYRANYAN, A. L. GYULBUDAGHYAN,
A. S. SAGHIYAN and A. A. AVETISSYAN**

In continuation of our investigations in the field of creation of potential β-adrenoblockers the method for realization of interaction of 1,2-epoxy-3-phenoxypropane with some α- and β-aminoacids has been developed and proposed. In particular the aminoacids don't react with epoxides, as they are on internal salts form. For the purpose of realization the interaction with some α- and β- aminoacids, they were transformed on

they sodium salts, which easily interact with an epoxides according the Krasusku's rule. At result was obtained N-(phenoxy-2-hydroxypropyl)aminoacids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Вартанян Р.С., Адамян Э.А., Шейранян М.А.* // Хим.ж.Армении, 2003, т. 56, №3, с.87.
- [2] *McKillop A., Fiaud J.C., Hug R.P.* // Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1379.
- [3] *Чижевская И.И., Панасевич-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.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **57, №3, 2004** Химический журнал Армении

УДК 547.314.787

**СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИХЛОРМЕТИЛБЕНЗИЛОВЫХ
ЭФИРОВ N-БЕНЗОИЛ- α,β -ДЕГИДРОФЕНИЛАЛАНИНА**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 17 III 2003

Изучено взаимодействие 2-арил-4-бензаль-5-оксазолонов с арил(трихлорметил)-карбинолами в основной среде. Изучено влияние различных факторов на ход реакции и разработаны оптимальные условия синтеза трихлорметилбензиловых эфиров N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

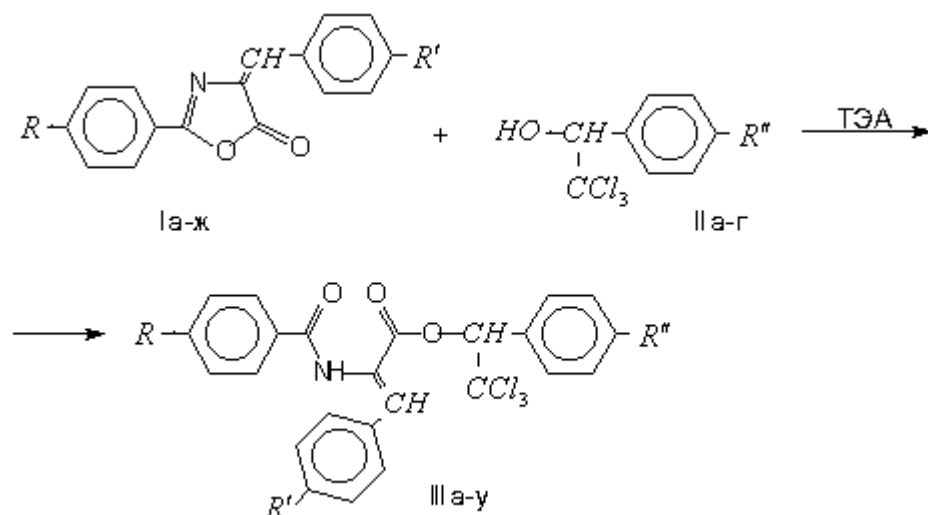
Известно, что производные аминокислот обладают широким спектром биологической активности. В частности, производные α,β -дегидроаминокислот входят в состав природных соединений, таких, как азиномицин и фитотоксичный протеин; N-ацилпроизводные α,β -дегидроаминокислот повышают активность β -лактамных антибиотиков [1]. Известно также, что эфиры некоторых аминокислот находят широкое применение как в пептидном синтезе, так и в других областях органического синтеза [2].

В продолжение исследований в области изучения химических свойств арил(трихлорметил)карбинолов в настоящей работе нами изучено взаимодействие Z-2-арил-4-бензаль-5-оксазолонов Ia-ж с замещенными арил(трихлорметил)карбинолами II а-г в основной среде.

Из литературы известно, что реакции 5(4H)-оксазолонов со спиртами в основном протекают с расщеплением 1,5-связи гетероцикла с образованием соответствующих эфиров N-замещенных аминокислот. Как правило, насыщенные 5(4H)-оксазоланы более реакционноспособны, чем их ненасыщенные аналоги [3]. Известно также, что характер и количество применяемого основания могут влиять на ход реакции – наряду с продуктом алкохолиза может образоваться также продукт гидролиза [4].

Описаны случаи, когда в присутствии сильного основания спирт присоединяется также к экзоциклической двойной связи гетероцикла [3-5].

Во избежание вышеуказанных конкурентных реакций нами в качестве основания использован триэтиламин. Взаимодействие 2-арил-4-бензаль-5-оксазолонов с арил(трихлорметил)карбинолами осуществлено нагреванием эквимольных количеств компонентов на водяной бане при 80°C в течение 1 ч. По-видимому, реакция протекает по нижеприведенной схеме за счет раскрытия оксазолонового кольца под действием трихлорметиларокси-аниона, генерированного в основной среде из арил(трихлорметил)карбинола.



где I a-д R =H-, R' =H- (а), Cl- (б); Br- (в), CH₃O- (г), (CH₃)₂CHO- (д); R=Br-, R' =H- (е); R =NO₂-, R' =H- (ж). II R'' = H- (а), R'' = Br- (б), R'' = CH₃- (в), R'' = Cl- (г).

Установлено, что в результате реакции образуются трихлорметилбензиловые эфиры N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IIIa-y, выходы и физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Изучена зависимость выходов соединений IIIa-y от температуры, характера растворителя и продолжительности реакции (табл. 2). Установлено, что оптимальные условия проведения реакции – нагревание реакционной смеси при 80°C в течение 60 мин в среде ДМФА. Как видно, дальнейшее увеличение продолжительности нагревания приводит к понижению выхода соединения IIIa в результате внутримолекулярной циклизации IIIa с образованием исходного 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолона Ia, т.е. реакция становится обратимой, что подтверждено отдельно поставленным опытом и идентичностью физико-химических констант полученного продукта с данными, приведенными в [6].

Таблица 1

**Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа
трихлорметилбензиловых эфиров
N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина Ша-у**

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	R _f	Т.пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
							С	Н		С	Н
III а	H	H	H	76	0,72	197-198	60,91	3,48	C ₂₄ H ₁₈ O ₃ Cl ₃ N	60,71	3,82
III б	H	H	Br	88	0,80	194-195	52,24	3,25	C ₂₄ H ₁₇ O ₃ Cl ₃ BrN	52,06	3,09
III в	H	H	CH ₃	66	0,79	169-170	61,18	3,98	C ₂₅ H ₂₀ O ₃ Cl ₃ N	61,43	4,12
III г	H	Cl	Cl	79	0,80	202-203	53,26	3,04	C ₂₄ H ₁₆ O ₃ Cl ₅ N	53,02	2,96
III д	H	Cl	Br	66	0,70	198-199	48,91	2,54	C ₂₄ H ₁₆ O ₃ Cl ₄ BrN	49,01	2,74
III е	H	Br	H	78	0,77	207-208	52,37	3,26	C ₂₄ H ₁₇ O ₃ Cl ₃ BrN	52,06	3,09
III ж	H	Br	Cl	85	0,79	211-212	49,38	3,03	C ₂₄ H ₁₆ O ₃ Cl ₄ BrN	49,01	2,74
III з	H	Br	CH ₃	60	0,78	218-220	53,21	3,54	C ₂₅ H ₁₉ O ₃ Cl ₃ BrN	52,90	3,37
III и	H	OCH ₃	Cl	68	0,80	164-165	55,81	3,84	C ₂₅ H ₁₉ O ₄ Cl ₄ N	55,68	3,62
III й	H	OCH ₃	Br	72	0,77	161-162	51,66	3,41	C ₂₅ H ₁₉ O ₄ Cl ₃ BrN	51,44	3,28
III к	H	OCH ₃	CH ₃	74	0,76	157-158	60,44	4,51	C ₂₆ H ₂₂ O ₄ Cl ₃ N	60,19	4,27
III л	H	OCH(CH ₃) ₂	H	71	0,80	154-155	60,38	4,34	C ₂₇ H ₂₄ O ₄ Cl ₃ N	60,86	4,54
III м	H	OCH(CH ₃) ₂	Cl	88	0,79	150-151	57,28	4,45	C ₂₇ H ₂₃ O ₄ Cl ₄ N	57,16	4,08
III н	H	OCH(CH ₃) ₂	Br	83	0,78	158-159	53,24	3,98	C ₂₇ H ₂₃ O ₄ Cl ₃ BrN	53,01	3,79
III о	Br	H	H	80	0,80	190-191	52,25	3,26	C ₂₄ H ₁₇ O ₃ Cl ₃ BrN	52,06	3,09
III п	Br	H	Br	77	0,79	195-196	45,74	2,75	C ₂₄ H ₁₆ O ₃ Cl ₃ Br ₂ N	45,57	2,55
III р	Br	H	CH ₃	78	0,77	192-193	53,27	3,14	C ₂₅ H ₁₉ O ₃ Cl ₃ BrN	52,90	3,37
III с	NO ₂	H	H	80	0,78	138-139	55,62	3,16	C ₂₄ H ₁₇ O ₅ Cl ₃ N ₂	55,46	3,30
III т	NO ₂	H	Cl	82	0,76	143-144	52,29	2,78	C ₂₄ H ₁₆ O ₅ Cl ₄ N ₂	52,01	2,91
III у	NO ₂	H	Br	81	0,75	152-153	48,41	2,39	C ₂₄ H ₁₆ O ₅ Cl ₃ BrN ₂	48,15	2,70

Таблица 2

Зависимость выхода соединения IIIa от температуры, характера растворителя и продолжительности реакции

Растворитель	Время	Выход, %	
		t комн.	80°C
ДМФА	15 мин	–	42,3
ДМФА	30 мин	–	68,8
ДМФА	60 мин	–	76,7
ДМФА	120 мин	–	26,5
ДМФА	48 ч	49,1	–
Этилацетат	60 мин	–	70,1
Хлороформ	60 мин	–	58,2
Бензол	60 мин	–	38,1

На примере IIIa изучено влияние характера растворителя на реакцию алкоголиза. Установлено, что лучшие результаты получаются в биполярных апротонных растворителях (ДМФА, этилацетат), которые, по-видимому, сильно координируя ионы $^+NH(C_2H_5)_3$, повышают активность ароксид-анионов, тем самым способствуя процессу алкоголиза.

Исследовано также влияние электронных эффектов заместителей ароматических колец в исходных оксазолонах Ia-ж, а также в арил(трихлорметил)карбинолах IIa-г на выходы продуктов реакций IIIa-у. Установлено, что характер R и R' существенно не влияет на выходы продуктов реакции (табл.1).

В отличие от литературных данных [7-9] нами установлено, что алкоголиз Z-2-арил-4-бензаль-5-оксазолонов Ia-ж протекает стереоселективно с образованием Z-изомеров соединений IIIa-у, что подтверждается ЯМР 1H спектроскопией. В спектре соединения IIIa сигнал протона C=CH двойной связи наблюдается при 7,38 м.д. (с.), что характерно Z-изомеру [10].

В ИК спектрах соединений III a-у имеются поглощения при 1720 (C=O сложн. эф.), 1645 (C=C), 1640 (C=O амид.) 3200 (NH-амид.), 1590 (C=C аром.) cm^{-1} . В спектрах ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ м.д.) (IIIa) проявляются сигналы: 6,4 с (1H, OCH), 7,38 с (1H, =CH), 7,4-7,8 м (15H, аром), 10,0 с (1H, NH).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H сняты на приборе „Mercury-300” фирмы Varian в ДМСО, ИК спектры – на „SPECORD” в вазелиновом масле. Для ТСХ использованы пластинки

„Silufol UV-254”, элюент - хлороформ-ацетон-нонан (1:1:1), проявитель – пары йода и УФ-лучи.

2-Арил-4-бензаль-5-оксазолон Ia-ж синтезированы по методике работы [6].

Трихлорметилбензиловые эфиры N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IIIa-у (табл. 1). Смесь 0,001 *моля* арил(трихлорметил)карбинола, 0,001 *моля* триэтиламина и 0,001 *моля* 2-арил-4-бензаль-5-оксазолон в 5 *мл* диметилформамида нагревают на водяной бане при 80°C в течение 1 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 20 *мл* воды, подкисляют 0,1N раствором HCl до pH 3, образовавшееся вязкое маслообразное вещество промывают водой (3x20) и добавляют 10 *мл* этилового спирта. Образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывают, промывают 5 *мл* этилового спирта, сушат, перекристаллизовывают из спирта и получают соединения IIIa-у.

2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолон Ia. Смесь 0,001 *моля* трихлорметилбензилового эфира N -бензоил- α,β -дегидрофенилаланина и 0,001 *моля* триэтиламина в 5 *мл* диметилформамида нагревают на водяной бане при 80°C в течение 2 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 20 *мл* воды, подкисляют 0,1N раствором HCl до pH 3. Образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают соединение Ia. Т. пл. 166°C [6].

я

ՌԵԶՈՒԼՈՒՄ - α,β -ԴԵԶԻԴՐՈՖԵՆԻԼԱԼԱՆԻՆԻ ՏՐԻԺԼՈՐՄԵԹԻԼԲԵՆԶԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

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

Ուսումնասիրված է 2-արիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլոնների փոխազդեցությունը արիլ(տրիքլորմեթիլ)(կարբինոլների հետ հիմնային միջավայրում: Ուսումնասիրված է տարբեր գործոնների ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա և մշակված են օպտիմալ պայմաններ N-բենզոիլ- α,β -դեհիդրոֆենիլալանինի տրիքլորմեթիլբենզիլ էսթերների սինտեզի համար:

я

я

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED TRICHLOROMETHYLBENZYL ESTERS OF N-BENZOYL- α,β -DEHYDROPHENYLALANINE

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

The reaction of 2-aryl-4-arilyden-5-oxazolones with aryl(trichloromethyl)carbinols has been investigated. The influence of different factors on the course of the reaction has been studied. Optimal conditions for the synthesis of trichloromethylbenzyl esters of N-benzoyl- α,β -dehydrophenylalanine have been worked out.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Abellan T., Najera C., Sansamo J.M.* First International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-1), September 1-30, 1997, p. 1.
- [2] *Гершкович А.А., Кибирев В.К.* Синтез пептидов. Реагенты и методы. Киев, Наукова думка, 1987, с. 59.
- [3] *Confort. J.W.* The Chemistry of Penicillin. Princeton, New Jersey, 1949, p. 688.
- [4] *Brown J.M., Chaloner P.A.* // J. Am.Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3040.
- [5] *Лурье С.И., Чаман. Е.С.* Реакции и методы исследования органических соединений. М., Хим. лит., 1959, с. 155.
- [6] *Kumar P., Mishra H.D, Mukorjee A.K.* // Syntesis, 1980, №10, p.836
- [7] *Cativiela C., De Willagas M.D.D., Majoral J.A.* // Syntesis, 1983, p. 899.
- [8] *Cativiela C., De Willagas M.D.Diaz, Melendes E.* // Tetrahedron, 1986, v. 42, p. 583.
- [9] *Cativiela C., De Willagas M.D.D., Majoral J.A.* // J.Heterocycl. Chem., 1988, v. 25, p. 851.
- [10] *Morgenstern A.P., S'chutig C., Nanta W.Th.H.* // Chem. Commun., 1969, №7, p. 321.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 542.91 + 632.938

**4-АРИЛОКСИЭТИЛ-2-МЕРКАПТО-5-ТИОКСОТИАДИАЗОЛЫ-1,3,4 И ИХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. Л. ДЖИВАНШИРЯН, Ф. В. АВЕТИСЯН И А. П. ЕНГОЯН

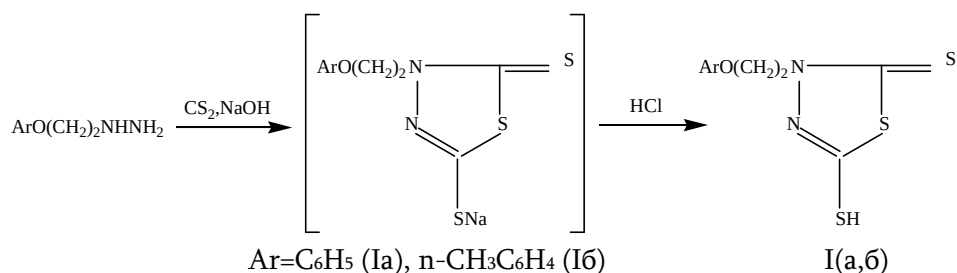
Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 28 X 2003

При многочасовом нагревании арилоксиэтилгидразинов со смесью сероуглерода и щелочи образуются натриевые соли 4-арилоксиэтил-2-меркапто-5-тиоксотиадиазолов-1,3,4, которые легко переходят в свободные меркаптопроизводные и их цинковые соли. Натриевые соли при взаимодействии с раствором йода образуют бис-тиадиазолилдисульфиды и алкилируются по атому серы.

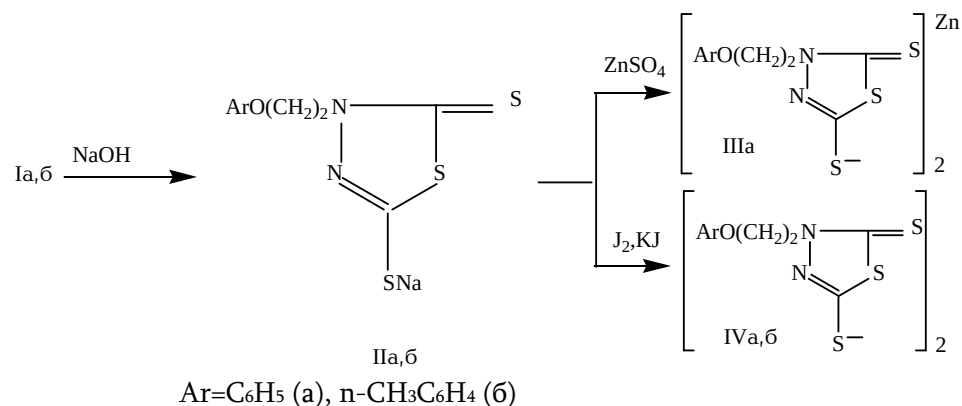
Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Взаимодействие гидразина и его производных со смесью щелочи и сероуглерода в зависимости от условий и мольного соотношения реагентов приводит к соединениям как с открытой, так и закрытой цепью [1-3]. Показано, что при многочасовом нагревании смеси ранее описанных [4,5] арилоксиэтилгидразинов, сероуглерода и щелочи в спирте образуются натриевые соли 4-арилоксиэтил-2-меркапто-5-тиоксотиадиазолов-1,3,4. С целью очистки от других примесей полученные соли переведены в свободные меркаптопроизводные I.

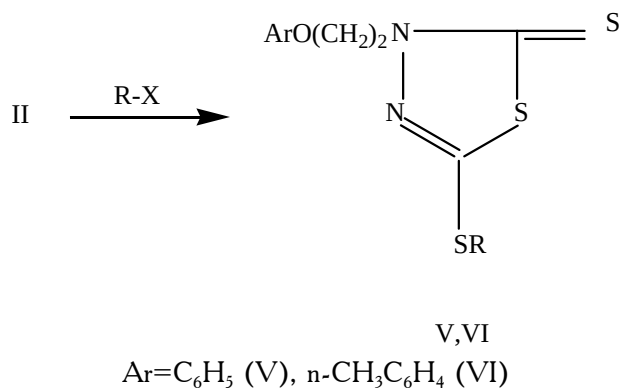


Помимо спектральных данных, строение соединений I подтверждено их превращениями. Так, под действием едких щелочей соединения I количественно превращаются в соли II. Под действием сульфата цинка из соединения II получены ожидаемые цинковые соли III, которые, будучи гетероциклическими аналогами общеизвестного фунгицида цинеба [6], могут представить определенный интерес.

Гладко протекает также взаимодействие соединений II с раствором йода, приводящее к образованию бис-тиадиазолилдисульфидов IV.



При алкилировании солей II галоидными алкилами и производными хлоруксусной кислоты, α-хлорацетоуксусного эфира и анилида, а также 3-хлорпентадионом-2,4 можно было ожидать образования как N-, так и S-производных, как это бывает при алкилировании тиаминов или меркаптотиазолов [7]. Однако нами установлено, что алкилирование независимо от природы алкилирующих средств протекает исключительно по атому серы.



R=CH₃(Va), C₂H₅(VIa), CH₂CONH₂ (V6, VI6), CH₂COOC₂H₅ (Vb), C₆H₅OCH₂CH₂ (Vг, VIв), n-CH₃C₆H₄OCH₂CH₂ (Vд, VIг), CH₃COCHCOOEt(Ve, VIд), CH₃COCHCOCH₃ (V_ж, VI_е), CH₃COCHCONHC₆H₅ (V_з, VI_ж)

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UI-254" (ацетон: гексан, 2:3), проявитель – 2% AgNO₃ + 0.4% бромфеноловый синий + 4% лимонная кислота. Спектры ЯМР ¹H сняты на спектрометре "Mercury-300 Varian" (табл. 3), масс-спектры – на приборе "MX-1321A".

4-Феноксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (Ia). К 10,6 г (0,07 моля) феноксиптилгидразина в 30 мл спирта прибавляют 9,04 г (0,119 моля) CS₂, нагревая смесь до кипения, и по каплям прибавляют 5,6 г (0,14 моля) едкого натра в 50 мл спирта. Смесь кипятят еще 10 ч. Раствор охлаждают, подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпавший желтоватый осадок фильтруют, сушат, затем промывают эфиром. Выход 13,4 г (71%) Ia. Т. пл. 79-80°C. Найдено, %: N 10,28; S 35,39. C₁₀H₁₀ON₂S₃. Вычислено, %: N 10,37; S 35,55.

4-п-Крезоксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (Ib) получен аналогично Ia. Выход 68%. Т. пл. 90-91°C. Найдено, %: N 9,81; S 33,75. C₁₁H₁₂ON₂S₃. Вычислено, %: N 9,86; S 33,80.

Натриевая соль 4-феноксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIa). 0,1 г (0,0025 моля) едкого натра растворяют в 10 мл воды и прибавляют 0,67 г (0,0025 моля) Ia, интенсивно перемешивая, фильтрат сушат. Выход 0,7 г (95%) IIa. Т. пл. 120°C. Найдено, %: N 9,51; S 32,79; C₁₀H₉ON₂NaS₃: Вычислено, %: N 9,59; S 32,88.

Натриевая соль 4-п-крезоксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIб) получена аналогично IIa. Выход 78%. Т. пл. 153-155°C. Найдено, %: N 9,10; S 31,31; C₁₁H₁₁ON₂NaS₃: Вычислено, %: N 9,15; S 31,37.

Цинковая соль 4-феноксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIIa). 0,3 г (0,001 моля) IIa растворяют в воде и прибавляют раствор сульфата цинка в избытке. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Выход 0,28 г (97%). Т. пл. 190-192°C. Найдено, %: N 8,74; S 29,08; C₂₂H₂₂O₂N₄S₆Zn: Вычислено, %: N 8,87; S 30,43.

Цинковая соль 4-п-крезоксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIIб) получена аналогично IIIa. Выход 98%. Т.пл. 265-267°C. Найдено, %: N 8,47; S 29,08; C₂₄H₂₆O₂N₄S₆Zn: Вычислено, %: N 8,50; S 29,13.

Бис-(4-феноксиптил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2)-дисульфид (IVa). К смеси 0,63 г (0,0025 моля) йода в 5 мл спирта и 1,7 г йодистого натрия в 5 мл воды добавляют 1,46 г (0,005 моля) IIa. Смесь перемешивают и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат. Выход 1,28 г (95%). Т. пл. 128-130°C. Найдено, %: N 10,36; S 35,58; C₂₀H₁₈O₂N₄S₆. Вычислено, %: N 10,41; S 35,69.

Таблица 1

2-S-Алкил-4-феноксиэтил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолы V

Соединение	R	Выход , %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
Va	CH ₃	75	72-74	9,79	33,68	C ₁₁ H ₁₂ ON ₂ S ₃	9,85	33,80
Vб	CH ₂ CONH ₂	84	157-159	12,91	29,17	C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N ₃ S ₃	12,84	29,36
Vв	CH ₂ COOC ₂ H ₅	82	65-67	7,75	26,90	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂ S ₃	7,86	26,97
Vг	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	74	134-135	7,10	24,51	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ S ₃	7,18	24,61
Vд	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₃ - i	81	87-89	6,88	23,72	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ N ₂ S ₃	6,93	23,76
Ve	CHCOOC ₂ H ₅ I COCH ₃	95	78-79	7,11	24,09	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ S ₃	7,03	24,12
Vж	CHCOCH ₃ I COCH ₃	82	98-99	7,58	26,18	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ N ₂ S ₃	7,61	26,08
Vз	CHCONHC ₆ H ₅ I COCH ₃	71	116-118	9,41	21,48	C ₂₀ H ₁₉ O ₃ N ₃ S ₃	9,44	21,57

Таблица 2

2-S-Алкил-4-п-крезоксизтил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолы VI

Соединение	R	Выход, , %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
VIa	CH ₂ CH ₃	81	90,92	8,89	30,68	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂ S ₃	8,97	30,77
VIб	CH ₂ CONH ₂	79	115-117	12,28	28,11	C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N ₃ S ₃	12,32	28,15
VIв	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	75	95-96	6,90	23,71	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ N ₂ S ₃	6,99	23,76
VIг	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₃ - i	67	126-127	6,65	22,92	C ₂₀ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₃	6,70	22,97
VIд	CHCOOC ₂ H ₅ I COCH ₃	70	70-72	6,75	23,23	C ₁₇ H ₂₀ O ₄ N ₂ S ₃	6,80	23,30
VIе	CHCOCH ₃ I COCH ₃	81	85-87	7,21	25,09	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ N ₂ S ₃	7,33	25,13
VIж	CHCONHC ₆ H ₅ I COCH ₃	92	112-114	9,06	20,79	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N ₃ S ₃	9,15	20,92

Таблица 3

Данные спектров ЯМР ^1H соединений I, III-VI

Соединение	Спектр ПМР, δ , J(Гц), (ДМСО- d_6) м.д.
Ia	4,38т(2H, 6,3, NCH_2); 4,62т (2H, 6,3, OCH_2); 6,82-7,27м (5H, C_6H_5), SH не проявляется, этот протон обменивается с водой
Iб	2,27с(3H, CH_3), 4,35т (2H, 6,2, NCH_2); 4,60т (2H, 6,2, OCH_2); 6,72-7,05м (4H, C_6H_4), SH не проявляется, вследствие обмена с протонами воды-растворителя
IIIa	4,35т [4H, 6,2, (NCH_2) $_2$]; 4,47т [4H, 6,2, (OCH_2) $_2$]; 6,87-7,30м [10H, (C_6H_5) $_2$]
IVa	4,38т [4H, 6,2, (NCH_2) $_2$]; 4,63т [4H, 6,2, (OCH_2) $_2$]; 6,85-7,27м [10H, (C_6H_5) $_2$]
Va	2,62с(3H, SCH_3), 4,40т (2H, 6,3, NCH_2); 4,62т (2H, 6,3, OCH_2); 6,83-7,27м (5H, C_6H_5)
Vб	3,80с(2H, SCH_2), 4,38т (2H, 6,2, NCH_2); 4,60т (2H, 6,2, OCH_2); 6,87-7,25м (5H, C_6H_5), 7,10 и 7,50 ш,с, (по 1 H, NH_2)
VIb	2,25с(3H, CH_3), 3,50т (2H, 6,8, SCH_2); 4,25т (2H, 6,8, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 4,35т(2H, 6,2, NCH_2); 4,60т (2H, 6,2, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 6,70-7,25м [9H, C_6H_5 и C_6H_4]
VIc	2,25с(3H, CH_3), 2,40т [6H, (COCH_3) $_2$]; 4,32т(2H, 6,0, NCH_2); 4,65т (2H, 6,0, OCH_2); 6,70-7,05м (4H, C_6H_4), 17,3 о,ш,с, ($\approx 1\text{H}$, OH-енол)

Бис-(4-п-крезоксиптил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2)-дисульфид (IVб) получен аналогично IVa. Выход 75%. Т. пл. 125-127°C. Найдено, %: N 9,78; S 33,87: $C_{22}H_{22}O_2N_4S_6$. Вычислено, %: N 9,89; S 33,92.

2-S-Метил-4-феноксиптил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (Va). К 0,8 г (0,0027 моля) Па в 3 мл воды прибавляют 0,46 г (0,0034 моля) йодистого метила в 3 мл ацетона. Перемешивают 6 ч, экстрагируют бензолом и сушат. Получают 0,58 г (75%) Va (табл 1). $M^+=284$.

Соединения V(б-з) (табл. 1) и VI (а-ж) (табл. 2) получены аналогично Va. Для соединения VIд $M^+=412$.

4-ԱՐԻԼՕՔՍԻԵԹԻԼ-2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՆ-5-ԹԻՕՔՍՈՆ-1,3,4-ԹԻԱԴԻԱԶՈՆԼԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Թ. Լ. ՋԻՎԱՆՇԻՐՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ արիլօքսիէթիլիդրազինների, ծծմբածխածնի և ալկալիի խառնուրդը սպիրտում երկարատև տաքացնելիս առաջանում են 4-արիլօքսիէթիլ-2-մերկապտո-5-թիօքսո-1,3,4-թիադիազոլներ: Իրականացվել են դրանց մի քանի փոխարկումները՝ աղազոյացում, օքսիդացում, մինչև բխուլֆիդներ և ալկիլացում SH-խմբի տեղում:

4-ARYLOXYETHYL-2-MERCAPTO-5-THIOXO-1,3,4-THIADIAZOLES AND THEIR TRANSFORMATIONS

V. V. DOVLATYAN, T. L. JIVANSHIRYAN, Ph. V. AVETISSYAN and A. P. ENGOYAN

As a result of many hour-heating of the mixture of aryloxyethyl hydrazines, carbon disulfide and alkali in alcohol 4-aryloxyethyl-2-mercapto-5-thioxo-1,3,4-thiadiazoles are obtained. Transformations of the latter led to obtaining of salts, disulfides and alkylation products of the SH-group.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Busch M. // Chem. Ber., 1894, v. 27, s. 2510, 2518.
- [2] Кульберг М.М. Синтезы орг. препаратов, 1949, с. 87, 140.
- [3] Эльдерфильд. Гетероциклические соединения. т. 7, с. 451.
- [4] Синтез органических препаратов, 1949, т. 1, с. 444.
- [5] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Геворкян Р.А., Киноян Ф.С. //Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 85.
- [6] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 362.
- [7] Эльдерфильд. Гетероциклические соединения. т. 6, с. 448.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07 +547.791.07(088.8)

**НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ
3-МЕТИЛ-3-БРОМАЦЕТИЛ-8-АЛКОКСИМЕТИЛ-2,7-
ДИОКСАСПИРО[4,4]НОНАН-1,6-ДИОНОВ**

Т. В. КОЧИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 2004

Исследовано взаимодействие 3-метил-3-бромацетил-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов с тиомочевинной, замещенными тиомочевинами, а также 3-меркапто-1,2,4-триазолами. Показано, что в результате получают гетероциклические соединения нового класса, содержащие α -спиробутанолидный фрагмент.

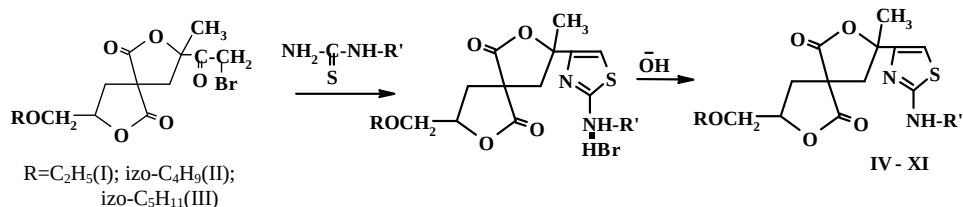
Табл. 2, библиограф. ссылки 9

Известно, что в качестве фармакофорной группы лактонное кольцо широко распространено и содержится во многих природных соединениях, а многочисленные синтетические производные γ -лактонов проявляют широкий спектр биологического действия. В частности, индолиллактоны проявляют кардиоваскулярную [1,2], тиазолилпроизводные – противовоспалительную [3], тиосемикарбазоны кетолактонов – антимутагенную [4] активность и т.д. Особый интерес представляют спиросочлененные с различными циклами γ -лактоны, выявленные в многочисленных природных соединениях, которые обладают ценными физиологическими свойствами [5-7]. С учетом вышеизложенного очевидна целесообразность исследований в области химии лактонов и, в частности, α -спиродилактонов, которые мало изучены как в синтетическом, так и физиологическом аспекте.

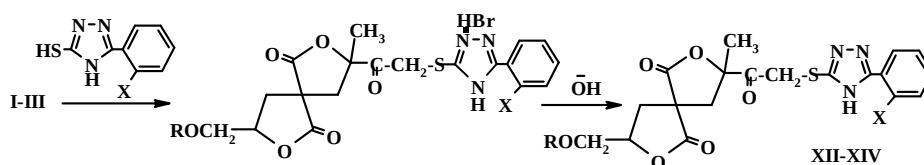
Ранее [8] нами сообщалось о способе получения новых 3-метил-3-бромацетил-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов (I-III), обладающих большим синтетическим потенциалом.

С целью получения гетероциклических производных спиродибутанолидов нами исследовано взаимодействие I-III с тиомочевинной и замещенными тиомочевинами.

Установлено, что реакция протекает гладко в абс. ацетоне, приводя в течение 0,5 ч к гидробромидам 3-метил-3-(3'-аминотиазолил- или замещенных аминотиазолил-4')-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов с высокими выходами, обработка которых водным аммиаком приводит к соответствующим свободным основаниям IV-XI.



Для получения гетероциклических соединений нового сочетания изучено также взаимодействие соединений I-III с 3-замещенными-5-меркапто-1,2,4-триазолами в вышеуказанных условиях. Показано, что в результате реакции получают 3-метил-3-(5'-замещенные фенил-1',2',4'-триазолил-3')тиоацетил-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы XII-XIV.



Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими константами и аналитическими данными, а их структура установлена данными ИК и ЯМР ¹H спектров. Чистота контролировалась методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений I в тонком слое и IV -XIV в суспензии вазелинового масла получали на приборе "Nicolet FTIR Nexus", спектры ЯМР ¹H растворов веществ в CDCl₃ – на спектрометре "Varian Model Mercury-300". Для ТСХ применяли пластины "Silufol UV-254", элюент – этанол:бензол:гексан-3:3:10(А), этанол:бензол-1:5(Б). Проявление – парами иода. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике марки "Boetius".

Исходные 3-метил-3-бромацетил-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро [4,4]нонан-1,6-дионы получены по [8].

2-Этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4-этоксиметил-бутанолид получен аналогично способу, описанному в [9], из 32,4 г (0,15 моля) 2-этоксикарбонилбутанолида, 13,4 г (0,16 моля) метилизопропенилкетона и этилата натрия (0,3 г металлического натрия в 15 мл абс. этанола). Выход 36 г (80%); т.кип. 152-154°C/мм, n_D^{20} 1.4620, d_4^{20} 1.1099. R_f 0.56(А). Найдено, %: С 60,15; Н 7.86. С₁₅Н₂₄О₆. Вычислено, %: С

60,00; Н 8,00. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770 (C=O, лактон), 1740 (C=O, сложный эфир), 1720 (C=O кетон), 1110, 1190, 1230 (C-O-C),

3-Метил-3-бромацетил-8-этоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион I получен аналогично способу, описанному в [8], из 15 г (0,05 моля) 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4-этоксиметилбутанолида, 16 г (0,1 моля) брома и 15 мл безводного четыреххлористого углерода. Выход 13,1 г (75%); т.пл. 118-120°C. R_f 0,52(A). Найдено, %: С 44,83; Н 4,96; Br 23,10. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Br}$. Вычислено, %: С 44,70; Н 4,87; Br 22,92. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1780 (C=O, лактон), 1720 (C=O, кетон), 1110, 1190, 1240 (C-O-C), 785 (C-Br). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,20 т (3H, CH_2CH_3); 1,80 с (3H, CH_3); 3,10 д (2H, CH_2); 3,24 д (2H, CH_2); 3,57 д (2H, CH_2O); 3,63 д (2H, OCH_2); 4,37 д и 4,63 д (2H, CH_2Br); 4,64 м (1H, CH в цикле).

Гидробромид 3-метил-3-(3'-п-толиламинотиазолил-4')-8-изобутоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона. Смесь 3,8 г (0,01 моля) 3-метил-3-бромацетил-8-изобутоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона, 1,7 г (0,01 моля) п-толилтиомочевины в 5 мл абсолютного ацетона перемешивают 15 мин при комнатной температуре и 30 мин при слабом кипении растворителя и отгоняют ацетон. К охлажденному остатку добавляют 50 мл абсолютного диэтилового эфира, фильтруют, фильтр промывают эфиром и сушат. Выход 5 г (95%); т.пл. 155-157°C. Найдено, %: С 53,00; Н 5,35; N 5,55; S 6,25; Br 15,42. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_5\text{SBr}$. Вычислено, %: С 52,57; Н 5,52; N 5,33; S 6,10; Br 15,24. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1780 (C=O лактон); 1720 (C=O кетон); 1110, 1190, 1230 (C-O-C); 1610 (C=C ар.); 1580 (C=N); 2700 ($\equiv\text{N}^+$); 3050 ($=\text{CH}$).

3-Метил-3-(3'-п-толиламинотиазолил-4')-8-изобутоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион VIII. а) Опыт проведен аналогично предыдущему и в тех же количествах, с той лишь разницей, что после отгонки ацетона остаток охлаждают, добавляют воду и подщелачивают водным аммиаком до pH 9-10. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 3,5 г (95%); т.пл. 193-195°C. R_f 0,51(B). Найдено, %: С 62,00; Н 6,15; N 6,55; S 7,05. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 62,16; Н 6,31; N 6,31; S 7,21.

б) К 3,2 г (0,006 моля) гидробромид 3-метил-3-(3'-п-толиламинотиазолил-4')-8-изобутоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона добавляют 50 мл воды и при перемешивании подщелачивают водным аммиаком до pH 9-10. Оставляют на 2 ч, кристаллы отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Выход количественный; т.пл. 193-195°C. R_f 0,51. Полученные по способам а, б соединения идентичны и не дают депрессии температуры плавления.

Таблица 1

**3-Метил-3-(3'-амино- или замещенные аминотиазолил-4')-8-алкоксиметил-2,7-диоксапи-
ро[4,4]нонан-1,6-дионы IV-XI**

Сое- ди- нение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто- формула	Найдено, %				Вычислено, %				R _f (Б)
						C	H	N	S	C	H	N	S	
IV	C ₂ H ₅	H	88	195- 197	C ₁₄ H ₁₈ O ₅ N ₂ S	51,22	5,70	8,75	9,75	51,53	5,52	8,59	9,82	0,45
V	C ₂ H ₅	p-CH ₃ - C ₆ H ₄	91	189- 190	C ₁₉ H ₂₄ O ₅ N ₂ S	58,00	6,25	7,25	8,05	58,16	6,12	7,14	8,16	0,65
VI	izo- C ₄ H ₉	H	90	190- 192	C ₁₆ H ₂₂ O ₅ N ₂ S	54,35	6,35	7,68	9,00	54,23	6,21	7,91	9,04	0,57
VII	izo- C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	92	142- 143	C ₂₂ H ₂₆ O ₅ N ₂ S	61,25	6,15	6,44	7,31	61,39	6,05	6,51	7,44	0,57
VIII	izo- C ₄ H ₉	p-CH ₃ - C ₆ H ₄	94	193- 195	C ₂₃ H ₂₈ O ₅ N ₂ S	62,00	6,20	6,45	7,24	62,16	6,31	6,31	7,21	0,51
IX	izo- C ₅ H ₁₁	H	95	201- 202	C ₁₇ H ₂₄ O ₅ N ₂ S	55,55	6,40	7,70	8,46	55,43	6,52	7,60	8,69	0,51
X	izo- C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	89	135- 136	C ₂₃ H ₂₈ O ₅ N ₂ S	62,30	6,20	6,18	7,05	62,16	6,31	6,31	7,21	0,48
XI	izo- C ₅ H ₁₁	p-CH ₃ - C ₆ H ₄	93	179- 181	C ₂₄ H ₃₀ O ₅ N ₂ S	63,00	6,40	6,20	6,75	62,88	6,55	6,11	6,99	0,50

Таблица 2

ЯМР ^1H данные соединений IV-XIV

Соединение	δ (м.д.), γ , Гц
IV	1.20 т (3H, CH_2CH_3); 1.80 с (3H, CH_3); 3.10 д (2H, CH_2 в цикле); 3.22 д (2H, CH_2 в цикле); 3.57 д (2H, CH_2O); 3.63 д (2H, OCH_2); 4.64 дкв (1H, CH в цикле); 6.38 с (1H, SCH); 6.82 с (2H, NH_2).
V	1.23 т (3H, CH_2CH_3); 1.80 с (3H, CH_3); 2.25 с (3H, CH_3 - C_6H_4); 2.43 д и 2.51 д (2H, CH_2 в цикле); 3.10 д и 3.25 д (2H, CH_2 в цикле); 3.48 д (2H, CH_2O); 3.64 д (2H, OCH_2); 4.73 дкв (1H, CH в цикле); 6.58 с (1H, SCH); 7.02 д (2H, C_6H_4); 7.22 д (2H, C_6H_4); 9.98 с (1H, NH).
VI	0.96 т (6H, 2CH_3); 1.65 с (3H, CH_3); 1.86 м (1H, CH вне цикла); 2.31 д и 3.16 д (2H, CH_2 в цикле); 2.38 д и 2.57 д (2H, CH_2 в цикле); 3.25 д (2H, CH_2O); 3.60 д и 3.63 д (2H, OCH_2); 4.73 дкв (1H, CH в цикле); 6.41 с (1H, SCH); 11.31 с (2H, NH_2).
VII	0.96 т (6H, 2CH_3); 1.80 с (3H, CH_3); 1.92 м (1H, CH вне цикла); 2.33 д и 3.20 д (2H, CH_2 в цикле); 2.41 д и 2.58 д (2H, CH_2 в цикле); 3.35 д (2H, CH_2O); 3.63 д и 3.71 д (2H, OCH_2); 4.76 дкв (1H, CH в цикле); 6.65 м (1H, SCH); 6.95 м (1H, C_6H_5); 7.15 м (2H, C_6H_5); 7.60 м (2H, C_6H_5); 10.05 с (1H, NH).
VIII	0.92 т (6H, 2CH_3); 1.80 с (3H, CH_3); 1.95 м (1H, CH вне цикла); 2.31 с (3H, CH_3 - C_6H_4); 2.35 д и 3.12 д (2H, CH_2 в цикле); 2.35 д и 2.53 д (2H, CH_2 в цикле); 3.28 д (2H, CH_2O); 3.62 д и 3.66 д (2H, OCH_2); 4.71 дкв (1H, CH в цикле); 6.63 с (1H, SCH); 7.19 м (2H, C_6H_4); 7.26 м (2H, C_6H_4); 9.95 с (1H, NH).
IX	0.95 т (6H, 2CH_3); 1.54 м (2H, CH_2 вне цикла); 1.65 с (3H, CH_3); 1.85 м (1H, CH вне цикла); 2.39 д и 2.53 д (2H, CH_2 в цикле); 2.41 д и 3.23 д (2H, CH_2 в цикле); 3.49 д (2H, CH_2O); 3.58 д и 3.63 д (2H, OCH_2); 4.75 дкв (1H, CH в цикле); 6.49 с (1H, SCH); 6.85 с (2H, NH_2).
X	0.94 т (6H, 2CH_3); 1.52 м (2H, CH_2 вне цикла); 1.60 с (3H, CH_3); 1.90 м (1H, CH вне цикла); 2.36 д и 2.55 д (2H, CH_2 в цикле); 2.43 д и 3.28 д (2H, CH_2 в цикле); 3.41 д (2H, CH_2O); 3.57 д и 3.60 д (2H, OCH_2); 4.73 дкв (1H, CH в цикле); 6.35 с (1H, SCH); 7.03 м (1H, C_6H_5); 7.10 м (4H, C_6H_5); 9.95 с (1H, NH).
XI	0.95 т (6H, 2CH_3); 1.55 м (2H, CH_2 вне цикла); 1.66 с (3H, CH_3); 1.87 м (1H, CH вне цикла); 2.35 с (3H, CH_3 - C_6H_4); 2.39 д и 2.57 д (2H, CH_2 в цикле); 2.46 д и 3.39 д (2H, CH_2 в цикле); 3.45 д (2H, CH_2O); 3.61 д и 3.68 д (2H, OCH_2); 4.70 дкв (1H, CH в цикле); 6.45 с (1H, SCH); 7.18 м (2H, C_6H_4); 7.26 м (2H, C_6H_4); 10.10 с (1H, NH).
XII	0.91 т (6H, 2CH_3); 1.51 с (3H, CH_3); 1.86 м (1H, CH вне цикла); 2.31 д и 3.16 д (2H, CH_2 в цикле); 2.38 д и 2.57 д (2H, CH_2 в цикле); 3.25 д (2H, CH_2O); 3.60 д и 3.63 д (2H, OCH_2); 4.35 д и 4.65 д (2H, SCH_2); 4.73 дкв (1H, CH в цикле); 7.27-7.55 м (3H, C_6H_4); 7.85 м (1H, C_6H_4); 13.95 с (1H, NH).
XIII	0.95 т (6H, 2CH_3); 1.55 м (2H, CH_2 вне цикла); 1.65 с (3H, CH_3 вне цикла); 1.85 м (1H, CH вне цикла); 2.39 д и 2.56 д (2H, CH_2 в цикле); 2.42 д и 3.21 д (2H, CH_2 в цикле); 3.47 д (2H, CH_2O); 3.59 д и 3.63 д (2H, OCH_2); 4.60 д (2H, SCH_2); 4.75 дкв (1H, CH в цикле); 7.35-7.57 м (3H, C_6H_4); 7.83 м (1H, C_6H_4); 14.13 с (1H, NH).
XIV	0.92 т (6H, 2CH_3); 1.53 м (2H, CH_2 вне цикла); 1.59 с (3H, CH_3); 1.82 м (1H, CH вне цикла); 2.41 д и 2.56 д (2H, CH_2 в цикле); 2.45 д и 3.19 д (2H, CH_2 в цикле); 3.40 д (2H, CH_2O); 3.51 д и 3.60 д (2H, OCH_2); 4.68 д (2H, SCH_2); 4.71 дкв (1H, CH в цикле); 7.29-7.59 м (3H, C_6H_4); 7.86 м (1H, C_6H_4); 14.01 с (1H, NH).

По способу а) получены остальные 3-метил-3-(3'-аминотиазолил- или 3'-замещенные аминотиазолил-4')-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы, данные которых приведены в табл. 1. ИК спектр соединений IV-XI, ν , см^{-1} : 1770, 1780 ($\text{C}=\text{O}$ лактон); 1110, 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_2). Данные ЯМР ^1H спектров соединений IV-XI приведены в табл. 2.

3-Метил-3-(5'-о-бромфенил-1',2',4'-триазолил-3')тиоацетил-8-изобутоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион XII. Смесь 2,8 г (0,0075 моля) 3-метил-3-бромацетил-8-изобутоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона, 1,9 г (0,0075 моля) 3-меркапто-5-о-бромфенил-1,2,4-триазола и 15 мл абсолютного ацетона перемешивают 15 мин без нагревания и 30 мин на водяной бане при слабом кипении смеси и охлаждают. Раствор разбавляют водой и подщелачивают водным аммиаком до pH 9-10. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 2,5 г (91%). Т. пл. 140-142°C. R_f 0,58 (Б). Найдено, %: C 50,15; H 4,55; N 7,80; S 6,00. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_3\text{SBr}$. Вычислено, %: C 50,00; H 4,71; N 7,61; S 5,80.

Аналогично получены:

3-Метил-3-(5'-о-бромфенил-1',2',4'-триазолил-3')тиоацетил-8-изоамилоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион XIII. Выход 90%. Т. пл. 129-130°C. R_f 0,47(Б). Найдено, %: C 51,00; H 4,75; N 7,60; S 5,70. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_3\text{SBr}$. Вычислено, %: C 50,88; H 4,95; N 7,42; S 5,65.

3-Метил-3-(5'-о-хлорфенил-1',2',4'-триазолил-3')тиоацетил-8-изоамилоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион XIV. Выход 94%. Т. пл. 108-110°C. R_f 0,53(Б). Найдено, %: C 55,10; H 5,50; N 8,25; S 6,30. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_3\text{SCl}$. Вычислено, %: C 55,22; H 5,37; N 8,05; S 6,14.

В ИК спектрах соединений XII-XIV обнаружены следующие полосы поглощения, (ν , см^{-1} : 1760, 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лактон); 1190, 1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1610 ($\text{C}=\text{C}$, ар.); 1580 ($\text{C}=\text{N}$); 1720 ($\text{C}=\text{O}$ кетон); 3050 ($=\text{CH}$ ар.); 3200-3400 (NH). Данные ЯМР ^1H спектров приведены в табл. 2.

**ՆՈՐ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 3-ՄԵԹԻԼ-3-ԲՐՈՄԱՑԵՏԻԼ-8-ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԱՍՊԻՐՈՆ[4,4]ՆՈՆԱՆ-1,6-ԴԻՈՆՆԵՐԻ ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ
Տ. Վ. ՂՈԶԻՎՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է 3-մեթիլ-3-բրոմացետիլ-8-ալկոքսիմեթիլ-2,7-դիօքսասպիրո[4,4] նոնան-1,6-դիոնների փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի, տեղակալված թիոմիզանյութերի, ինչպես նաև 3-մերկապտո-5-տեղակալված-1,2,4-տրիազոլների հետ: Ցույց է տրված, որ արդյունքում ստացվում են α -սպիրոբուտանոլիդային բաղադրիչ պարունակող նոր հետերոցիկլիկ միացություններ:

NEW HETEROCYCLIC COMPOUNDS ON THE BASE OF 3-METHYL-3-BROMACETYL-8-ALKOXYMETHYL-2,7-DIOXA-SPIRO[4,4]NONAN-1,6-DIONES

T. V. KOCHIKYAN

Interaction of 3-methyl-3-bromacetyl-8-alkoximethyl-2,7-dioxaspiro[4,4]nonan-1,6-diones with thiourea and substituted thioureas, as well as 3-mercapto-5-substituted-1,2,4-triazols has been studied. It has been shown that as a result heterocyclic compounds of new generation containing α -spirodibutanolid fragment are received.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Patent 352822(1970), USA // *Chem. Abstr.*, 1971, 74, 22694j.
- [2] Patent 3686211(1971), USA // *Chem. Abstr.*, 1972, 75, 151925w.
- [3] Залинян М.Г., Арутюнян В.С., Дангян М.Т. Пидэмский Е.Л., Дровосекова Л.П., Березовский Б.С. А. с. 565037(1976) // Б.И. №26 (1977).
- [4] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Аветисян А.А., Корпакова И.Г. Пат. 1078 (2001), Армения // Офиц. бюлл. №1 (2002).
- [5] Avchibasi H., Anil H., Toprak M. // *Phytochemistry*, 1987, 26, p. 2852.
- [6] Itakava H., Morita H., Osawa K., Watanabe K., Itaka Y. // *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, p. 2849.
- [7] Yamazaki M., Okuyama E., Magbashi Y. // *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, v. 27, p. 1611.
- [8] Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. // *ЖОрХ*, 2003, т. 39, вып. 9, с. 1402.
- [9] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Егиазарян Н.С., Аветисян А.А. // *Арм.хим.ж.*, 1994, т.47, №1-3, с. 91.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ГИДРАЗИДОГИДРАЗОНОВ И N, N'- ДИАЦИЛГИДРАЗИНОВ 1,4-БЕНЗОДИОКСАНОВОГО РЯДА

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

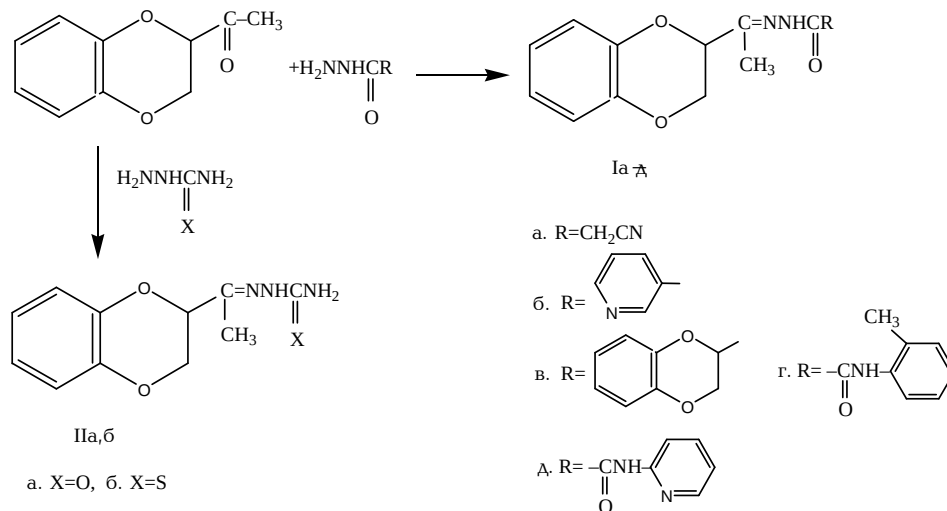
Институт тонкой органической химии им. А.Л. Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 XII 2003

Взаимодействием 2-ацетил-1,4-бензодиоксана с гидразидами различных кислот, а также гидразида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты с замещенными бензальдегидами синтезированы соответствующие гидразидогидразоны. N, N'-Диацилгидразины получены взаимодействием указанного гидразида с хлорангидридами некоторых карбоновых кислот.

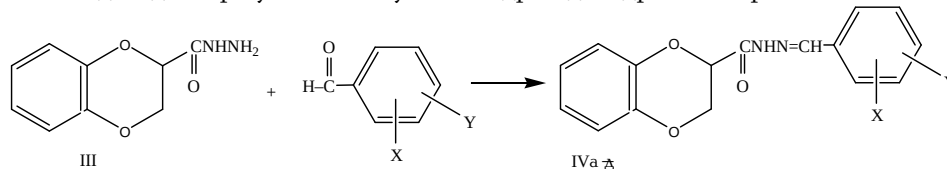
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Среди производных гидразидов и гидразинов известны соединения, обладающие высокой биологической активностью в отношении сердечно-сосудистой и нервной систем [1-3]. Этот факт и предопределил наш выбор. Нами исследованы пути синтеза разнообразных гидразидогидразонов – производных 1,4-бензодиоксана, которые в дальнейшем могут быть использованы для создания новых биологически активных тригетероциклов. Первая группа соединений I получена в результате конденсации 2-ацетил-1,4-бензодиоксана с гидразидами различных кислот в абс. бензоле в аппарате Дина-Старка.



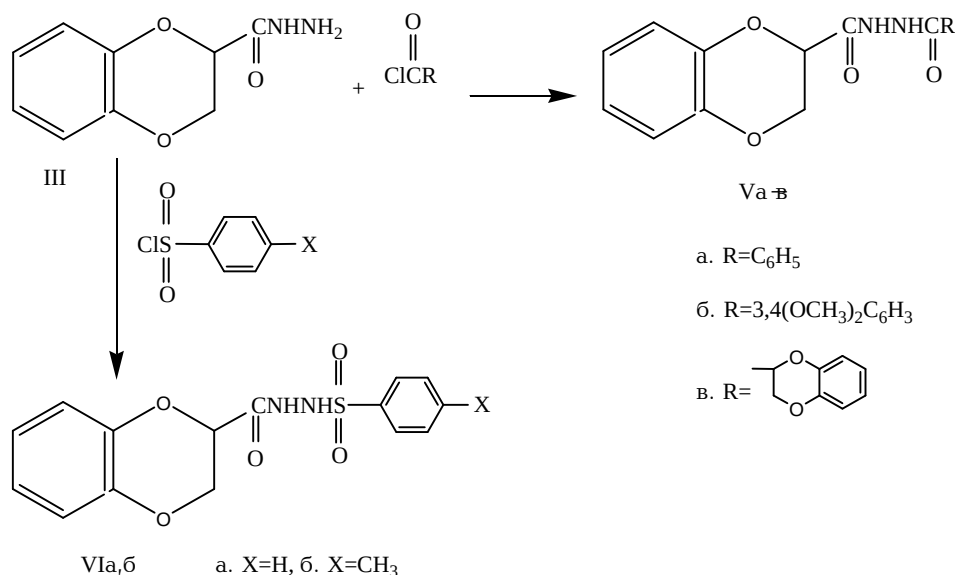
Взаимодействием 2-ацетил-1,4-бензодиоксана с семикарбазидом и тиосемикарбазидом в спирте получены соответствующий семикарбазон IIа и тиосемикарбазон IIб.

Следующая группа соединений синтезирована на основе гидразида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (III). В качестве карбонильной компоненты использованы замещенные бензальдегиды. В результате получены гидразидогидразоны строения IV.



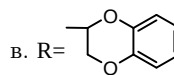
а. X=H, Y=p-Cl; б. X=H, Y=p-N(CH₃)₂; в. X=H, Y=o-NO₂; г. X=H, Y=p-NO₂; д. X=Y=3,4-OCH₃.

N,N'-Диацилгидразины V синтезированы взаимодействием гидразида III с хлорангидридами бензойной, 3,4-диметоксибензойной и 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислот. Реакцию проводили в диоксане, исключая щелочную обработку, т. к. целевые продукты растворимы в щелочах. Соединения VI получены взаимодействием гидразида III с бензол- и толуолсульфохлоридами в толуоле в присутствии едкого кали.



а. R=C₆H₅

б. R=3,4(OCH₃)₂C₆H₃



N, N'- Диацилгидразин, содержащий 1,4-бензодиоксанный радикал с обеих сторон Vв, был также получен взаимодействием хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты с гидратом гидразина. Полученные соединения в дальнейшем могут стать основой для синтеза новых тригетероциклов. Строение и чистота полученных соединений подтверждены ИК, ЯМР спектроскопией и тонкослойной хроматографией.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", спектры ЯМР ¹H – на приборе "Varian Меркурий 300" с частотой 300 МГц в ДМСО-d₆. ТСХ проведена на пластинках марки "Silufol-

UV-254", проявитель – пары йода. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Бюэциус.

2-Ацетил-1,4-бензодиоксан получен по [4] с 60% выходом.

Гидразидогидразоны I. Смесь 2,1 г (0,012 моля) 2-ацетил-1,4-бензодиоксана в 30 мл абс. бензола и 0,01 моля гидразида соответствующей кислоты кипятят в аппарате Дина-Старка до полного прекращения выделения воды (8-10 ч). Отгоняют бензол, остаток кристаллизуют из абс. эфира и перекристаллизовывают из смеси эфир-бензол (3:1) (табл. 1) ИК спектр Iв, ν , см^{-1} : 3310 (NH), 1680 (C=N), 1640 (–C–N), 1600, 1500 (C–H-аром). Спектр ЯМР¹H Iб, (δ , м.д.: 2,1 с.



(3H, CH₃), 4,2-4,6 м. (3H, O–CH–CH₂–O), 6,8 с. (4H, аром), 7,55 д. (2H, пиридин), 8,6 д. (2H-пиридин).

Семикарбазон-1,4-бензодиоксан-2-ил-метилкетона Па. К 1,8 г (0,01 моля) 2-ацетил-1,4-бензодиоксана в 50 мл спирта прибавляют 1-2 капли концентрированной серной кислоты, медленно добавляют 0,75 г (0,01 моля) семикарбазида и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из абс. спирта. Получено 1,7 г (72,3%) целевого продукта с т.пл. 270-271°. Найдено, %: С 56,37; Н 5,80; N 17,54. С₁₁H₁₃N₃O₃ Вычислено, %: С 56,17, Н 5,53, N 17,87.

Тиосемикарбазон 1,4-бензодиоксан-2-илметилкетона Пб синтезирован аналогично из 1,8 г (0,01 моля) 2-ацетил-1,4-бензодиоксана и 0,9 г (0,01 моля) тиосемикарбазида. Получено 1,9 г (76,0%) Пб, т. пл. 181-183°. Найдено, %: С 52,37; Н 4,92; N 16,44; S 12,41; С₁₁H₁₃N₃O₂S. Вычислено, % С 52,59; Н 5,18; N 16,73; S 12,75. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 2,06 с (3H, CH₃), 4,45, 4,2 д. (2H, O–CH₂–), 4,7 т. (1H, O–CH), 6,8 с (4H, аром), 8,05, 7,42 с (2H, NH₂), 10,15 с (1H, NH).

Гидразидогидразоны IV. Смесь 1,94 г (0,01 моля) гидразида 1,4- бензодиоксан-2- карбоновой кислоты [5] и 0,01 моля соответствующего замещенного бензальдегида в 70 мл абс. бензола кипятят в аппарате Дина-Старка до полного прекращения выделения воды (8-10 ч). По охлаждении выпадают кристаллы, которые фильтруют и перекристаллизовывают из бензола (табл.1). ИК спектр III а, ν , см^{-1} : 3300 (NH), 1680 (N=CH), 1640 (–C–N), 1600, 1500 (C–



H аром). Спектр ЯМР ¹H III в, (δ , м.д.: 4,4 м. (2H, O–CH₂), 5,48 д. (1H, O–CH), 6,8 с. (4H аром), 7,3 с (1H, –CH=), 7,9-8,2 м. (4H, –C₆H₄–NO₂), 11,9 д. (1H, NH).

N, N'- Диацилгидразины V. Смесь 1,94 г (0,01 моля) гидразида 1,4-бензодиоксан-2- карбоновой кислоты, 0,01 моля хлорангидрида соответствующей кислоты и 1 мл пиридина в 30 мл диоксана нагревают 8 ч при 40-50°. Раствор диоксана выливают в 100 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. (табл. 2). Спектр ЯМР ¹H Va, δ , м.д.: 4,3 м. (2H, O–CH₂–), 4,9 т. (1H, O–CH–), 6,8 д. (4H, аром.), 7,9 д., 7,45 м. (5H, C₆H₅), 10,12с., 10,2с. (2H–CNH–NHC–).

N-Бензолсульфонилгидразид 1,4 бензодиоксан-2-карбоновой кислоты VIa. К 0,1 г (0,005 моля) гидразида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 10 мл толуола медленно прибавляют 0,6 г (0,01 моля) едкого кали в 3 мл воды при 5°C. Реакционную смесь охлаждают до 0°C и медленно прибавляют 0,9 г (0,005 моля) бензолсульфохлорида. Перемешивают 5 ч при охлаждении и оставляют на ночь. Добавляют 20 мл толуола и нагревают 10-12 ч при 50-

60°. Добавляют 50 мл 1N раствор едкого натра, отделяют водный слой и подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой до кислой реакции. Выпавшие кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из спирта (табл. 2). $[M]^+ = 334$.

N-Толуолсульфонилгидразид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты VIб получен аналогично из III и л-толуолсульфохлорида (табл. 2). Спектр ЯМР 1H VI б., (м.д: 2,4с. (3H, CH₃), 4,1м (O-CH₂-), 4,6 т. (1H, OCH-), 6,8с (4H, аром.), 7,3д., 7,65д. (4H, S-C₆H₄), 9,6с. (1H, NH-C-), 10,4с (1H, NH), $[M]^+ = 348$.

Таблица 1

Гидразидогидразоны I									
Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
I а	58,4	156-157	59,89	4,91	15,87	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,23	5,02	16,21
I б	54,2	114-116	64,45	5,22	14,57	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₃	64,65	5,05	14,14
I в	72,5	178-179	64,61	4,82	7,63	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₅	64,40	5,08	7,91
I г	49,1	153-154	64,23	5,02	11,62	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₄	64,59	5,38	11,89
I д	50,7	127-128	60,41	4,95	16,78	C ₇ H ₁₆ N ₄ O ₄	60,00	4,71	16,47
III а	57,9	180-181	60,80	4,20	8,71	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl	60,60	4,10	8,84
III б	61,5	167-168	67,28	5,80	13,24	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	67,08	5,50	13,04
III в	70,5	158-159	58,57	3,57	12,57	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅	58,71	3,97	12,87
III г	72,8	140-141	58,51	3,81	12,64	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅	58,71	3,97	12,87
III д	52,5	152-153	60,25	5,31	7,64	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₆	60,33	5,02	7,81

Таблица 2

N,N'-Диацилгидразины IV и V

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R _f *
			C	H	N		C	H	N	
IV а	72,5	170-171	64,50	4,79	9,7	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	64,40	4,70	9,39	0,51
IV б	67,8	190-191	60,01	5,32	0	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₆	60,33	5,02	7,81	0,55
IV в	70,5	167-168	60,45	4,61	7,6	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆	60,67	4,49	7,85	0,60
VI а	60,0	225-226	53,45	3,78	2	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ SO ₅	53,89	4,19	8,38	0,41
VI б	63,5	210-211	55,62	5,00	7,8	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ SO ₅	55,17	4,59	8,05	0,36
					0					
					8,0					
					4					
					7,8					
					1					

* подвижная фаза – бензол-ацетон, 4:1

**1,4- ԲԵՆԶՈՂԻՕՔՍԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՈՐՈՇ ՀԻԴՐԱԶԻԴԱԶԻԴԱԶՈՆՆԵՐԻ
ԵՎ N, N'- ԴԻԱՑԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

2-Ացետիլ-1,4-բենզոդիօքսանի և տարբեր թթուների հիդրազիդների փոխազդեցությամբ, ինչպես նաև 1,4-բենզոդիօքսան-2-կարբոնաթթվի հիդրազիդի և տեղակալված բենզալդեհիդների փոխազդեցությամբ սինթեզված են համապատասխան հիդրազիդահիդրազոններ: Նշված հիդրազիդի և թթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ ստացված են N, N'-դիացիլհիդրազիններ:

**SYNTHESIS OF SOME HYDRAZIDOHYDRAZONES
AND N, N'-DIACYLHYDRAZINES OF-1,4-BENZODIOXAN SERIES**

A. S. AVAKYAN, S. O. VARTANYAN and E. A. MARKARYAN

By the interaction of 2-acetyl -1,4-benzodioxan with various acid hydrazides as well as that of 1,4-benzodioxan-2-carboxylic hydrazide with substituted benzaldehydes the corresponding hydrazidohydrazones have been synthesized. N, N'- Diacylhydrazines have been obtained by the interaction of mentioned hydrazide with some carboxylic chloranhydrides.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Юй-шань Сунь // ЖОХ, 1960, т. 30, вып. 10, с. 3280.
- [2] Biel J.H et al // J. Amer.chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1519.
- [3] Лапин И.П. Самсонова М.Л. //Фармакология и токсикология, 1969, №5, с. 526.
- [4] Kline S. Бельг.пат. 634853, 1964 [С.А. 63 9958 (1951)].
- [5] Koo J., Avakian S., Martin G.J. // J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77 p. 5373.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 891.1

**СИНТЕЗ 4-[1-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1-ЦИКЛОПЕНТИЛ]-
И 4-[4-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-4-ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ]-
2-АМИНОТИАЗОЛОВ**

**А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ,
Э. А. МАРКАРЯН и С.А. АРУТЮНЯН**

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

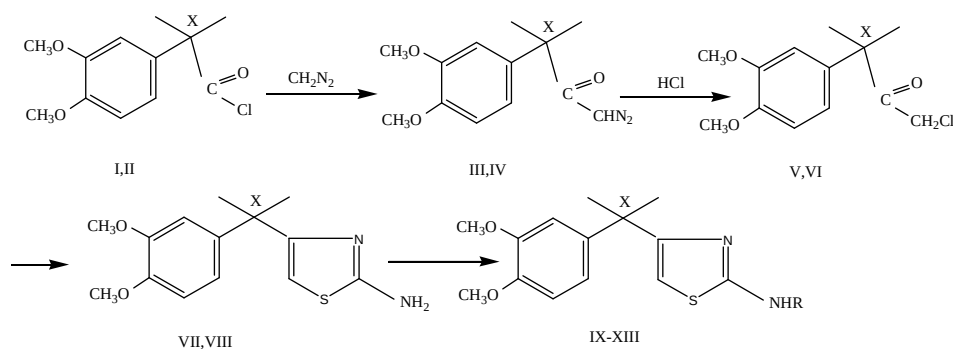
Поступило 15 XII 2003

На основе хлорангидридов 3,4-диметоксифенилциклопентан- и 4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранкарбоновых кислот через диазокетоны получены хлорметилкетоны, конденсацией которых с тиомочевинной выделены соответствующие 4-замещенные 2-аминотиазолы.

Библ. ссылок 5.

В продолжение исследований в области 4-замещенных 2-аминотиазолов [1], обладающих избирательным действием на α_2 -адренорецепторы, нами осуществлен синтез новых 2-аминотиазолов, замещенных в четвертом положении соответственно цикlopентановыми или тетрагидропирановыми заместителями, которые, в свою очередь, содержат 3,4-диметоксифенильный радикал.

Синтез указанных соединений осуществлен по следующей схеме.



I, III, V, VII, IX, XI, X=(CH₂)₄

II, IV, VI, VIII, X, XII, XIII, X=(CH₂CH₂)₂O

IX-XIII R = CHO; CH₃; CH₂ = CH-CH₂-

В качестве исходных компонентов использованы хлорангидриды 3,4-диметоксифенилциклопентан- и тетрагидропиранкарбоновых кислот I, II [2], конденсацией которых с диазометаном выделены диазокетоны III, IV, переведенные действием соляной кислоты в хлорметилкетоны V, VI. Реакцией последних с тиомочевинной получены соответствующие 2-аминотиазолы VII, VIII. Формилирование [3] и последующее восстановление полученных амидов IX, X алюмогидридом лития приводит к N-метильным производным XI, XII. N-Аллильное производное XIII получено реакцией хлорметилкетона VI с аллилтиомочевинной.

Изучение ИК спектров синтезированных соединений выявило наличие таутомерии в аминотиазолах VII и VIII, вследствие чего в спектрах этих соединений наблюдаются три полосы поглощения, характерные для -NH-C=NH и -N=C-NH₂ групп. В случае же замещенных по азоту аминотиазолов IX-XIII таутомерия не наблюдается, что доказано наличием в их ИК спектрах лишь одной полосы поглощения, характерной для NH группы.

Строение и чистота синтезированных соединений подтверждены данными физико-химического анализа.

Исследовались эффекты соединений VII-XIII на свойство блокировать постсинаптические сосудистые α₂-адренорецепторы [4] и на антигипоксическое действие [5]. По искомым активностям фармакологический интерес представляют тетрагидропиранильные производные 2-аминотиазолов VIII и XII.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ¹H – на спектрометре "Varian T-60" в дейтерированных растворителях, внутренний

стандарт – ТМС, масс-спектры – на спектрометре “MX-1320”. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254”, проявитель – пары йода.

1-(3,4-Диметоксифенил)-1-циклопентил-1- diaзокетон III. Смесь 13,5 г (0,05 моля) хлорангидрида I и 4,2 г (0,1 моля) диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины, в 100 мл абс.эфира выдерживают 8 ч при комнатной температуре. Отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из эфира. Выход 10 г (73,0%); т.пл. 93-95°C. R_f 0,51 (бензол). Найдено, %: С 65,42; Н 6,45; N 10,02. $C_{15}H_{18}N_2O_3$. Вычислено, %: С 65,67; Н 6,61; N 10,21. ИК спектр: 2120 cm^{-1} ($N_2C=O$).

4-(3,4-Диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил- diaзокетон IV получают аналогично III из 7,1 г (0,025 моля) хлорангидрида II и 2,1 г (0,05 моля) диазометана. Выход 5,7 г (78,8%); т.пл. 100-101°C. R_f 0,46 (бензол). Найдено, %: С 61,89; Н 6,08; N 9,48. $C_{15}H_{18}N_2O_4$. Вычислено, %: С 62,05; Н 6,25; N 9,65. ИК спектр: 2120 cm^{-1} ($N_2C=O$). Спектр ЯМР 1H (CCl_4), δ , м.д.: 2-2,3 м (4Н, CH_2CCH_2); 3,6-3,7 м (4Н, CH_2OCH_2); 3,8 с (6Н, $2CH_3O$); 5,0 с (1Н, СН); 7,2 м (3Н, аром).

1-(3,4-Диметоксифенил)-1-циклопентилхлорметилкетон V. К раствору 5,5 г (0,02 моля) diaзокетона III в 50 мл бензола при 5° прибавляют 22 мл соляной кислоты и перемешивают 1,5 ч при 30°C. Отделяют слои, бензольный промывают водой, сушат, растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают из эфира. Выход 3,6 г (63,1%); т.пл. 102-103°C. R_f 0,56 (бензол). Найдено, %: С 63,48; Н 6,55; Cl 12,31. $C_{15}H_{19}O_3Cl$. Вычислено, %: С 63,71; Н 6,77; Cl 12,54. ИК спектр: 1720 cm^{-1} ($C=O$).

4-(3,4-Диметоксифенил)-4-тетрагидропиранилхлорметилкетон VI получают аналогично V из 6 г (0,02 моля) diaзокетона IV и 22 мл соляной кислоты. Выход 3,6 г (66,0%); т.пл. 120-122°C (из эфира). R_f 0,50 (бензол). Найдено, %: С 60,15; Н 6,32; Cl 12,15. $C_{15}H_{19}O_4Cl$. Вычислено, %: С 60,30; Н 6,66; Cl 11,87. ИК спектр: 1710 cm^{-1} ($C=O$).

4-[1-(3,4-Диметоксифенил)-1-циклопентил]-2-аминотиазол VII. Смесь 4 г (0,014 моля) хлорметилкетона V и 1 г (0,014 моля) тиомочевины в 30 мл спирта кипятят 5 ч. Отгоняют растворитель, остаток обрабатывают раствором карбоната натрия и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой, сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель и кристаллический остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 3,2 г (74,4%); т.пл. 204-205°C. R_f 0,59 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено, %: С 62,81; Н 6,80; N 9,21; S 10,60. $C_{16}H_{20}N_2O_2S$. Вычислено, %: С 63,12; Н 6,62; N 9,20; S 10,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} . 3400, 3270, 3100 ($-N=C-NH_2$, $-NH-C=NH$); 1630 ($C=N$). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,7-2,2 м [8Н, $(-CH_2-)_4$]; 3,92 и 3,95 с (6Н, $2CH_3O$); 5,0-5,1 м (2Н, NH_2); 6,2 с (1Н, СН); 6,9 м (3Н, аром.). Масс-спектр: M^+304 . Т. пл. гидрохлорида 187-188°.

4-[4-(3,4-Диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]-2-аминотиазол VIII получают аналогично VII из 6 г (0,02 моля) хлорметилкетона VI и 1,6 г (0,02 моля) тиомочевины. Выход 5 г (78,4%); т.пл. 182-184°C (из спирта). R_f 0,50 (бензол-ацетон,

1:1). Найдено, %: С 59,75; Н 6,13; N 8,56; S 9,79. $C_{16}H_{20}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 59,97; Н 6,29; N 8,74; S 9,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3410, 3310, 3215(-N=C-NH₂, -NH-C=NH); 1650(C=N). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2,2-2,4 м (4Н, CH₂-C-CH₂); 3,7-3,8 м (4Н, CH₂OCH₂); 3,9 с (6Н, 2CH₃O); 5,05-5,2 м (2Н, NH₂); 6,2 с (1Н, CH); 6,8 м (3Н, аром.). Масс-спектр: M^+ 320. Т.пл. гидрохлорида 152-154°C.

N-Формил-4-[1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентил]-2-аминотиазол IX. К 6,5 г (0,026 моля) амина VII прибавляют по каплям смесь 10 мл уксусного ангидрида и 4,5 мл формалина, выдержанную 2 ч при 60°C, и перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из смеси спирт-петролейный эфир. Выход 4,9 г (69,0%); т.пл. 142-144°C. R_f 0,49(бензол-ацетон, 2:1). Найдено, %: С 66,32; Н 7,21; N 8,54; S 9,41. $C_{17}H_{20}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 66,26; Н 7,02; N 8,30; S 9,29. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080(NH); 1660(NC=O).

N-Формил-4-[(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]-2-аминотиазол X получают из 4,7 г (0,015 моля) амина VIII в условиях синтеза соединения IX. Выход 4,1 г (80%); т.пл. 193-195°C (из бензола). R_f 0,53 (бензол-ацетон, 2:1). Найдено, %: С 63,05; Н 6,45; N 7,99; S 8,71. $C_{17}H_{20}N_2O_4S$. Вычислено, %: С 62,75; Н 6,65; N 7,74; S 8,9. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3180 (NH); 1670 (NC=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2,2-2,5 м (4Н, CH₂OCH₂); 3,6-3,8 м (4Н, CH₂OCH₂); 3,8 и 3,85 с (6Н, 2CH₃O); 6,7 с (1Н, CH); 6,8 м (3Н, аром); 8,0 с (1Н, NH); 11,0 с (1Н, CHO).

Гидрохлорид N-метил-4-[1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентил]-2-аминотиазола (XI(HCl)). К 1,2 г (0,03 моля) алюмогидрида лития приливают 50 мл абс. эфира и по каплям прибавляют 4 г (0,015 моля) амида IX в 50 мл тетрагидрофурана и кипятят 20 ч. Разлагают водой, фильтруют и отгоняют растворитель. Остаток растворяют в абс. эфире и действием эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлорид. Выход XII·HCl 2,6 г (60,1%); т.пл. 164-168°C (из спирта). R_f 0,54 (бензол-ацетон, 1:1, пары NH₃). Найдено, %: N 8,02; S 9,31; Cl 9,77. $C_{17}H_{22}N_2O_2S \cdot HCl$. Вычислено, %: N 7,89; S 9,02; Cl 10,00. Спектр ЯМР 1H (CD_3OD), δ , м.д.: 1,7-2,4 м (8Н, (-CH₂-)₄); 3,0 с (3Н, NCH₃); 3,90 и 3,95 с (6Н, 2CH₃O); 6,8 с (1Н, CH); 7,3 м (3Н, аром.);

Гидрохлорид N-метил-4-[4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]-2-аминотиазола (XII(HCl)) получают из 3,5 г (0,01 моля) амида X и 0,8 г алюмогидрида лития в условиях синтеза соединения XI. Выход XII·HCl 2,7 г (72,6%); т.пл. 170-172°C (из спирта). R_f 0,50 (бензол-ацетон, 1:1, пары NH₃). Найдено, %: N 7,83; S 8,81; Cl 9,79. $C_{17}H_{22}N_2O_3S \cdot HCl$. Вычислено, %: N 7,55; S 8,64; Cl 9,56. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2,1-2,4 м (4Н, CH₂CCH₂); 2,9 с (3Н, CH₃); 3,6-3,75 м (4Н, CH₂OCH₂); 3,8 с (6Н, 2CH₃O); 6,7 с (1Н, CH); 6,9 м (3Н, аром).

N-Аллил-4-[4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]-2-аминотиазол XII получают аналогично амину VII из 6 г (0,02 моля) аллилтиомочевин. Выход XIII 5,1 г (64,8%); т.пл. 105-106°C (из спирта). R_f 0,58 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено, %: С 63,05; Н 6,45; N 7,98; S 8,71. $C_{19}H_{24}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 63,35; Н 6,66; N 7,77; S 8,88.

ИК спектр, ν ; 3200 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3); δ , м.д.: 2,2-2,4 м (4H, CH_2CCH_2); 3,6-3,7 м (2H, CH_2N); 3,75 м (4H, CH_2OCH_2); 3,85 с (6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5,0-5,4 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,1 с (1H, CH); 6,8-7,8 м (3H, аром.). Т. пл. гидрохлорида 148-150°C.

4-[1-(3,4-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-1-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԻԼ]-ԵՎ 4-[4-(3,4-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-4-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ]-2-ԱՄԻՆԱԹԻԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐԶԱՆՈՎ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

3,4-Դիմեթօքսիֆենիլցիկլոպենտան- և 4-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)-4-տետրահիդրո-պիրան-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների հիման վրա դիագոկետոնների միջոցով ստացված են քլորմեթիլկետոններ, որոնք փոխազդելով թիոմիզանյութի հետ առաջացրել են համապատասխան 4-տեղակալված 2-ամինաթիազոլներ:

**SYNTHESIS OF 4-[1(3,4-DIMETHOXYPHENYL)-1-CYCLOPENTYL]-
AND 4-[4-(3,4-DIMETHOXYPHENYL)-4-TETRAHYDROPIRANYL]-
2-AMINOTHIAZOLES**

A. A. AGHEKYAN, L. Sh. PIRJANOV, E. A MARGARYAN and S. A. HARUTUNYAN

As starting components 3,4-dimethoxyphenylcyclopentane- and 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-tetrahydropirancarboxylic acids have been used. The latter with thionyl chloride were converted to corresponding chloroanhydrides. By the reaction with diazomethane have been obtained 3,4-dimethoxyphenyl-1-cyclopentyl- and 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-tetrahydro-piranyldiazoketones, from which chloromethylketones were isolated by hydrochloric acid. By condensation of chloromethylketones with thiourea and allylthiourea the corresponding 2-aminothiazoles have been synthesized. By formylation of 2-aminothiazoles N-formyl-2-aminothiazoles are separated which are reduced to N-methyl derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Агекян А.А., Пирджанов Л.Ш., Маркарян Э.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 110.
- [2] Хоренян Г.А., Арустамян Х.С., Маркарян Э.А. // Арм. хим.ж., 1979, т. 32, №6, с. 486.
- [3] Kametani T., Kigasawa K., Hiiraji M. // J. Pharm. Soc. Japan, 1977, v.97, №5, p. 519.
- [4] Mouille P., Dabire H., Joly G., Schmitt H. // Arzneim-Forsch., 1984, v. 34 (II),12, p.1749.
- [5] Ширинян Э.А., Арутюнян С.А., Гукасян Т.Г. // Вестник МАНЭБ, 2003, т. 8, №4, с.132.

**СИНТЕЗ 1-(β-ХЛОРЕТИЛ)-3-МЕТИЛ- И 1-(β-ХЛОРЕТИЛ)-5-МЕТИЛ-4-
АЛЬДОКСИПИРАЗОЛОВ И ПЕРЕХОД К 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ-
И 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛ-4-ЦИАНОПИРАЗОЛАМ**

С. С. МАРТИРОСЯН

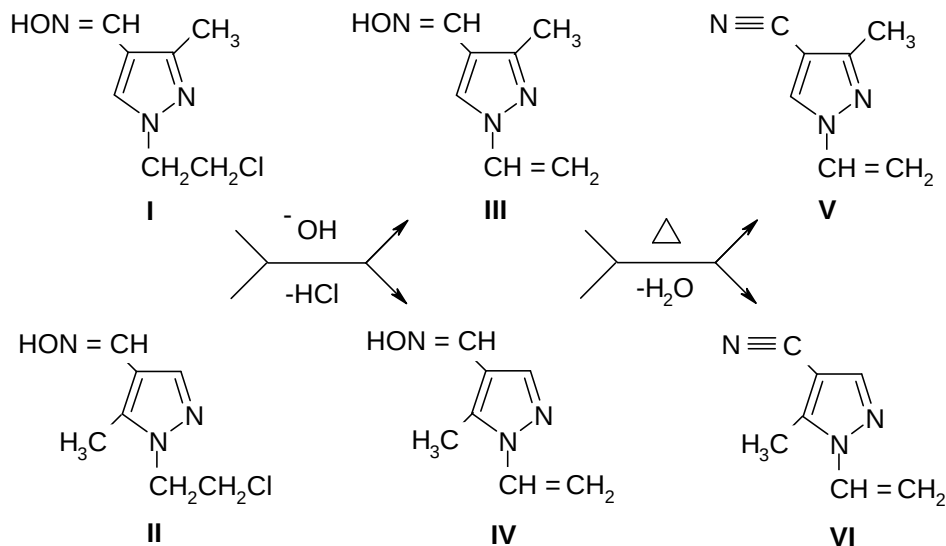
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 XII 2003

Установлено, что при перегонке 1-винил-3(5)-метил-4-альдоксипиразолов, полученных дегидрохлорированием соответствующих 1-(β-хлорэтил)-3(5)-метил-4- альдоксипиразолов, протекает внутримолекулярная дегидратация и получают 1-винил-3(5)-метил-4-цианопиразолы.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Альдоксими азотсодержащих гетероциклов имеют большое практическое значение [1]. Исходя из этого нами осуществлен синтез 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-альдоксипиразолов **III, IV** по схеме:



Необходимые для синтеза оксимов **I** и **II** исходные пиразоальдегиды описаны нами ранее [2]. Оксимирование альдегидов проводили гидрохлоридом гидроксилamina в щелочной среде [3].

При исследовании спектров ЯМР ^1H N-замещенных пиразоальдоксимов **I,II** было обнаружено, что они являются смесью *син*- и *анти*- изомеров (90:10 для 3-изомера и 10:90 для 5-изомера). В отличие от алифатических альдоксимов, у которых протоны H_α и OH ($\text{H}_\alpha\text{C}=\text{NOH}$) резонируют в значительно слабом поле, чем остальные [4], у гетероароматических альдоксимов сигналы H_α и кольцевых протонов группируются в довольно узкой области (7.14–8.38 м.д.), а протон OH группы резонирует в более слабом поле (10.31–11.03 м.д.). Протон OH группы в *анти*-изомерах претерпевает сильнополюный сдвиг [4;5].

Переход от соединений **I** и **II** к 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-альдоксипиразолам **III,IV** осуществлен дегидрохлорированием щелочью в среде этилового спирта.

Было обнаружено, что при перегонке **III** и **IV** вместо ожидаемых 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-альдоксипиразолов получают 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-цианопиразолы (**V,VI**) с выходами 55-60%.

Строение соединений **V** и **VI** установлено данными ИК и ПМР спектроскопии, а также элементным анализом.

Таким образом, в ходе исследований, направленных на расширение границ применения легкодоступных хлорэтилформилпиразолов нами найден удобный метод получения цианозамещенных N-винилпиразолов.

Таблица 1

Характеристики соединений **I, II, V, VI**

Соединение	Выход, %	Т.кип., °C / мм рт ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено / Вычислено, %			Брутто-формула
					C	H	N	
I	78	152-154 (т. пл.)	–	–	44,86 44,80	5,31 5,33	22,42 22,40	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}$
II	67	136-138 (т. пл.)	–	–	44,84 44,80	5,30 5,33	22,44 22,40	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}$
V	59	110 / 1	1,5405	1,0024	63,24 63,16	5,21 5,26	31,53 31,58	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$
VI	56	110 / 1	1,5425	1,0062	63,21 63,16	5,19 5,26	31,55 31,58	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений I, II, V, VI

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , (300 МГц - δ , м.д., J (Гц))
I	3160 (-ОН)	2,28 с (3H, 3-CH ₃)
	1640 (-C=N-)	3,90 т (2H, $J = 6,1$, NCH ₂)
	1530 (кольцо)	4,35 т (2H, $J = 6,1$, CH ₂ Cl)
	660, 640 (C-Cl)	7,14 с (1H, 5-H)
		8,33 с (1H, -CH=N-)
II		11,03 с (1H, -ОН)
	3170 (-ОН)	2,42 с (3H, 5-CH ₃)
	1630 (-C=N-)	3,91 т (2H, $J = 6,1$, NCH ₂)
	1520 (кольцо)	4,35 т (2H, $J = 6,1$, CH ₂ Cl)
	660, 640 (C-Cl)	7,51 с (1H, 3-H)
V		8,91 с (1H, -CH=N-)
		10,58 с (1H, -ОН)
	1540 (кольцо)	2,35 с (3H, 3-CH ₃)
	1650 (C=C)	4,92 д (1H, $J=8,8$, =CH ₂)
	2230 (-CN)	5,68 д (1H, $J=15,1$, =CH ₂)
VI		7,05 дд (1H, $J=8,8$ и $15,1$, =CH-)
		8,44 с (1H, 5-H)
	1560 (кольцо)	2,92 с (3H, 5-CH ₃)
	1650 (C=C)	5,05 д (1H, $J=8,8$, =CH ₂)
	2220 (-CN)	5,80 д (1H, $J=15,1$, =CH ₂)
		7,16 дд (1H, $J=8,8$ и $15,1$, =CH-)
		7,80 с (1H, 3-H)

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе “Specord UR-20” в тонком слое и в таблетках с KBr, спектры ЯМР ^1H – на приборе “Varian Mercury” – 300. ГЖХ анализ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1 м, заполненная инертном AW-HMDS, пропитанным 10% Carbowax – 20M, скорость газа-носителя (гелий) – 40 мл/мин, температура детектора – 220°C, испарителя – 200°C.

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-альдоксипиразол I и 1-(β-хлорэтил)-5-метил-4-альдоксипиразол II. В 10 мл воды растворяют 3,475 г (0,05 моля) гидрохлорида гидроксилamina, а в 25 мл этилового спирта – 5,6 г (0,1 моля) гидроксида калия. Перемешивают растворы и отфильтровывают образовавшиеся белый

кристаллический осадок (KCl). Предварительно в 25 мл этилового спирта растворяют 0,05 моля соответствующего 1-(β-хлорэтил)метил-4-формилпиразола и приливают к фильтрату. Оставляют эту смесь при комнатной температуре на 24 ч. Отфильтровывают образовавшиеся белые кристаллы и перекристаллизовывают из воды с добавлением нескольких капель этилового спирта.

1-Винил-3-метил- III и 1-винил-5-метил-4-альдоксипиразол IV. Смесь 0,1 моля соответствующего 1-(β-хлорэтил)метил-4-альдоксипиразола I-II, 0,15 моля КОН, 25 мл этилового спирта и гидрохинона интенсивно перемешивают при 70-75°C 1 ч. После охлаждения реакционной смеси отфильтровывают образовавшийся KCl. Из фильтрата отгоняют этиловый спирт, остаток промывают водой, экстрагируют хлороформом и сушат MgSO₄. После удаления хлороформа остаток перегоняют под вакуумом и получают 7,8 г (59 %) **1-винил-3-метил-4-цианопиразола V** и 7,5 г (56 %) **1-винил-5-метил-4-цианопиразола VI**.

Физико-химические константы и выходы указанных соединений приведены в табл. 1, а данные спектров ИК и ЯМР ¹H – в табл. 2.

1-(β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ)-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 1-(β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ)-5-ՄԵԹԻԼ-4-ԱԼԴՈՔՍԻՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ԱՆՑՈՒՄԸ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 1-ՎԻՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ-4-ՑԻԱՆՈՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ

Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Առաջարկվում է 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ալդոքսիպիրազոլների սինթեզի եղանակ: N-Տեղակալված պիրազոլալդոքսիմների ՄՄՌ-սպեկտրերի ուսումնասիրման ժամանակ հայտնաբերվեց, որ վերջիններս հանդիսանում են *E* - և *Z* - իզոմերների խառնուրդ: Անցումը β-քլորէթիլալդոքսիպիրազոլներից 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ- 4-ալդոքսիպիրազոլներին իրականացվում է էթիլ սպիրտի միջավայրում հիմքով դեհիդրոքլորացմամբ: Հայտնաբերվել է նաև, որ III և IV միացությունների թորման ժամանակ սպասվող 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ալդոքսիպիրազոլների փոխարեն 55-60% ելքերով ստացվում են 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ցիանոպիրազոլներ:

SYNTHESIS OF 1-(β-CHLORETHYL)-3-METHYL- AND 1-(β-CHLORETHYL)-5-METHYL-4-ALDOKSIPYRAZOLES AND TRANSMITION TO 1-VINIL-3-METHYL-AND 1-VINIL-5-METHYL-4-CYANOPYRAZOLES

S. S. MARTIROSIAN

It was carried out the synthesis of 1-vinil-3-methyl- and 1-vinil-5-methyl-4-aldoksiyrazoles. At research of NMR-spectras N-replaced aldoksiyrazols it was revealed, that they are a mix of *E* - and *Z* - isomers. The transition from compounds I and II to 1-vinil-3-methyl- and 1-vinil-5-methyl- 4-aldoksiyrazoles is carried out hydrochlorin by alkali in environment of ethyl spirit. It was revealed,

that at distillation of III and IV in a place expected 1-vinyl-3-methyl- and 1-vinyl-5-methyl-4-aldoksipyrazoles turn out 1-vinyl-3-methyl- and 1-vinyl-5-methyl- 4-цанопыразолес with exits 55-60%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голиков С.Г., Заугольников С.Д. Реактиваторы холинэстераз. Медицина, Л., 1970.
- [2] Аттарян О.С., Гаваян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г.
// Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 496.
- [3] Шапранов Н.И., Сомин И.Н., Кузнецов С.Г. // ХГС, 1973, №8, с. 1093.
- [4] Karabatsos G.J., Taller R.A. // Tetrahedron, 1968, 24, 3347.
- [5] Karabatsos G.J., Taller R.A. // Tetrahedron, 1968, 24, 3923.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.772

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-(β-БРОМЭТИЛ)ПИРАЗОЛОВ

**Տ. Տ. ՄԱՐՏԻՐՕՅԱՆ, Օ. Տ. ԱՏՏԱՐՅԱՆ, Բ. Դ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Դ. Ա. ՓԱՆՕՅԱՆ,
Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ, Դ. Վ. ԱՏՐԱՅԱՆ և Տ. Դ. ՄԱՇՏՈՅԱՆ**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

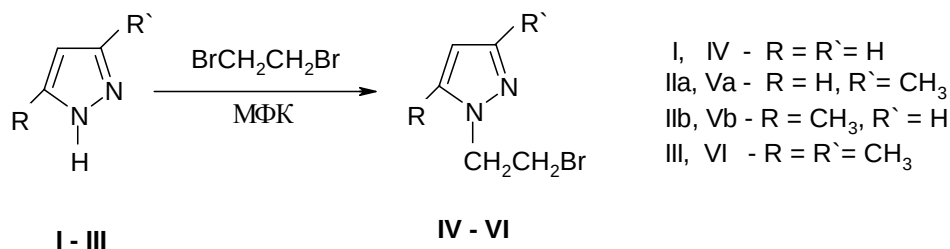
Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 XII 2003

Предложен метод алкилирования пиразолов дибромэтаном в воде, в присутствии катализатора межфазного переноса. Выявлено, что с увеличением основности пиразола процесс алкилирования сопровождается также элиминированием дибромэтана. Показано, что формилирование 1-(β-бромэтил)пиразолов протекает неоднозначно, электрофильное замещение в 4-ом положении пиразольного кольца одновременно сопровождается заменой атома брома хлором в (-бромэтильной группировке. Дегидробромированием соответствующих 1-(β-бромэтил)-4-формилпиразолов в условиях межфазного катализа получены соответствующие 1-винил- 4-формилпиразолы.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

В продолжение исследований по алкилированию пиразолов β-функционально замещенными алкилгалогенидами [1,2] нами изучены реакции пиразола **I**, 3(5)-метилпиразола **II** и 3,5-диметилпиразола **III** с дибромэтаном.



Те же закономерности, которые были обнаружены при алкилировании пиразолов **I-III** дихлорэтаном [1], соблюдаются и в случае дибромэтана. Как видно из табл. 1, при алкилировании пиразолов дибромэтаном, в зависимости от основности пиразола, в

значительных количествах образуется бромистый винил, поэтому необходим избыток щелочи, т. к. основная ее часть расходуется на β -элиминирование дибромэтана.

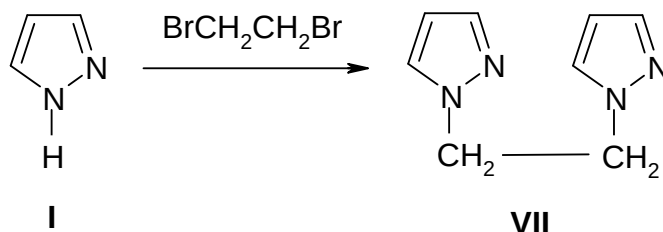
Таблица 1

Алкилирование пиразолов I-III дибромэтаном в воде
(0,1 моля азола, 0,0052 моля катализатора ТЭБАХ*, $t = 60^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{П}} = 3$ ч)

Азол	$pK_{\text{в}}$	Дибромэтан, моли	NaOH, моли	Выход соединений IV-VI, %	Выход винилбромида, моли
I	2,53	0,5	0,2	80,0	0,08
II	3,55	0,5	0,2	25,0	0,14
		0,5	0,2 + 0,2	50,0	—
		1,0	0,2 + 0,2	85,0	—
III	4,38	0,5	0,2	10,0	0,17
		1,5	1,2	65,0	—

* хлорид триэтилбензиламмония

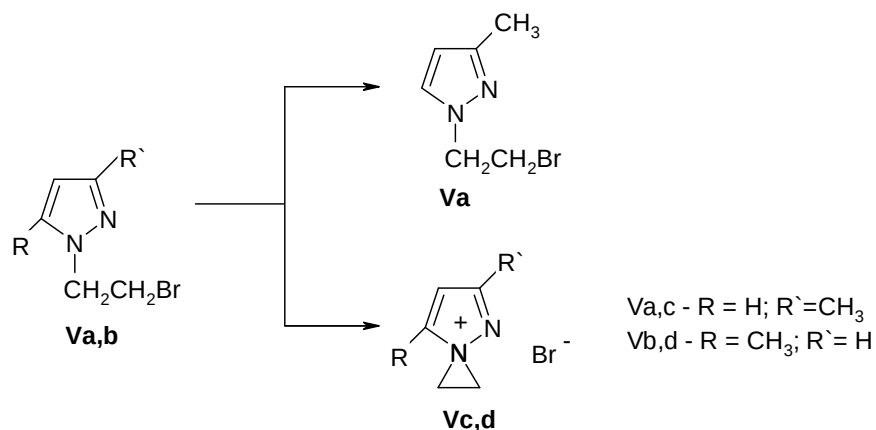
Следует также отметить, что для получения оптимальных выходов при алкилировании пиразолов **I-III** необходим 5-10-кратный избыток дибромэтана; уменьшение количества последнего приводит к образованию значительных количеств *бис*-продуктов. Например, при алкилировании пиразола **I** дибромэтаном (субстрат : реагент, 1:3) с выходом 25% образуется 1,2-бис-[пиразолил-1]-этан **VII**.



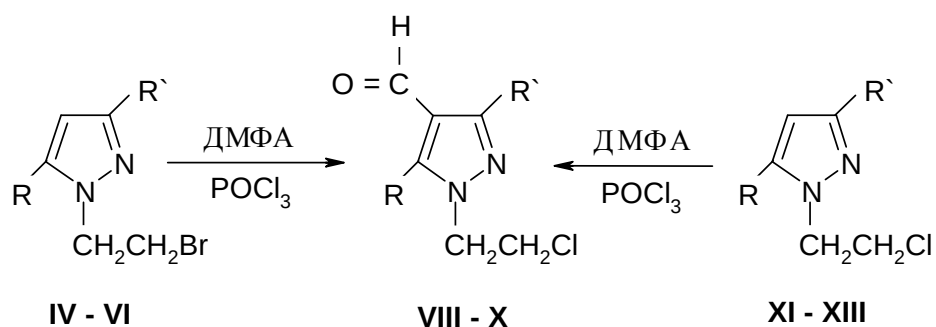
Как и следовало ожидать, при *моно*-алкилировании 3(5)-метилпиразола **II** образуется смесь изомерных продуктов (**Va** $R=H$; $R'=CH_3$ и **Vb** $R=CH_3$; $R'=H$) [3] с общим выходом 85%. По данным спектров ЯМР ^1H , соотношение изомерных пиразолов **Va** и **Vb** составляет 60:40, соответственно.

При попытке разделения **Va** и **Vb** изомеров фракционированием при $110-115^\circ\text{C}/5$ мм рт.ст. нам удалось отделить и идентифицировать лишь 1-(β -бромэтил)-3-метилпиразол **Va**, остальная часть претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием 5(7)-метил-

4-аза-3-азониаспиро[2,4]гепта-4,6-диена **Vc,d**, вследствие чего дальнейшее разделение затрудняется.



Наличие химически активной формильной группы в синтезированных бромэтилпиразолах **IV-VI** расширяет возможности их дальнейших превращений, в частности, приводит к образованию 4-функционально замещенных винилпиразолов. При изучении формилирования бромэтилпиразолов **IV-VI** по Вильсмейеру-Хааку [4] установлено, что процесс формилирования протекает неоднозначно, электрофильное замещение в 4-ом положении пиразольного кольца в соединениях **IV-VI** одновременно сопровождается заменой атома брома хлором в β -бромэтильной группировке с образованием 1-(β -хлорэтил)-4-формилпиразолов **VIII-X**.



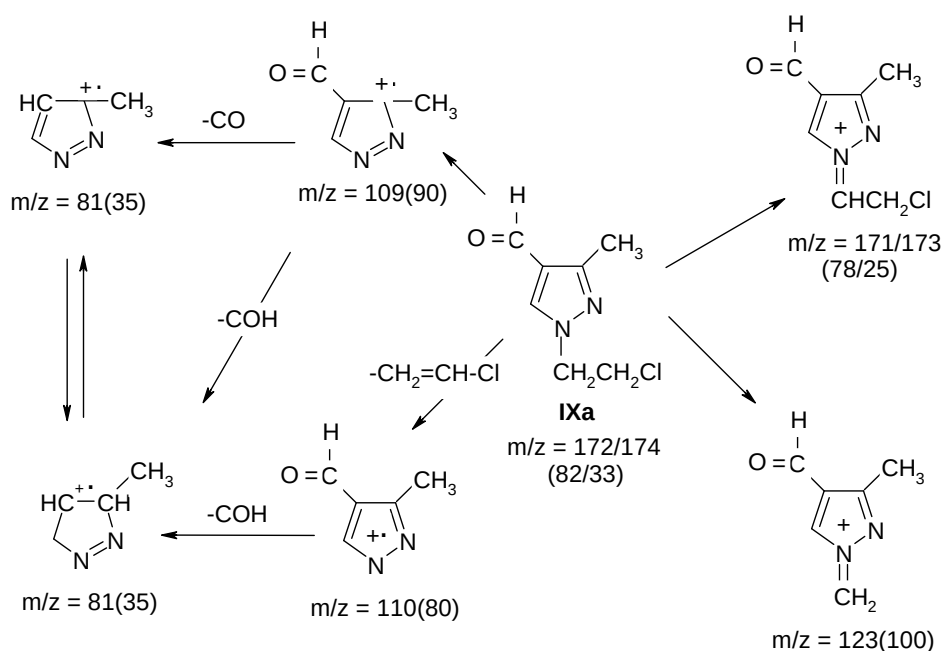
IV, VIII, XI - R = R' = H
 Va, IXa, XIIa - R = H, R' = CH₃
 Vb, IXb, XIIb - R = CH₃, R' = H
 VI, X, XIII - R = R' = CH₃

Строение соединений **VIII-X** установлено встречным синтезом [5], формилированием 1-(β-хлорэтил)пиразолов **XI-XIII**, а также данными ЯМР ^1H , масс-спектрологии и элементным анализом.

Максимальным по массовому числу в масс-спектре соединения **IXa** является дублет 172/174 (m/z), в котором соотношение интенсивностей свидетельствует о присутствии Cl-атома в молекуле. По интенсивности ему не уступает дублет 171/173, который, принимая предыдущий как молекулярный ион, сам является ионом $\text{M}^{+\bullet} - \text{H}$. Такое явление характерно для соединений, содержащих гетероатомы O, S, N в которых находящаяся в α-положении к гетероатому группа имеет атом водорода.

В масс-спектре присутствуют также самые интенсивные ионы с $m/z = 123$ ($\text{M}^{+\bullet} - \text{ClCH}_2$) и 109 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Что касается фрагмента с массой $m/z = 110$, то его появление можно объяснить так же, как и появление предыдущего, когда процесс распада сопровождается перегруппировкой атома водорода. Описанные процессы более характерны при наличии гетероатома (N). Следовательно, можно предполагать, что исследуемое вещество имеет структуру $\text{R}_1(\text{R}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Принимая во внимание структуру исходного вещества, подтвержденную методом ЯМР ^1H , и условия реакции, с уверенностью можно утверждать, что исследуемое вещество имеет структуру **IXa**.

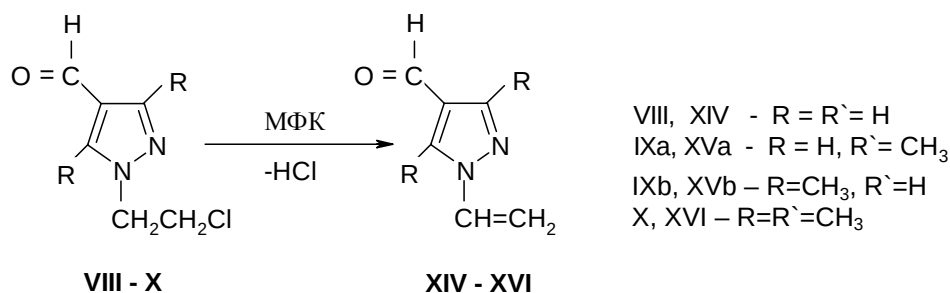
Схему масс-спектрометрического распада можно представить следующим образом:



Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе реакции, осуществленной в данных условиях, имело место полное замещение атома брома атомом хлора.

Переход к винилпиразолам **XIV-XVI** осуществляется дегидрохлорированием 1-(β-хлорэтил)-4-формилпиразолов **VIII-X** в условиях межфазного катализа при 75°C. Роль

органической фазы выполняет бензол, а катализатором служит ТЭБАХ. Процесс протекает легко и практически завершается за 15 мин.



Доказательством того, что дегидрохлорирование протекает без затрагивания формильной группы, служат данные ЯМР ¹H и ИК спектроскопии. В ИК спектрах соединений **XIV-XVI** сохраняются интенсивные полосы поглощения карбонильной группы с максимумами при 1690, 1680 см⁻¹, а винильные группы представлены в области 1640 см⁻¹. В спектрах соединений **XIV-XVI**, снятых в (CD₃)₂SO, резонанс протонов винильной группы наблюдается в области 5,80-4,90 (C=CH₂) и 7,19-7,05 (HC=C), а также сохраняются узкие сигналы в области 9,87-9,82 м.г., соответствующие резонансу протона формильной группы.

Выходы и физико-химические свойства синтезированных соединений приведены в табл. 2, а ЯМР ¹H и ИК спектры – в табл. 3.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе “Specord UR-20” в тонком слое и в таблетках с KBr, спектры ЯМР ¹H – на приборе “Varian Mercury-300”. ГЖХ анализ проводили на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1 м, заполненная инертном AW-HMDS, пропитанным 10% Carbowax – 20М, скорость газа-носителя (гелий) – 40 мл/мин, температура детектора – 220°C, испарителя – 200°C.

Таблица 2

**Выходы, физико-химические данные и данные элементного
анализа соединений IV-XVI**

Соединение	Выход, %	Т.кип., °C / мм рт ст	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено / Вычислено, %				Брутто- формула
					C	H	N	Hal	
IV	80	65-67/3	1,5240	1,4900	34,27 34,29	4,03 4,00	15,97 16,00	45,73 45,71	C ₅ H ₇ BrN ₂
Va,b	85	70-75/3	1,5220	1,4280	38,07 38,09	4,79 4,76	14,78 14,81	42,35 42,33	C ₆ H ₉ BrN ₂
Va	–	70/1	1,5200	1,4173	38,10 38,09	4,78 4,76	14,80 14,81	42,31 42,33	C ₆ H ₉ BrN ₂
Vc,d	–	–	–	–	38,06 38,09	4,79 4,76	14,83 14,81	42,31 42,33	C ₆ H ₉ BrN ₂
VI	65	75-80/3	1,5210	1,3711	41,36 41,38	5,45 5,42	13,76 13,79	39,43 39,41	C ₇ H ₁₁ BrN ₂
VII	25	110/3	1,5180	1,1099	59,29 59,26	6,14 6,17	34,59 34,57	– –	C ₈ H ₁₀ N ₄
VIII	70	125-130/2 вязкое в-во	1,5410	–	45,41 45,43	4,45 4,42	17,64 17,67	22,42 22,40	C ₆ H ₇ ClN ₂ O
IXa	85	130-135/2 Т,пл, 82°C	1,5400	–	48,68 48,70	5,25 5,22	16,20 16,23	20,60 20,58	C ₇ H ₉ ClN ₂ O
X	80	123-125/1 Т,пл, 50°C	1,5390	–	51,45 51,47	5,93 5,90	14,98 15,01	19,05 19,03	C ₈ H ₁₁ ClN ₂ O
XIV	75	90-95/3	1,5640	–	59,00 59,02	4,95 4,92	22,92 22,95	– –	C ₆ H ₆ N ₂ O
XVa	70	79-81/1 Т,пл, 41°C	1,5680	1,1374	61,74 61,76	5,91 5,88	20,56 20,59	– –	C ₇ H ₈ N ₂ O
XVI	70	105-110/2	1,5600	1,1820	63,98 64,00	6,70 6,67	18,64 18,67	– –	C ₈ H ₁₀ N ₂ O

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , (300 МГц - δ , м.д., J (Гц))
IV	3105, 1515 (кольцо) 560 (C-Br)	3,75 т (2H, $J=6,4$, NCH_2)* 4,50 т (2H, $J=6,4$, CH_2Br) 6,18 т (1H, $J=2,2$, 4-H) 7,41 д (1H, $J=2,0$, 3-H) 7,57 д (1H, $J=2,3$, 5-H)
Va,b	3110, 1520 (кольцо) 570 (C-Br)	2,22 с (3H, 3- CH_3)* 2,35 с (3H, 5- CH_3) 3,75 м (2H, NCH_2) 4,38 м (2H, CH_2Br) 5,95 д (1H, $J=2,0$, 4-H) 7,25 д (1H, $J=2,0$, 5-H) 7,45 д (1H, $J=2,3$, 3-H)
Va	3120, 1520 (кольцо) 560 (C-Br)	2,22 с (3H, 3- CH_3)** 3,71 т (2H, $J=6,4$, NCH_2) 4,42 т (2H, $J=6,4$, CH_2Br) 6,02 д (1H, $J=2,3$, 4-H) 7,37 д (1H, $J=2,3$, 5-H)
Vc,d	3140, 1540, 1530 (кольцо) 2700-2200 (аммониевая полоса) 3070 (иминовый цикл)	2,54 и 2,57 с (6H, 3- и 5- CH_3 *** 5,14 и 5,23 м (4H, 2 CH_2) 6,79 и 6,81 д (1H, $J=3,0$, 4-H) 8,51 и 8,53 д (2H, $J=3,0$, 3- и 5-H)
VI	3110, 1530 (кольцо) 550 (C-Br)	2,18 с (3H, 3- CH_3)** 2,24 с (3H, 5- CH_3) 3,65 т (2H, $J=6,7$, NCH_2) 4,25 т (2H, $J=6,7$, CH_2Br) 5,75 с (1H, 4-H)
VII	3130, 3110, 1520 (кольцо)	-----

Химические сдвиги δ приведены относительно внутреннего ТМС* для растворов ДМСО – d_6 ** для растворов CDCl_3 *** для растворов ДМСО – d_6 : CCl_4 / 1 : 3

Соединение	ИК спектр, ν см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , (300 МГц - δ , м.д., J (Гц))
VIII	3110, 1520 (кольцо) 2720, 1680 (C=O) 610 (C-Cl)	3,93 т (тН, $J=6,1$, NCH_T)* 4,46 т (2Н, $J=6,1$, CH_2Cl) 7,73 с (1Н, 3-Н) 8,14 с (1Н, 5-Н) 9,80 с (1Н, -CHO)
IXa	3110, 1520 (кольцо) 2720, 1670 (C=O) 660, 630 (C-Cl)	2,40 с (3Н, 3- CH_3)* 3,93 т (2Н, $J=5,9$, NCH_2) 4,41 т (2Н, $J=5,9$, CH_2Cl) 8,24 с (1Н, 5-Н) 9,82 с (1Н, -CHO)
X	1530 (кольцо) 2720, 1660 (C=O) 650, 640 (C-Cl)	2,36 с (3Н, 3- CH_3)* 2,54 с (3Н, 5- CH_3) 3,93 т (2Н, $J=5,9$, NCH_2) 4,31 т (2Н, $J=5,9$, CH_2Cl) 9,84 с (1Н, -CHO)
XIV	3105, 1520 (кольцо) 2720, 1670 (C=O) 3090, 1640, 990, 900 (C=C)	4,98 д,д (1Н, $J=9,0$ и $1,0$, $=\text{CH}_2$)* 5,77 д,д (1Н, $J=15,5$ и $1,0$, $=\text{CH}_2$) 7,19 д,д (1Н, $J=15,5$ и $9,0$, $=\text{CH}-$) 7,96 с (1Н, 3-Н) 8,56 с (1Н, 5-Н) 9,83 с (1Н, -CHO)
XVa	3110, 1530 (кольцо) 2720, 1670 (C=O) 3090, 1640, 990, 900 (C=C)	2,42 с (3Н, 3- CH_3)* 4,90 д (1Н, $J=8,8$, $=\text{CH}_2$) 5,70 д (1Н, $J=15,5$, $=\text{CH}_2$) 7,08 д,д (1Н, $J=15,5$ и $8,8$, $=\text{CH}-$) 8,39 с (1Н, 5-Н) 9,84 с (1Н, -CHO)
XVI	1540 (кольцо) 2730, 1660 (C=O) 3090, 1640, 990, 900 (C=C)	2,39 с (3Н, 3- CH_3)* 2,56 с (3Н, 5- CH_3) 4,95 д (1Н, $J=8,8$, $=\text{CH}_2$) 5,74 д (1Н, $J=15,1$, $=\text{CH}_2$) 7,06 д,д (1Н, $J=15,1$ и $8,8$, $=\text{CH}-$) 9,87 с (1Н, -CHO)

1-(β -Бромэтил)пиразол IV. Смесь 6,8 г (0,1 моля) пиразола I, 94,0 г (0,5 моля) дибромэтана, 8,0 г (0,2 моля) едкого натра, 25 мл воды и 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ при интенсивном перемешивании нагревают до 60-65°C в течение 2 ч. После охлаждения до 20°C добавляют 50 мл воды, экстрагируют 100 мл эфира и сушат MgSO_4 . После удаления эфира остаток перегоняют под вакуумом. Получают 13,6 г (80.0%) соединения IV.

1-(β-Бромэтил)-3(5)-метилпиразол Va,b. Смесь 8,2 г (0,1 моля) 3(5)-метилпиразола II, 188,0 г (1,0 моля) дибромэтана, 8,0 г (0,2 моля) едкого натра, 20 мл воды и 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ при интенсивном перемешивании нагревают до 60-65°C в течение 2 ч. После охлаждения добавляют еще 8,0 г (0,2 моля) едкого натра и 10 мл воды и нагревают еще 2 ч (t=60-65°C). После охлаждения до 20°C добавляют 50 мл воды, экстрагируют 100 мл эфира и сушат MgSO₄. После удаления эфира остаток перегоняют под вакуумом. Получают 15,9 г (85,0%) смеси изомерных соединений **Va** и **Vb** (соотношение изомеров по ГЖХ 60:40).

Для разделения смеси изомеров используют ректификационную колонку длиной 50 см и диаметром 4 см, заполненную металлической насадкой. Температура верха 110-115°C, температура куба 145-150°C, давление 5 мм рт.ст., R=20 (флегмовое число). В куб загружают 100 г смеси изомеров **Va,b**. После разделения получают 25 г 1-(β-бромэтил)-3-метилпиразола **Va**. Из кубовой части выделяют 30 г 5(7)-метил-4-аза-3-азониаспиро[2,4]гепта-4,6-диена **Vc,d**. Бициклическую соль очищают от нециклических изомеров сухим ацетоном.

1-((-Бромэтил)-3,5-диметилпиразол VI. Смесь 9,6 г (0,1 моля) 3,5-ди-метилпиразола III, 94,0 г (0,5 моля) дибромэтана, 8,0 г (0,2 моля) едкого натра, 25 мл воды и 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ при интенсивном перемешивании нагревают до 60-65°C в течение 1 ч. После охлаждения до 20°C добавляют 100 мл воды, экстрагируют 100 мл эфира и сушат MgSO₄. После удаления эфира остаток перегоняют под вакуумом. Получают 13,0 г (65,0%) соединения **VI**.

1-((-Хлорэтил)-4-формилпиразолы VIII-X. Смесь 0,1 моля соответствующего 1-(β-бромэтил)пиразола IV-VI и 0,6 моля диметилформамида интенсивно перемешивают при 90°C и в течение 1 ч прибавляют 0,2 моля POCl₃ так, чтобы температура не превышала 120°C. После охлаждения реакционную смесь выливают на лед и оставляют на несколько часов. Остывшую смесь нейтрализуют водным раствором NaOH, экстрагируют 100 мл хлороформа и сушат MgSO₄. После удаления хлороформа остаток перегоняют под вакуумом. Получают 11,1 г (70%) 1-(β-хлорэтил)-4-формилпиразола **VIII**, 14,5 г (85%) 1-(β-хлорэтил)-4-формил-3(5)-метилпиразола **IX** и 14,8 г (80%) 1-(β-хлорэтил)-4-формил-3,5-диметилпиразола **X**.

1-Винил-4-формилпиразолы XIV-XVI. Смесь 0,1 моля соответствующего 1-(β-хлорэтил)-4-формилпиразола VIII-X, 0,2 моля основания (NaOH или KOH), 10 мл воды, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ и гидрохинона интенсивно перемешивают при 70°C в течение 0,25-0,5 ч (контроль по ГЖХ). После охлаждения добавляют 50 мл воды, экстрагируют 100 мл эфира и сушат MgSO₄. После удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Получают 9,0 г (75%) 1-винил-4-формилпиразола **XIV**, 9,5 г (70%) 1-винил-4-формил-3(5)-метилпиразола **XV** и 10,4 г (70%) 1-винил-4-формил-3,5-диметилпиразола **XVI**.

1-(β-ԲՐՈՄԷԹԻԼ)ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ.Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ռ.Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ԹԻՆՈՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Առաջարկված է միջֆազ փոխանցման կատալիզատորների ներկայությամբ ջրում դիբրոմէթանով պիրազոլների ալկիլացման մեթոդ: Պարզվել է, որ պիրազոլի հիմնայնության արժեքի մեծացմանը զուգընթաց, ալկիլացման պրոցեսը զուգորդվում է դիբրոմէթանի էլիմինացմամբ: Ցույց է տրվել, որ 1-(β-բրոմէթիլ)պիրազոլների ֆորմիլացումը միանշանակ չի ընթանում. պիրազոլային օղակի 4-րդ դիրքում էլեկտրոֆիլ տեղակալմանը զուգընթաց տեղի ունի բրոմի ատոմի տեղակալում քլորով β-բրոմէթիլային խմբավորման մեջ: Միջֆազ կատալիզի պայմաններում 1-(β-բրոմէթիլ)-4-ֆորմիլպիրազոլների դեհիդրոքլորացմամբ ստացվել են համապատասխան 1-վինիլ-4-ֆորմիլպիրազոլները:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1- (β -BROMETHYL)PYRAZOLES

S. S. MARTIROSYAN, H. S. ATTARYAN, R. T. GRIGORYAN, G. A. PANOSSYAN,
F. S. KINOYAN, G. V. ASRATYAN and S. G. MATSOYAN

The method of alkylation of pyrazoles by dibromethan in water is offered, at the presence of carry of the interphaz catalyst. It is revealed, thet the process of alkylation is accompanied also by elimination of dibromethan. It is shown, that formilation of 1-(β -bromethyl)pyrazoles proceeds ambiguously, the elektrophilic replacement in 4-th position of a ring is simultaneously accompanied by replacement of atom bromin by chlorine in β -bromethyl grouping.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ասրատյան Գ.Վ., Ատարյան Օ.Ս., Սոգոսյան Ա.Ս., Ղազարյան Գ.Ա., Դարբինյան Ջ.Գ., Մաթոյան Ս.Գ.* // ЖПХ, 1986, №6, с. 1296.
- [2] *Ատարյան Օ.Ս., Ասրատյան Գ.Վ., Ղազարյան Գ.Ա., Դարբինյան Ջ.Գ., Մաթոյան Ս.Գ.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №10, с. 630.
- [3] *Быстров В.Ф., Грандберг И.И., Шарова Г.И.* // ЖОХ, 1965, т. 35, №2, с. 239.
- [4] *Общий практикум по органической химии / под ред. Я.Н. Коста, М., Мир, 1965, с. 312.*
- [5] *Ատարյան Օ.Ս., Գալալյան Վ.Վ., Ղազարյան Գ.Ա., Ասրատյան Գ.Վ., Դարբինյան Ջ.Գ.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 91, №8, с. 496.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ГИДРОМОНОСИЛИКАТА
КАЛЬЦИЯ В БАРБОТАЖНОМ
АППАРАТЕ С ПРОВАЛЬНЫМИ ТАРЕЛКАМИ

Г. О. ГРИГОРЯН

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

Поступило 10 IX 2003

Изучено изменение степени карбонизации, количества поглощенного углекислого газа, содержания CO_2 в осадке по высоте барботажного аппарата. Установлена зависимость коэффициента ускорения абсорбции от степени карбонизации. Определены оптимальные параметры карбонизации и предложен метод расчета общего коэффициента массопередачи процесса.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 11.

Моносиликаты кальция, некарбонизированные и карбонизированные, находят широкое применение в народном хозяйстве. Гидромоносиликат кальция (CSH) получается каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов [1-3, 11] или взаимодействием гидроксида кальция с диоксидом кремния в гидротермальных условиях [4]. При карбонизации CSH образуется карбонизированный моносиликат кальция (КМК), представляющий собой однородный дисперсный продукт, состоящий из новообразованных и гомогенно смешанных частиц CaCO_3 и SiO_2 [5]. В этом процессе, по нашим данным, при массовом соотношении Ж:Т=10 и температуре 20°C щелочность CSH почти полностью ликвидируется, pH пульпы уменьшается с 12 до 7,8-8. Получаемый КМК, благодаря сильно развитой поверхности, высокой степени дисперсности и низкому значению pH, успешно применяется в качестве адсорбента и наполнителя взамен CSH, особенно в тех случаях, когда необходимо

исключить химическое взаимодействие между компонентами. Так, КМК может быть применен как адсорбент для ликвидации слеживаемости аммиачной селитры и разделения природных соединений методом тонкослойной хроматографии, как наполнитель в производстве сухих гальванических элементов и пластмасс [5-7].

В данной работе исследован процесс карбонизации CSH в барботажном аппарате с провальными тарелками с целью разработки метода расчета общего коэффициента абсорбции, необходимого для определения производительности абсорбера при карбонизации CSH.

Ранее, используя уравнение массопередачи для двухпленочной теории абсорбции, были исследованы кинетика и химизм процесса абсорбции SO_2 водой. С этой целью была изучена абсорбция SO_2 и аммиака водой, а также десорбция SO_2 и CO_2 из воды в абсорберах с провальными тарелками.

Экспериментальная часть

Карбонизации подвергался CSH с удельной поверхностью $85 \text{ м}^2/\text{г}$ следующего состава (%): ппп - 13,33; SiO_2 - 42,28; CaO - 41,01; CO_2 - 3,47; молярное соотношение $\text{C/S} = 1,04$. Система CSH - H_2O - CO_2 содержит твердую фазу, поэтому карбонизация CSH проводилась в 13-полочном барботажном абсорбере диаметром $0,37 \text{ м}$ с провальными тарелками [10]. Тарелка имела поверхность $F_{\text{ап}} = 0,108 \text{ м}^2$, перфорацию 5-12 и живое сечение $F_{\text{с}} = 0,162 \text{ м}^2$. Карбонизационный абсорбер собирался из стальных секций, снабженных смотровыми стеклами для визуального наблюдения. Царги соединялись фланцами, между которыми зажимались тарелки. Ввод пульпы CSH осуществлялся на верхнюю тарелку. С каждой тарелки производился отбор проб пульпы 3-4 раза за опыт. Первая проба отбиралась через 20 мин после установления режима, а последующие через каждые 15 мин . Периодически проводили 2-3 замера концентрации CO_2 в газовой смеси на входе и выходе из карбонизационной колонны, а также с двух тарелок по выбору.

Схема опытно-промышленной установки для проведения карбонизации CSH приведена на рис.1. Опыты проводились в следующей последовательности: в бак-мешалку исходной пульпы (5) подается вода и CSH в количестве, необходимом для получения в пульпе нужного массового соотношения Ж:Т. Нагревание пульпы в бак-мешалке (5) осуществляется с помощью змеевика с глухим паром. После достижения заданной температуры пульпа из бак-мешалки (5) центробежным насосом (6) через напорный бак (7), снабженный мешалкой и переливной линией, направленной в бак (5) (для равномерной подачи пульпы в барботажную колонну), самотеком через калибровочную шайбу поступает на верхнюю тарелку абсорбера (4). Расход пульпы по калибровочной шайбе контролируется замерами уровня в приемном баке (9) и баке исходной пульпы (5). После загрузки пульпы в карбонизационную колонну (5) в нее компрессором РМК-3 (1) через ресивер (2) и

расходомер (3) подается газовоздушная смесь с определенной концентрацией CO_2 . Газовоздушная смесь, проходя через слой пульпы на тарелках, выходит из аппарата (4) и после обогащения углекислым газом через газоход по линии всоса компрессора (1) возвращается в цикл. Углекислый газ со станции CO_2 через расходомер (14) подается в вакуумную линию компрессора (1), который служит и смесителем газа. На входе и выходе из карбонизационной колонны (4) и на каждой тарелке термометрами замерялась температура и манометрами (16) – давление газовоздушной смеси. Пульпа КМК через гидрозатвор поступает в приемный бак (9) и далее центробежным насосом (10) направляется на фильтрацию в корыто барабанного фильтра.

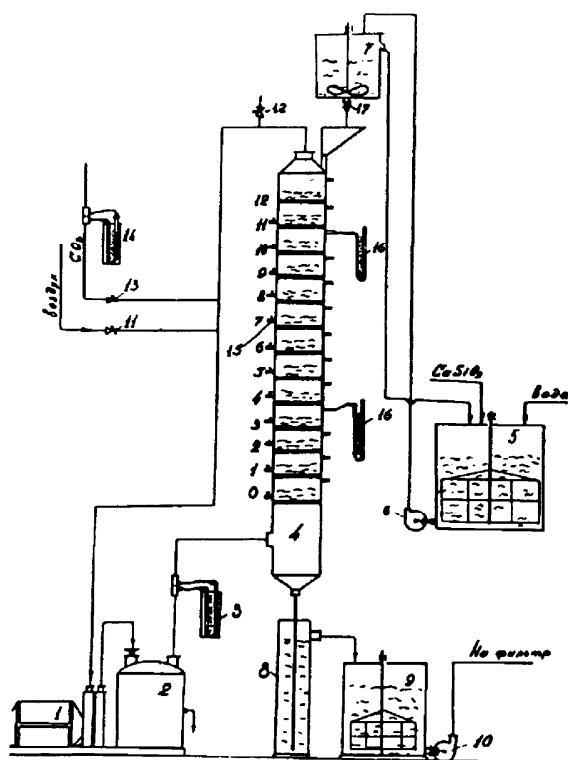


Рис. 1. Схема экспериментальной опытно-промышленной установки: 1 – компрессор РМК-3; 2 – ресивер; 3 – расходомер; 4 – карбонизационная колонна; 5 – бак исходного раствора; 6,10 – ц/б насос; 7 – напорный бак; 8 – гидрозатвор; 9 – бак-мешалка; 11,12 – вентили; 13 – вентиль-регулятор; 14 – расходомер; 15 – штуцер с краном; 16 – манометры.

Отбор проб пульпы с тарелок проводился с помощью штуцеров с кранами (15), приваренных на высоте 5-8 см над тарелками.

Образующийся КМК исследовался по стандартным методикам на содержание SiO_2 (методом осаждения соляной кислотой), CaO (комплексометрическим методом) и CO_2 (косвенным методом при помощи кальциметра).

Исследовалось влияние на процесс карбонизации начальной концентрации CO_2 в газовоздушной смеси (Y_n), температуры (T) и массового содержания Ж:Т в пульпе. Влияние Y_n на степень карбонизации CSH изучалось при 25 и 50°C и массовых

соотношениях Ж:Т, равных 4,6 и 5,2 (молярное соотношение $C/S = 1,04$). Опыты проводили при плотности орошения $\alpha = 0,002$ м/с, скорости газовой смеси в колонне $W_r = 0,7$ м/с и в отверстиях тарелок $W_o = 4,3$ м/с при высоте слоя пены на тарелках $h_n = 125-170$ мм. В каждой серии опытов концентрация CO_2 в газовой смеси изменялась от 10 до 75%.

Результаты опытов приведены в таблице и на рис. 2-4. Как видно, кривые изменения количества поглощенного CO_2 (кр. 1), содержания CO_2 в осадке (кр. 2) и степень карбонизации (кр. 3) можно разделить на три участка. Первый участок – кинетическая зона, в которой при U_n , равных 10,7; 38,6 и 62,5 об.%, и $T=50^\circ C$ требуются соответственно 6; 3 и 4 тарелки, а при U_n , равных 14,8; 40,5 и 74,5 об.%, и $T=50^\circ C$ – 6; 4 и 1 тарелка. В кинетической зоне реакция протекает в основном на поверхности раздела фаз, и процесс лимитируется скоростью химической реакции. Степень карбонизации (α) находится в пределах 18,6-25,0%, а содержание CO_2 в осадке доходит до 13,0%. Ранее нами было показано [3], что в CSH с молярным соотношением $C/S = 1$ более 20% CaO является более реакционноспособным, т. к. при его взаимодействии с щелочно-кремнеземистым раствором основность CSH снижается до молярного соотношения $C/S = 0,8$. Этим фактором можно объяснить прямолинейный участок в первой зоне на рис. 2-4. Второй участок кривых (рис. 2-4) – диффузионная зона, в которой по мере накопления продукта химической реакции между GSH и CO_2 увеличивается роль диффузионных процессов. В этой зоне скорость абсорбции и химической реакции замедляется и она описывается степенной функцией со степенью меньше единицы. В диффузионной зоне уменьшается pH пульпы, молярное соотношение C/S снижается до 0,8. На процесс воздействует диффузионное сопротивление проникновению CO_2 в CSH по капиллярам, что приводит к разрушению структуры CSH и образованию тонкодисперсных $CaCO_3$ и SiO_2 , которые обволакивают частицы CSH и замедляют процесс массопередачи. Третий участок кривых (рис. 2-4) соответствует области, в которой происходит взаимодействие CO_2 с ионами Ca^{2+} на поверхности вновь осажденного SiO_2 , химическая реакция практически отсутствует, и процесс карбонизации лимитируется диффузией CO_2 в жидкой фазе.

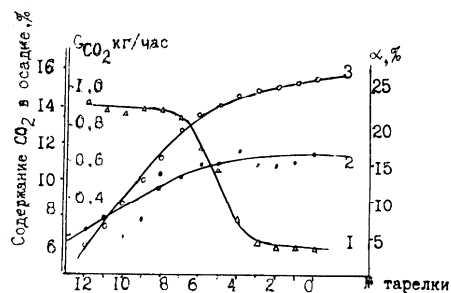


Рис. 2. Изменение количества поглощенного CO_2 (кр. 1), содержания CO_2 в осадке (кр.2) и степени карбонизации (α) CSH (кр.3) по тарелкам карбонизатора. $Y_n = 10,7$ об.%, $T=50^\circ\text{C}$.

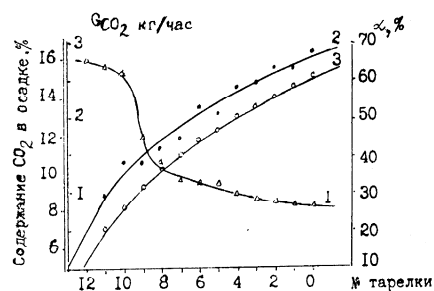


Рис. 3. Изменение количества поглощенного CO_2 (кр.1), содержания CO_2 в осадке (кр.2) и степени карбонизации (α) CSH (кр. 3) по тарелкам карбонизатора $Y_n = 38,6$ об. %, $T=50^\circ\text{C}$.

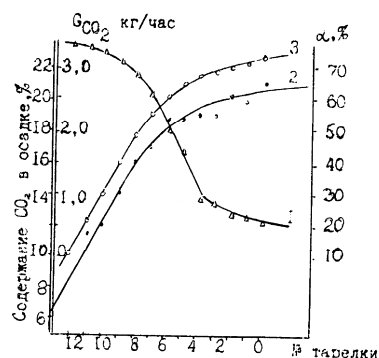


Рис. 4. Изменение количества поглощенного CO_2 , (кр.1), содержания CO_2 в осадке (кр.2) и степени карбонизации (α) CSH (кр. 3) по тарелкам карбонизатора $Y_n = 62,5$ об. %, $T=50^\circ\text{C}$.

Таблица

Зависимость степени карбонизации CSH и содержания CO_2 в осадке от условий опыта для кинетической зоны процесса

Y_n , %	T , $^\circ\text{C}$	Массовое соотношение пульпы, Ж:Т	Количество тарелок	Общее содержание CO_2 в осадке, %	α , %
148	25	5,2	6	10,6	18,6
40,5			4	10,8	20,1
74,5			1	10,5	18,8
10,7	50	4,6	6	10,2	19,0
38,6			3	10,0	25,0
62,5			1	13,0	25,0

Как следует из рис. 2-4 (кр.3), степень карбонизации при концентрациях CO_2 в газе (об.%) 10,7; 38 и 62,5 соответственно составляла 27; 65 и 75%, т.е. увеличение концентрации CO_2 приводит к увеличению степени карбонизации лишь на 10%. Поэтому рекомендуется оптимальная концентрация CO_2 в исходной газовой смеси 25-30%. При степени карбонизации CSH 70-75% полученный КМК удовлетворяет требованиям технических условий.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что процесс карбонизации CSH протекает по сложному механизму, в котором абсорбция сопровождается химической реакцией.

Определение коэффициента ускорения абсорбции при карбонизации CSH с использованием двухпленочной теории абсорбции

Для расчета кинетики абсорбции, сопровождаемой химической реакцией, применяются те же методы, что и для расчета физической абсорбции с вводом коэффициента ускорения абсорбции (β). Для этого случая уравнение общего коэффициента массопередачи имеет вид:

$$\frac{1}{K_{\text{rs}}} = \frac{1}{k_{\text{rs}}} + \frac{1}{\beta H k_{\text{js}}}, \quad (1)$$

где K_{rs} – общий коэффициент массопередачи $\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$, k_{rs} и k_{js} – частные коэффициенты массопередачи соответственно газовой $\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$, и жидкой $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ пленок, H – коэффициент Генри $\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$.

Как было отмечено, при карбонизации CSH углекислым газом процесс лимитируется скоростью химической реакции и диффузией в жидкой пленке, поэтому сопротивлением газовой фазы можно пренебречь, и уравнение (1) примет вид:

$$\frac{1}{K_{\text{rs}}} = \frac{1}{\beta H k_{\text{js}}}. \quad (2)$$

Для определения значения k_{js} была изучена [8, 9] десорбция CO_2 из водных растворов, при которой процесс лимитируется только массопередачей в жидкой фазе и сопротивлением газовой фазы можно пренебречь [10]. Значения $k_{\text{ж}}$ определяли при одинаковых гидродинамических условиях. Результаты опытов проверялись

методом наименьших квадратов и обобщались на основе общей теории подобия, т.е. были представлены в виде степенных функций безразмерных критериев [8, 9].

Во время опытов по карбонизации CSH расход пульпы составлял $0,8 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, плотность орошения $\alpha = 0,002 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, массовое соотношение Ж:Т=4,6; скорость газа в барботажной колонне $W_r = 0,7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, скорость в отверстиях тарелок $W_o = 4,3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, температура 25 и 50°C. Рассчитывались количество CO_2 , поглощенного на каждой тарелке (G_{CO_2} , $\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$), степень карбонизации (Π) и движущая сила абсорбции ($\Delta U_{\text{ср}}$, 102 кПа).

В расчетах были использованы значения $K_{\text{ж}}$ при температурах 25 и 50°C и плотности орошения соответственно 0,0048 и $0,00348 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, определенных из критериального уравнения, приведенного в работе [8], и значение $H =$

$$1,53 \frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$$

коэффициенты массопередачи $K_{\text{ГВ}} \left(\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}} \right)$ и $K_{\text{ГС}} \left(\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}} \right)$, $\beta' = \beta \cdot H \text{ кг/кг}$

и коэффициент ускорения абсорбции ($=\beta'/H$). Результаты опытов приведены на рис.5. Как видно из рис.5, кривые зависимости β от α имеют кинетический и диффузионный участки. Значения β в кинетической зоне постоянны и зависят от концентрации CO_2 в исходной газовой смеси и температуры опыта. Так, при близких значениях Y_n (14,8 и 10,7 об.%) при повышении температуры опыта от 25 до 50°C (кр. 1 и 2) значение β повышается от 2,24 до 6,72, т.е. почти в 3 раза. При температуре 50°C и Y_n 38,0% (кр. 3) $\beta = 5,46$. Увеличение значений β с повышением температуры и Y_n объясняется увеличением скорости химической реакции, а уменьшение значений β – диффузионными процессами. Коэффициент ускорения абсорбции β в значительной степени зависит от степени карбонизации, температуры и концентрации CO_2 в газовой смеси, что делает невозможным определение средних значений β для всего процесса.

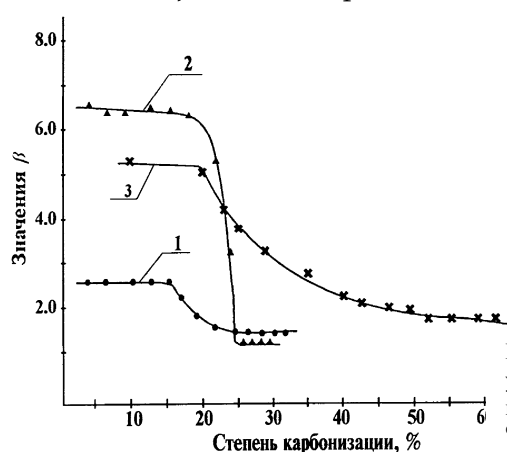


Рис. 5. Зависимость коэффициента ускорения абсорбции (β) от степени карбонизации (α) CSH. 1. $Y_n = 14,8$ об. %, $T=25^\circ\text{C}$; 2. $Y_n = 10,7$ об. %, $T=50^\circ\text{C}$; 3. $Y_n = 38,6$ об. %, $T=50^\circ\text{C}$.

Для расчета общего коэффициента абсорбции при карбонизации гидрометасиликата кальция в барботажном аппарате с провальными тарелками предлагается определить значение частного коэффициента абсорбции в жидкой пленке ($K_{ж}$) из критериального уравнения массопередачи [8], значение β из рис. 5 (при заданных T , U_n и α) и значение коэффициента Генри для системы CO_2-H_2O из справочной литературы.

Таким образом, показано, что кривые изменения степени карбонизации гидромоносиликата кальция и коэффициента ускорения абсорбции по высоте барботажного аппарата с провальными тарелками делятся на кинетическую и диффузионные зоны. В первой кинетической зоне процесс лимитируется скоростью химической реакции на поверхности частиц CSH и молярное соотношение C/S в CSH снижается до 0,8. Во второй диффузионной зоне происходит разрушение структуры CSH и процесс лимитируется химической реакцией и диффузионными факторами. В третьей диффузионной зоне химическая реакция практически отсутствует и процесс лимитируется только сопротивлением жидкой пленки. Установлены оптимальные параметры процесса: массовое отношение $Ж:Т=4,6-6,2$; температура – $50^{\circ}C$; концентрация CO_2 в газовой смеси 25-30 об. %; степень карбонизации 70-75%. Исходя из значений общего коэффициента абсорбции и частного коэффициента массопередачи в жидкой фазе, определенных в одинаковых гидродинамических условиях, рассчитаны значения коэффициента ускорения абсорбции. Предложены методы расчета общего коэффициента абсорбции с использованием значений частного коэффициента абсорбции в жидкой фазе и коэффициента ускорения абсорбции, определенного из графика его зависимости от температуры процесса, концентрации CO_2 в газовой смеси и степени карбонизации.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԿՈՒՄՆԱՅԻՆ ԱՓՄԵՆԵՐ ՈՒՆԵՑՈՂ ԲԱՐԲՈՏԱԺԱՅԻՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրամետասիլիկատի կարբոնիզացիայի աստիճանը, կլանված ածխաթթու գազի քանակը, ինչպես նաև նստվածքում CO_2 -ի պարունակության կախումը կլանման աշտարակի բարձրությունից: Հաստատված են կարբոնիզացման պրոցեսի ընդհանուր օպտիմալ պայմանները: Առաջարկված է արտաբերել պրոցեսի ընդհանուր մասսահաղորդման գործակցի հաշվարկման մեթոդ:

INVESTIGATION OF THE CARBONIZATION OF CALCIUM HYDRO-META-SILICATE IN THE DRIFT-PLATE BARBOTAGE APPARATUS

G. H. GRIGORYAN

Carbonization of calcium hydro-meta-silicate in the drift-plate apparatus was investigated. Kinetic and diffusion zones were identified in the curves describing the degree of carbonization of calcium hydro-meta-silicate vs. the coefficient of absorption rate relationship along the height of barbotage apparatus with drift-plates. The chemical reaction on the CSH particles' surface is the rate-determining step in the first kinetic zone where C/S ratio in CSH decreases down to 0.8. Disintegration of the structure of CSH takes place in the second diffusion zone where both the chemical reaction and diffusion are considered rate determining. Practically no chemical reaction occurs in the third diffusion zone where the process is to tally described by the retardation in the liquid film. The following optimal parameters were established for the process: liquid/solid mass ratio: 4.6-5.2; temperature: 50°C; concentration of carbon dioxide in gas-air mixture: 25-30 volume percent; degree of carbonization: 70-75 percent. The absorption coefficient of acceleration was calculated from the general coefficient of absorption and partial coefficient of mass transfer in the liquid phase determined at similar hydrodynamic conditions. A method for the calculation of general coefficient of absorption is proposed using both the partial coefficient of absorption in the liquid phase and the coefficient of absorption acceleration determined graphically from its dependence on temperature, on concentration of carbon dioxide in gas-air mixture and on the degree of carbonization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манвелян М.Г., Айрапетян А.Л., Галстян В.Д. // Изв. АН Арм.ССР (хим. науки), 1961, т.14, №1, с.15.
- [2] Григорян Г.О., Манвелян М.Г., Киракосян Р.М., Мартиросян Г.Г. А. с. 281438 СССР. МПК, С 01 Г 7/06. // БИ, 1970, № 29.
- [3] Григорян Г.О., Мартиросян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1971, т.24, № 3, с. 277.
- [4] Григорян Г.О., Григорян К. Г., Григорян О.В., Мурадян А.Б. // ЖПХ, 1997, т.70, № 7, с.1086.
- [5] Манвелян М.Г., Григорян Г.О., Газарян С.А. // Химия и технология глинозема. Труды Всесоюзн. совещ., Ереван. Изд. СНХ Арм. ССР, 1964, с. 465.
- [6] Манвелян М.Г., Григорян Н.М., Григорян Г.О. // ЖПХ, 1961, т.34, № 11, с. 2455.
- [7] Овсепян Г.Ш., Оганесян Г.Б., Мнацаканян В.А., Оганесян Э.Б. // Химия природных соединений, 1987, № 1, с.149.
- [8] Григорян Р.В., Григорян Г.О. // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 5, с. 428.
- [9] Григорян Г.О., Григорян Р.В. // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 5, с. 440.
- [10] Рамм В.М. Абсорбция газов. М., Химия, 1976, 655 с.
- [11] Григорян Г.О. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с.17.

НЕКРОЛОГ

СОФЬЯ АРКАДЬЕВНА ТЕР-ДАНИЕЛЯН



Ушла из жизни наша Софья Аркадьевна – старейшина редакции журнала. Будучи ответственным секретарем “Армянского химического журнала” на протяжении двадцать лет и работая с Главными редакторами – выдающимися учеными-химиками, она много сделала для становления серьезного научного издания. Неоценимы заслуги Софьи Аркадьевны в деле признания нашего журнала в международных научных кругах. Свой опыт работы в других изданиях она перенесла в нашу редакцию, создала дружный коллектив.

Софья Аркадьевна была отзывчивым, добрым, мудрым человеком, человеком кристальной души. Тяжело нам говорить о ней в прошедшем времени. Но время неумолимо. И мы навсегда сохраним в памяти светлый образ Софьи Аркадьевны.

НОВЫЕ ИЗДАНИЯ

Издательством «Гитутюн» НАН Республики Армения в 2004 г. выпущена книга **К.А.Костяняна и А.Г.Амбарцумяна «Высококремнеземистые стекла. Составы, свойства, технология».**

Высококремнеземистые стекла (ВКС) применяются в производстве высокоинтенсивных источников света, в теплоизоляции космических летательных аппаратов, для защиты графита и графитовых изделий и т.д. Высокое содержание SiO_2 в этих стеклах (до 94-96%) создает определенные трудности их варки, температура которой составляет порядка 2100°C . В Ереванском филиале НИИ электровакуумного стекла (ЕФ) в семидесятых годах прошлого столетия были разработаны электрические гарнисажные печи прямого нагрева (ЭГППН) небольшой производительности, которые дали возможность осуществить непрерывную варку этих стекол и обеспечить потребность бывшего Союза.

В книге рассматриваются результаты исследований, выполненных в ЕФ по важнейшим физико-химическим и эксплуатационным свойствам (вязкость, электропроводность расплавленных стекол, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), кристаллизационные свойства и др.) ВК стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, которые служат основой для практических стекол. Выведен ряд уравнений для расчета вязкости, электропроводности, ТКЛР, температуры начала деформации, плотности ВК стекол этой системы. Рассмотрены также эксплуатационные данные разработанных в ЕФ ВК стекол, ТКЛР которых варьируют в пределах от 15×10^{-7} до $33 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Последние главы книги посвящены технологии варки ВК стекол в ЭГППН новой конструкции с цилиндрическим кожухом и электродами в форме треугольных призм. В этой главе авторы делятся своим опытом по пуску ЭГППН, по выбору необходимого уровня стекломассы над электродами в зависимости от тугоплавкости стекла, по регулированию электрического режима печи, по оценке КПД печи и намечены пути его повышения. В связи с высокими температурами варки ВКС в ЭГППН авторы обращают внимание на необходимость повышения температур начала деформации электродного материала. Книга состоит из 144 страниц, имеется резюме на английском языке, иллюстрирована 46 рисунками и 31 таблицей. Список использованной литературы охватывает 134 источника. Часть исследований, выполненных в 1999-2002 г.г., финансировалась МНТЦ.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение

результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

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

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи

автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

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

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

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Աղաջանյան Ն.Ն. Արագացված էլեկտրոնների փնջի ազդեցությունը վանադիումի հիդրիդի ձևավորման վրա	3
---	---

Անօրգանական քիմիա

Բարսեղյան Ս.Ա. Նանոբյուրեղային կոմպոզիտի՝ Cu-TiO ₂ -ի առաջացումը մեխանիկական էներգիայի ազդեցությամբ.....	13
Ներսիսյան Լ.Գ. Ցերիումի մոլիբդատի բյուրեղահիդրատի ֆիզիկա-քիմիական հետազոտում	18
Հայրապետյան Ս.Ս., Թորգոմյան Ա.Ա., Սարգսյան Հ.Հ., Խաչատրյան Հ.Գ. Ալյումինի օքսիդի վրա նստեցված սիլիկահողային ծածկույթի ազդեցությունը նրա որոշ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների վրա.....	24

Անալիտիկ քիմիա

Զաքարյան Շ.Ս., Դարբինյան Հ.Հ., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. N,N-Դիֆենիլ- և N,N'-դիֆենիլթիոմիզանյութերը որպես սելեն(IV)-ի ամպերաչափական որոշման ռեագենտեր	30
Կոնկովա Ս.Գ., Բադալյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Արուսյան Գ.Ս., Սարգսյան Ս.Ս. β -կամ γ -հիդրօքսիալկիլարալդիմինների փոխազդեցությունը սաթաթթվի անհիդրիդի հետ: N-(2- կամ 3-հիդրօքսի) ալկիլսուլֆինիմիդների սինթեզ	36
Սարգսյան Գ.Տ., Բաբայան Լ.Ա., Կարապետյան Վ.Ե., Գրիգորյան Զ.Վ., Փանոսյան Հ.Ա., Քոչարյան Ս.Տ. Պ-քլոր- և Պ-մեթօքսիֆենազիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը.....	41
Գևորգյան Հ.Ռ. Դիալկիլարոպարգիլ(3-ֆենիլարոպարգիլ)ամոնիում քլորիդների և բրոմիդների հիմքով կատալիզվող ներմուկեկուլային ցիկլացում..	50
Աղամյան Է.Ա., Շեյրանյան Մ.Ա., Գյուլբուրդյան Ա.Լ., Սադյան Ա.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Ամինաթթվային ֆրագմենտ պարունակող ամինապրոպանոլային շարքի նոր պոտենցիալ β -ադրենապաշարիչների սինթեզ	56
Գալստյան Լ.Խ., Ավետիսյան Կ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. N-Բենզոիլ- α,β -դեհիդրոֆենիլալանինի տրիքլորմեթիլբենզիլ էսթերների սինթեզը	60
Դովլաթյան Վ.Վ., Զիվանշիրյան Թ.Լ., Ավետիսյան Ֆ.Վ., Ենգոյան Ա.Փ. 4-Արիլօքսիլեթիլ-2-մերկապտո-5-թիօքսո-1,3,4-թիադիազոլները և նրանց փոխարկումները.....	66
Ղոչիկյան Տ.Վ. Նոր հետերոցիկլիկ միացություններ 3-մեթիլ-3-բրոմացետիլ-8-ալկօքսիմեթիլ-2,7-դիօքսասպիրո[4,4]նոնան-1,6-դիոնների բազայի վրա	73
Ավագյան Ա.Ս., Վարդանյան Ս.Օ., Մարգարյան Է.Ա. 1,4-Բենզոդիօքսանի շարքի որոշ հիդրազիդահիդրազոնների և N,N'-դիացիլհիդրազինների սինթեզ	80
Աղեկյան Ա.Ա., Պիրջանով Լ.Շ., Մարգարյան Է.Ա., Հարությունյան Ս.Ա. 4-[1-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)-1-ցիկլոպենտիլ]- և 4-[4-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)-4-տետրահիդրոպիրանիլ]-2-ամինաթիազոլների սինթեզ.....	85
Մարտիրոսյան Ս.Ս. 1-(/-Քլորեթիլ)-3-մեթիլ- և 1-(β -քլորեթիլ)-5-մեթիլ-4-ալդոքսիալիբազոլների սինթեզն ու անցումը 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ցիանոպիրազոլների	90
Մարտիրոսյան Ս.Ս., Աթթարյան Հ.Ս., Գրիգորյան Ռ.Թ., Փանոսյան Գ.Ա., Քինոյան Ֆ.Ս., Հասարթյան Գ.Վ., Մացոյան Ս.Գ. 1-(β -Բրոմեթիլ)պիրազոլների սինթեզն	

ու հատկությունները	95
--------------------------	----

Քիմիական տեխնոլոգիա

Գրիգորյան Գ.Հ. Կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի կարբոնիզացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը անկումնային փուլերում ունեցող բարբոտածային ապարատում	105
---	-----

Մահախոսական

<i>U. U. Sեր-Ղանիելյան</i>	114
----------------------------------	-----

Նոր հրապարակումներ.....	115
-------------------------	-----

Կանոններ հեղինակների համար	116
----------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Агаджанян Н.Н.</i> Влияние пучков ускоренных электронов на формирование гидридов ванадия.....	3
--	---

Неорганическая химия

<i>Барсегян С.А.</i> Образование нанокристаллического композита Cu-TiO ₂ под воздействием механической энергии	13
<i>Нерсисян Л.Г.</i> Физико-химическое исследование кристаллогидрата молибдата церия	18
<i>Айрапетян С.С., Торгомян А.А., Саргсян А.О., Хачатрян А.Г.</i> Влияние кремнеземного покрытия на поверхности оксида алюминия на некоторые его физико-химические свойства.....	24

Аналитическая химия

<i>Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.</i> N,N-Дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины как реагенты для амперометрического определения селена (IV).....	30
<i>Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Абовян Г.М., Саргсян М.С.</i> Взаимодействие β- или γ-гидроксиалкиларальдиминов с янтарным ангидридом. Синтез N-(2-или 3-гидрокси)алкилсукцинимидов	36
<i>Саргсян Г.Т., Бабаян Л.А., Карапетян В.Е., Григорян Дж.В., Паносян Г.А., Кочарян С.Т.</i> Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих <i>p</i> -хлор и <i>p</i> -метоксифенацильные группы	41
<i>Геворкян А.Р.</i> Катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация бромистых и хлористых солей диалкилпропаргил(3-фенилпропаргил)аммония.	50
<i>Адамян Э.А., Шейранян М.А., Гюльбудагян А.Л., Сагиян А.С., Аветисян А.А.</i> Синтез новых потенциальных β-адреноблокаторов аминопропанолового ряда, содержащих аминокислотный фрагмент	56
<i>Галстян Л.Х., Аветисян К.С., Аветисян А.А.</i> Синтез функционально замещенных трихлорметилбензиловых эфиров N-бензоил-α,β-дегидрофенилаланина	60
<i>Довлатян В.В., Дживанширян Т.Л., Аветисян Ф.В., Енгоян А.П.</i> 4-Арилоксиэтил-2-меркапто-5-тиоксотиадиазолы-1,3,4 и их превращения.....	66
<i>Кочикян Т.В.</i> Новые гетероциклические соединения на основе 3-метил-3-бромацетил-8-алколксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]-нонан-1,6-дионон.....	73
<i>Авакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А.</i> Синтез некоторых гидразидогидразонов и N,N'-диацилгидразинов 1,4-бензодиоксанового ряда.....	80

<i>Агекян А.А., Пирджанов Л.Ш., Маркарян Э.А., Арутюнян С.А.</i> Синтез 4-[1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентил]- и 4-[4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]- 2-аминотиазолов.....	85
<i>Мартirosян С.С.</i> Синтез 1-(β-хлорэтил)-3-метил- и 1-((-хлорэтил)-5-метил-4-альдоксипиразолов и переход к 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-цианопиразолам.....	90
<i>Мартirosян С.С., Атнарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.</i> Синтез и свойства 1-(β-бромэтил)пиразолов	95

Химическая технология

<i>Григорян Г.О.</i> Исследование процесса карбонизации гидромоносиликата кальция в барботажном аппарате с провальными тарелками	105
--	-----

Некролог

<i>С.А.Тер-Даниелян</i>	114
Новые издания	115
Правила для авторов	116

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Aghajanyan N.N.</i> Effect of accelerated electron beam on the formation of vanadium hydrides	3
--	---

Inorganic Chemistry

<i>Barseghyan S.A.</i> The formation of nanocrystalline Cu-TiO ₂ composites by mechanical alloying	13
<i>Nersisyan L.G.</i> Phisic-chemical research of crystalohydrate molibdates of cerium..	18
<i>Hayrapetyan S.S., Torgomyan A.A., Sargsyan H.H., Khachatryan H.G.</i> The influence of the silica coating on the alumina surface of some its physico-chemical properties.....	24

Analitical Chemistry

<i>Zaqariyan Sh.S., Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.</i> N,N-Diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas as reagents for amperometric determination of selenium (IV)	30
<i>Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Abovyan G.M., Sargsyan M.S.</i> The interaction of β -or γ -hydroxyalkylaraldimines with succinic anhydride. Synthesis of N-(2-or 3-hydroxy)alkylsuccinimides	36
<i>Sargsyan G.T., Babayan L.A., Karapetyan B.E., Grigoryan J.V., Panossyan H.A., Kocharyan S.T.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts containing <i>p</i> -chloro- and <i>p</i> -methoxyphenacyl groups	41
<i>Gevorgyan H.R.</i> By base catalised intramolecular cyclization of dialkylpropargyl(3-phenylpropargyl)ammonium chlorides and bromides.....	50
<i>Adamyanyan E.A., Sheyranyan M.A., Gyulbudaghyanyan A.L., Saghiyan A.S., Avetissyan A.A.</i> Synthesis of new potencial β -adrenoblockers of aminopropanol's series, which contain fragment of aminoacids	56
<i>Galstyan L.Kh., Avetissyan K.S., Avetissyan A.A.</i> Synthesis of functional substituted trichloromethylbenzyl esters of N-benzoyl- α,β -dehydrophenylalanine	60
<i>Dovlatyan V.V., Jivanshirtyan T.L., Avetissyan Ph.V., Engoyan A.P.</i> 4-Aryloxyethyl-2-mercapto-5-thioxo-1,3,4-thiadiazoles and their transformation	66
<i>Kochikyan T.V.</i> New heterocyclic compounds on the base of 3-methyl-3-bromacetyl-8-alkoxymethyl-2,7-dioxaspiro[4,4]nonan-1,6-diones	73
<i>Avakyan A.S., Vartanyan S.O., Markaryan E.A.</i> Synthesis of some hydrazidohydrazones and N,N'-diacylhydrazines of 1,4-benzodioxan series	80
<i>Aghekyan A.A., Pirjanov L.Sh., Markaryan E.A., Harutunyan S.A.</i> Synthesis of 4-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-cyclopentyl]- and 4-[4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-tetrahydropiranyl]-2-aminothiazoles	85

<i>Martirosyan S.S.</i> Synthesis of 1-(β -chlorethyl)-3-methyl- and 1-(β -chlorethyl)-5-methyl-4-aldoksipyrazoles and transmittion to 1-vinyl-3-methyl-and 1-vinyl-5-methyl-4-cyanopyrazoles	90
<i>Martirosyan S.S., Attaryan H.S., Grigoryan R.T., Panossyan G.A., Kinoyan F.S., Asratyan G.V., Matsoyan S.G.</i> Synthesis and properties of 1-(β -bromomethyl)pyrazoles	95

Chemical Technology

<i>Grigoryan G.H.</i> Investigation of the carbonization of calcium hydro-metasilicate in the drift-plate barbotage apparatus.....	105
--	-----

Obituary

<i>S.A.Ter-Danielyan</i>	114
--------------------------------	-----

New editions	115
---------------------------	-----

Rules for Authors	116
--------------------------------	-----