

Издается с 1947 г.

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

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

#### **ԽՍՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻՍ**

ԳՅՈՒԼԼԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր),  
ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր),  
ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր),  
ՄԱՑՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԻՐԱԿՅԱՆՅԱՆ Ս.Ա.

#### **ԽՍՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ**

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

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

#### **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

АЙРАПЕТЯН С.М., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х.,  
КОСТАНИЯН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН  
С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНЯН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

#### **РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

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

*“Химический журнал Армении” реферировается в “Chemical Abstracts” и РЖХим (Россия).*

## ЮБИЛЕИ

### ПРОФЕССОРУ С. Т. КОЧАРЯНУ 70 ЛЕТ

Исполнилось 70 лет со дня рождения и 40 лет научно-педагогической деятельности видного ученого в области органической химии, заведующего лабораторией Института органической химии НАН Армении, профессора Сасуна Тиграновича Кочаряна.

С.Т.Кочарян является одним из учеников известного ученого И.Л.Кнунянца. Проведенные под его руководством исследования предопределили всю дальнейшую научную деятельность С.Т.Кочаряна. С 1968 г. по сегодняшний день С.Т.Кочарян работает в ИОХ НАН РА сначала в должности старшего научного сотрудника, а с 1991 г. – заведующего лабораторией аминсоединений.

С первых же дней работы в институте научная деятельность С.Т.Кочаряна была направлена на изучение внутримолекулярных перегруппировок четвертичных аммониевых солей. Наибольшие успехи им достигнуты при изучении известных аммонийных перегруппировок Стивенса и Соммеле. В круг исследований им вовлечено большое число непредельных аммониевых солей, расширен диапазон применяемых в этих реакциях основных агентов. Впервые использованы щелочные металлы, их фториды и суспензии алколюатов металлов и гидроксида калия в апротонных растворителях. На основе проведенных исследований созданы пути синтеза не доступных ранее функционально замещенных непредельных соединений различных классов – сложных эфиров, нитрилов, амидов и многих др. В ходе работ выявлен ряд новых интересных закономерностей – гидридный перенос в продуктах 3,2-стивенсовской перегруппировки фенил- и винилпропаргиламмониевых солей, перегруппировка бисаммониевых солей с гетероатомом в центральном радикале, 3,3-перегруппировка аммониевых солей, содержащих циклопентанон- и циклогексанонильные группы и т.д.

Большой интерес представляют также исследования С.Т.Кочаряна в области сигматропной перегруппировки винилаллиламмониевых солей. Им найдена новая разновидность этой перегруппировки, протекающая в присутствии карбанионов щелочных металлов, открывающая новые возможности в синтетической органической химии.

Кроме несомненного теоретического значения, исследования С.Т.Кочаряна представляют и практический интерес. Из работ в этом направлении особенно следует отметить создание большого числа биологически активных соединений, аналитических реагентов для определения переходных и драгоценных металлов в рудах и сплавах, пищевых ароматизаторов и т.д. Бутенолид «Ани», созданный под руководством проф. С.Т.Кочаряна, стал основным компонентом эссенции «Жареный орех», производимой на Ленинградском комбинате пищевой ароматики.

Невозможно недооценить роль профессора С.Т.Кочаряна в деле подготовки научных кадров. Под его руководством защищены 8 кандидатских диссертаций, несколько кандидатских и одна докторская диссертации близки к защите.

С.Т.Кочарян автор более 200 научных статей и авторских свидетельств. Он является членом Ученого совета ИОХ НАН РА и Специализированного совета 010 по присуждению ученой степени доктора химических наук.

*Редакция «Химического журнала Армении» поздравляет Сасуна Тиграновича Кочаряна – видного ученого, доброго и эрудированного человека, со славным юбилеем, желает крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов.*

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

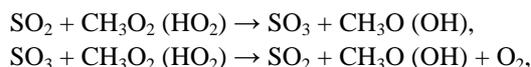
КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ SO<sub>2</sub> И SO<sub>3</sub> В СРЕДЕ ЦЕПНОЙ  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. М. АВЕТИСЯН

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

Поступило 17 I 2005

Методом математического моделирования проведен кинетический анализ возможных путей превращения оксидов серы SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> в среде цепной реакции окисления метана. Оценены константы скоростей элементарных реакций:



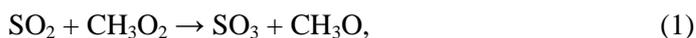
при которых кинетика накопления SO<sub>3</sub> соответствует экспериментально установленным в работе [6] кинетическим характеристикам.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 9.

Кинетические исследования реакции окисления углеводородов в присутствии добавок сернистого газа показали, что SO<sub>2</sub> ускоряет окислительный процесс, превращаясь в SO<sub>3</sub> [1,2]. Интерес к установлению влияния серосодержащих соединений на процессы медленного и высокотемпературного горения возрастает, т. к. они содержатся в топливах различного вида, используемых на практике. Следует отметить, что серосодержащие соединения в этих процессах, очевидно, в основном окисляются в SO<sub>2</sub>, а затем могут иметь место различные реакции с участием этого газа. По этой причине важным представляется установление возможных путей превращения SO<sub>2</sub> в различных окислительных средах и процессах высокотемпературного горения [3]. Следует отметить, что сернистый газ, как правило, содержится в

отходящих из горелочных устройств газах как конечный продукт окисления серосодержащих соединений. В связи с этим, в частности, встает вопрос утилизации диоксида серы из этих газов, а также из газовых выбросов металлургических производств. Эта проблема является экологически важной.

Реакциям превращения  $\text{SO}_2$  с участием свободных радикалов в газовой фазе в процессах окисления и высокотемпературного горения посвящен ряд работ [1-4]. В частности, в работах [1,2] установлено, что в среде цепной реакции окисления метана  $\text{SO}_2$  окисляется в  $\text{SO}_3$ . Предполагается, что превращение  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  происходит в результате реакций  $\text{SO}_2$  с пероксидными радикалами  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ , возникающими в этой цепной реакции окисления метана в значительных концентрациях:

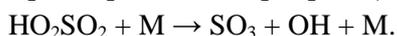
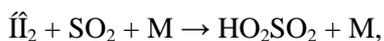


В результате  $\text{SO}_2$  окисляется в  $\text{SO}_3$ , а перекисные радикалы переходят в более активные радикалы  $\text{CH}_3\text{O}$  и  $\text{OH}$ , что и приводит к ускорению окислительного процесса в целом. Однако образование  $\text{SO}_3$  наблюдается на начальных стадиях процесса. При этом несмотря на существенное ускоряющее воздействие  $\text{SO}_2$  на окисление метана на протяжении всего процесса сам  $\text{SO}_2$  практически не расходуется. В связи с этим было сделано предположение, что образующийся в реакциях (1) и (2)  $\text{SO}_3$  вступает также в реакции взаимодействия с теми же радикалами, вновь восстанавливаясь до  $\text{SO}_2$ :

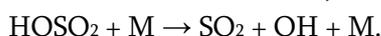
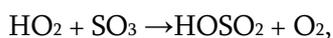


В результате ускоряющее воздействие на окислительный процесс будет возрастать, а  $\text{SO}_2$  будет мало расходоваться.

Относительно реакции  $\text{SO}_2$  с радикалами и, в частности с  $\text{HO}_2$ , можно предположить, что она протекает в две стадии:



В работе [5] делается предположение, что с участием радикалов может протекать также превращение  $\text{SO}_3$  по реакциям:



Однако при этом отметим, что реакции (2) и (4) могут быть рассмотрены как суммарные реакции превращения  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  при взаимодействии с радикалами  $\text{HO}_2$ , с учетом протекания указанных стадий.

В работе [6] для установления кинетических характеристик образования и расхода  $\text{SO}_3$  в среде цепной реакции окисления метана с добавками  $\text{SO}_2$  процесс был изучен в струевых условиях, что позволяло осуществлять процесс на различных стадиях его протекания, накапливая  $\text{SO}_3$  при различных временах контакта, и получить полную кинетическую картину. В результате оказалось, что  $\text{SO}_3$  образуется и расходуется по ходу процесса, достигая максимальной концентрации при времени контакта  $\tau_k=20$  с. Реакция изучалась при атмосферном давлении  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,2:0,2$ ,  $T=500^\circ\text{C}$ . Максимальная концентрация  $\text{SO}_3$  в этих условиях достигает  $C=4,8 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>3</sup>. Эти экспериментально полученные результаты подтверждают справедливость сделанных предположений о возможном протекании реакций (3) и (4) в совокупности реакций оксидов серы (реакции (1)-(4)).

Исходя из этого в данном сообщении проводился кинетический анализ модели окисления метана методом математического моделирования, дополненной реакциями (1)-(4). Модель окисления метана, взятая в основу расчетов, состоит из 43 основных элементарных актов, отражающих механизм окисления этого простейшего углеводорода. Ее адекватность экспериментальным данным по кинетическим характеристикам окисления метана была показана в работах [7,8].

Для констант скоростей элементарных реакций (1)-(4) достоверных данных нет. Считается, что реакции (1) и (2) должны иметь константу скорости  $K_1=K_2 \leq 10^{-18}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>. Относительно констант скоростей реакции (3) и (4) и предполагаемых значений нет.

В силу этих обстоятельств провели расчеты, в основу которых взяты приведенные выше значения констант скоростей (1) и (2), варьируя их в определенном интервале значений и проводя при этом поиск с целью установления, при каких значениях констант скоростей реакций (3) и (4) кинетическая кривая накопления  $\text{SO}_3$  пройдет через максимум в соответствии с экспериментальными данными [6] при  $\tau_k=20$  с и максимальной концентрации  $[\text{SO}_3]=4,8 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>3</sup>.

Наряду с этим проводились сравнительные расчеты, в которых использовались значения констант скоростей для аналогичных реакций радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$  с оксидом азота  $\text{NO}$  [9]:



Расчеты показывают, что при значениях констант скоростей  $K_5=K_6 \leq 10^{-13}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>, приведенных в [9], величина и время достижения максимальной концентрации  $\text{SO}_3$  не соответствуют данным, полученным в эксперименте. Так, расчетная максимальная концентрация  $\text{SO}_3$  на 2 порядка превышает экспериментальную, а полученное в расчетах время достижения максимальной концентрации составляет

0,5÷1,5 с против 20 с. Дальнейшие расчеты были продолжены, принимая для констант скоростей реакций (1)-(4) вышеприведенные значения ( $K \geq 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ). В таблице представлены значения максимальных концентраций  $\text{SO}_3$  и времени достижения максимальной концентрации при вариации констант скоростей реакций (1)-(4).

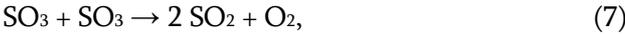
Таблица

**Результаты расчетов при вариации констант скоростей реакций (1)-(4)**

N	Константы скоростей реакций (1)-(4), [ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ]	Максимальная концентрация $\text{SO}_3 \times 10^{-9}$ , [ $\text{моль}/\text{см}^3$ ]	Время достижения максимальной концентрации $\text{SO}_3$ , [с]
1	$K_1=10^{-19}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-18}$	8,6	28
2	$K_1=10^{-19}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-19}$	8,6	28
3	$K_1=10^{-19}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-15}; K_4=10^{-18}$	77	32
4	$K_1=10^{-18}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-18}$	8,7	26
5	$K_1=10^{-18}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-17}$	8,7	26
6	$K_1=10^{-18}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-16}$	8,4	26
7	$K_1=10^{-17}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-17}$	9,9	24
8	$K_1=10^{-17}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-16}$	9,6	24
9	$K_1=10^{-17}; K_2=10^{-16}; K_3=10^{-14}; K_4=10^{-15}$	7,4	24

Как видно из таблицы при значениях констант скоростей  $K_1=10^{-17}$ ,  $K_2=10^{-16}$ ,  $K_3=10^{-14}$ ,  $K_4=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  как абсолютное значение максимальной концентрации  $\text{SO}_3$  ( $7,4 \times 10^{-9} \text{ моль}/\text{см}^3$ ), так и время ее достижения (24 с) адекватны полученным экспериментальным данным (строка 9 таблицы) [6]. Во всех случаях кривая накопления  $\text{SO}_3$  проходит через максимум, если разница между константами скоростей реакций образования и расхода  $\text{SO}_3$  (реакции (1)-(4)) составляет 2 порядка. При отличии констант скоростей реакций образования  $\text{SO}_3$  и его расхода на один порядок наблюдается наиболее сильное расхождение с экспериментальными данными (строка 3 таблицы). На рисунке для сравнения приводится расчетная кинетическая кривая накопления  $\text{SO}_3$ , полученная при определенных значениях констант скоростей элементарных реакций (1)-(4) (строка 9 таблицы), при которых наблюдается наилучшее согласие с экспериментально установленной зависимостью в работе [6].

В отдельных расчетах проводился анализ с учетом другой реакции SO<sub>3</sub>, предполагаемой наряду с реакциями (1)-(4):



которая по сути является обратной реакцией окисления SO<sub>2</sub> молекулярным кислородом.

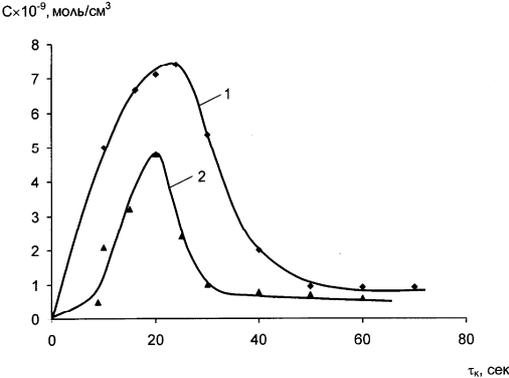


Рис. Кинетика накопления SO<sub>3</sub>: 1 – полученная расчетным путем для значений констант скоростей реакций (1)-(4), см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>: K<sub>1</sub>=10<sup>-17</sup>, K<sub>2</sub>=10<sup>-16</sup>, K<sub>3</sub>=10<sup>-14</sup>, K<sub>4</sub>=10<sup>-15</sup> (строка 9 таблицы); 2 – экспериментально установленная зависимость по данным [6].

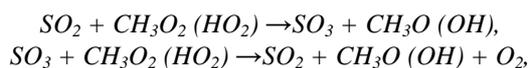
Как показывают расчетные данные, при K<sub>7</sub> ≈ 10<sup>-15</sup> см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> и без учета реакций (3) и (4) кинетическая кривая накопления SO<sub>3</sub> также может проходить через максимум при тех же значениях максимальной концентрации SO<sub>3</sub> и времени ее достижения, что и в эксперименте. С учетом всех предполагаемых реакций SO<sub>3</sub> (реакции (3), (4), (7)) кинетическая кривая его накопления, как и следовало ожидать, также проходит через максимум, однако максимально достигаемая концентрация оказывается в 1,5 раза ниже экспериментально наблюдаемой.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое прохождение кинетической кривой накопления SO<sub>3</sub> через максимум может быть результатом рассмотренных выше элементарных реакций при использованных в расчетах значениях констант скоростей. При этом константы скоростей образования SO<sub>3</sub> (реакции (1) и (2)) и расхода его (реакции (3) и (4)) должны отличаться на 2 порядка.

**ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԾՍՄԲԻ ՕՔՍԻԴԱՆԵՐԻ՝ SO<sub>2</sub> ԵՎ SO<sub>3</sub>, ՓՈՆԽԱՐԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՍՈՂԵԼԱՎՈՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

**Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

*Մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով իրականացվել է մեթանի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի միջավայրում ծծմբի օքսիդների՝ SO<sub>2</sub> և SO<sub>3</sub>, փոխարկման հնարավոր ուղիների կինետիկական վերլուծություն: Գնահատվել են հետևյալ տարրական ռեակցիաների՝*

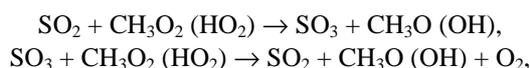


արագության հաստատունները, որոնց դեպքում  $SO_3$ -ի կուտակման կինետիկան համապատասխանում է նախկինում փորձնականորեն դիտարկված կինետիկական օրինաչափություններին:

## KINETIC ANALYSIS OF SULPHUR OXIDES- $SO_2$ AND $SO_3$ TRANSFORMATION IN THE MEDIUM OF METHANE OXIDATION CHAIN REACTION BY THE MATHEMATICAL SIMULATION METHOD

A. M. AVETISYAN

By the method of mathematical simulation was carried out the kinetic analysis of possible transformations of sulphur oxides ( $SO_2$  and  $SO_3$ ) in the medium of methane oxidation chain reaction. It were estimated the rate constants of elementary reactions:



which the  $SO_3$  accumulation kinetics corresponds to the previously observed experimental kinetic characteristics at.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 130.
- [2] Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М. // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с. 5.
- [3] Kallend S. // Combustion and Flame, 1972, v.19, p.227.
- [4] Alzueta M. U., Bilbao R. // Combustion and Flame, 2001, v.127, №4, p.2234.
- [5] Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Shi L. Chen // Combustion and Flame, 1990, v.81, p.30.
- [6] Аветисян А.М., Манташян А.А. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с. 26.
- [7] Манташян А.А., Саркисян Л.А. // Химическая физика, 2000, т.19, №2, с.115.
- [8] Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A. // Chem. Phys. Reports, 2000, v.19(2), p.419.
- [9] Dagaut Ph., Nicolle A. // Combustion and Flame, 2005, v.140, pp.161.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.127

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА САЛИЦИЛИДЕН –DL- ТИРОЗИНА  
И ЕГО ХЕЛАТОВ  
НА ПРОЦЕСС ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА  
И ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ГЕКСАДЕКАНОЛА**

**Л. Р. ВАРДАНЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, С. А. КАЗАРЯН,  
К.П. ГРИГОРЯН и С. А. БАДЖИНЯН**

Горисский филиал государственного инженерного университета Армении

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

Научный центр радиационной медицины и ожогов  
МЗ Республики Армения, Ереван

Поступило 15 XII 2003

Исследовано ингибирующее действие этилового эфира салицилиден-DL-тирозина (GGK-20) и его хелатов с  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$  на процесс инициированного окисления кумола и ОС-20. Для них вычислены константы скорости реакции  $RO_2+InH(ROOH+In(k_7))$ , характеризующие кинетический параметр активности ингибитора. Для GGK-20 в интервале 328-348 К определены значения  $k_7$  в аррениусовых координатах.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 19.

Многие органические вещества, в том числе пищевые продукты, лекарства, углеводородные топливные, полимерные материалы и т.д., при эксплуатации и хранении подвергаются термоокислению, что приводит к нежелательному изменению их свойств, сокращает сроки их хранения и эксплуатации. С целью противоокислительной стабилизации разнообразных органических веществ на практике широко используется метод ингибирования [1,2]. Причем выбор ингибитора зависит от строения окисляющегося вещества, условий (температуры), при которых необходимо осуществить стабилизацию и т.д. Окисление органических веществ сопровождается образованием алкильных и пероксидных радикалов. Первичным продуктом окисления являются гидропероксиды, которые впоследствии могут распадаться на свободные радикалы, вызывая ускорение окисления. Следовательно, выбранный

ингибитор может тормозить процесс окисления, реагируя как со свободными радикалами, так и с гидропероксидами, вызывая их [3] молекулярный распад (к таким соединениям относятся сульфиды [4], фосфиды [5] и т.д.). В этом отношении перспективными являются ингибиторы комбинированного действия [6]. Это многофункциональные соединения, содержащие как группы, реагирующие с алкильными и пероксидными радикалами, так и группы, молекулярно разрушающие гидропероксиды.

С учетом вышеизложенного в настоящей работе изучена ингибирующая способность этилового эфира салицилиден-DL-тирозина и его металлокомплексов, являющихся производными фенола с содержанием аминогруппы и металлокомплексов в этих соединениях. Планируется их использование в качестве препаративных биоантиоксидантов. Поэтому ставилась цель количественно оценить в модельных системах их антипероксидительную активность. Роль алифатических аминов и металлов переменной валентности в реакциях обрыва цепей установлена в ряде работ [7-11].

### Экспериментальная часть

Ингибирующую способность изучали на примере инициированного окисления кумола и полиоксиэтилированного гексадеканола (ОС-20). Инициаторами окисления служили азодиизобутиронитрил (АИБН) и персульфат калия (ПК). Процесс окисления осуществляли на газометрической установке [3] в интервале температур 328-348 К. Растворителем АИБН служил хлорбензол, а в случае ПК – бидистиллированная вода.

Для исследованных ингибиторов в зависимости от их растворимости были использованы трет-бутанол и диметилсульфоксид. Способы очистки кумола, АИБН, ПК, трет-бутанола и диметилсульфоксида даны в работах [2,13].

Как и следовало ожидать, инициированное окисление кумола протекает по радикально-цепному механизму. Причем начальные скорости окисления в зависимости от концентрации кумола и скорости инициирования описываются уравнением:

$$V_{O_2} = k_2 [RH] (V_1)^{1/2} / (k_6)^{1/2}, \quad (1)$$

а в случае ОС-20 – уравнением [14].

$$V_{O_2} = (k_2 K + k_2) [RH] (V_1)^{1/2} / (k_6^{1/2} + K k_5^{1/2} [RH]), \quad (2)$$

где  $RH$  – концентрация окисляемого вещества;  $V_1$  – скорость инициирования (для АИБН  $k_i = 10^{15} \exp(-30450/RT) \text{ c}^{-1}$  [15], для ПК  $k_i = 3,67 \cdot 10^{16} \exp[-(34000(2800))] \text{ c}^{-1}$  [16];  $k_2, k_2^1, k_6, k_5$  – соответственно константы скорости реакции продолжения ( $RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R$ ,  $RO_2 \cdots HR \rightarrow$

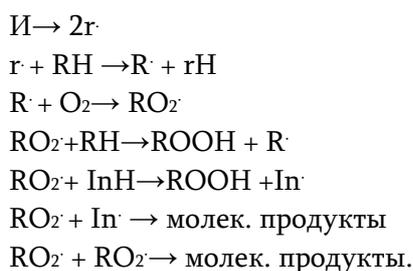
ROOH + R) и обрыва ( $RO_2 + RO_2 \rightarrow$ молекулярные продукты,  $RO_2 + RO_2 \cdots HR \rightarrow$ молек.продукты) цепей, K – константа равновесия  $RO_2 + OC-20 \leftrightarrow RO_2 \cdots OC-20$ .

Как видно из рис. 1, во всех случаях GGK-20 действует как замедлитель, а не как типичный ингибитор (в последнем случае обнаруживаются четко выраженные периоды индукции). Причем зависимость скорости окисления от концентрации GGK-20 имеет запределивающий характер (рис.2, кр.1), и данная зависимость спрямляется в координатах уравнения (3) [17]:

$$V_o/V - V/V_o = \alpha [InH], \quad (3)$$

где  $V_o$  и  $V$  – соответственно скорости окисления кумола в отсутствие и в присутствии GGK-20,  $[InH]$  – концентрация ингибитора-замедлителя.

Выражение (3) получено на основании следующего механизма реакции окисления [17]:



Откуда скорость окисления будет равняться:

$$V_{O_2} = k_2 [RH] [RO_2 \cdot] \quad (4)$$

Пользуясь условием стационарности пероксидных радикалов, получим

$$d[RO_2 \cdot]/dt = V_i - 2k_7 [InH] [RO_2 \cdot] - k_6 [RO_2 \cdot]^2 = 0. \quad (5)$$

Откуда

$$[RO_2 \cdot] = (k_7 [InH]/k_6) \cdot \{ [1 + (V_i k_6/k_7 [InH]^2)]^{1/2} - 1 \}. \quad (6)$$

Подставляя концентрацию  $RO_2$  из уравнения (6) в (4) и преобразуя полученное выражение, получим:

$$V_o/V - V/V_o = 2k_7 [InH] / (k_6 V_i)^{1/2}. \quad (7)$$

Из (3) и (7) следует, что  $(= 2k_7/(k_6 V_i)^{1/2})$ .

Активность антиоксиданта определяется по величине константы скорости реакции ( $RO_2 + InH$ ) - $k_7$ . Естественно, чем больше значения  $k_7$ , тем активнее ингибитор. В настоящем случае параметр  $k_7$  определяли, спрямляя экспериментальные данные в координатах уравнения (7). Выяснилось, что для всех исследованных ингибиторов выполняется линейная зависимость в координатах ( $V_o/V - V/V_o$ ) от

[InH] (рис.2, пр. 2). Из тангенса углов этих прямых были вычислены отношения  $k_7 / (k_6)^{1/2}$ . Результаты измерений приведены в таблице.

Таблица

Значения  $k_7 / (k_6)^{1/2}$  и  $k_7$  для исследованных ингибиторов в реакциях окисления кумола и ОС-20 при 348 К

Формула ингибитора	Код	Растворитель	Кумол		ОС-20
			$k_7 / (k_6)^{1/2}$ (л/моль·с) <sup>1/2</sup>	$k_7$ (10 <sup>2</sup> л / моль·с	$(k_7 / (k_6)^{1/2})^{**}$ (л/моль·с) <sup>1/2</sup>
 <chem>CC(=O)OC(C)Cn1ccccc1O</chem> (GGK-20) <sub>2</sub> Zn 2H <sub>2</sub> O (GGK-20) <sub>2</sub> Mn 2H <sub>2</sub> O (GGK-20) <sub>2</sub> Co 2H <sub>2</sub> O	GGK-20	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2,3	4,17	32,00
	K-350	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	1,7	3,09	27,5
	K-352	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	2,2	4,00	34,8
	K-375	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	2,5	4,55	42,6

\* – В окисляющийся ОС-20 ингибиторы вводили в водном растворе.

\*\* – Здесь  $k_7 / (k_6)^{1/2}$  является эффективной величиной, поскольку в реакциях обрыва, помимо RO<sub>2</sub> радикалов, участвуют также комплексные радикалы RO<sub>2</sub>... RH [14].

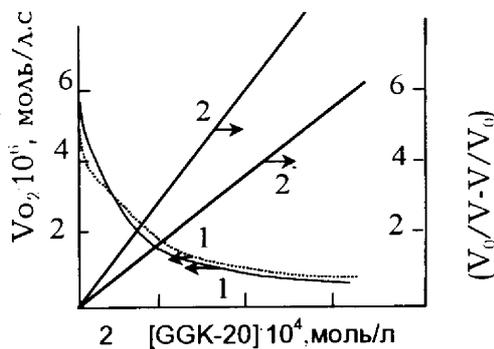
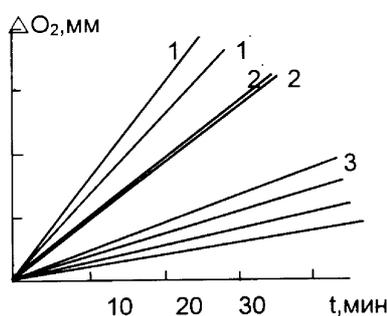


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода кумолом (1ч4,  $V_i = 1,36 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с) и ОС-20 (1'ч4';  $V_i = 1,823 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с) и пара- (2,2') - 0,9·10<sup>-4</sup>; метра (3,3') - 3,2·10<sup>-4</sup>; 4,4') - 6,5·10<sup>-4</sup> моль/л·с GGK-20, и в отсутствие ингибитора (1,1').

Учитывая то, что для кумола значение  $k_6 = 4,74 \cdot 10^5 \cdot e^{(-1800/RT)}$  [16], из приведенных в таблице отношений  $k_7 / (k_6)^{1/2}$  были вычислены значения  $k_7$  (табл.). Для GGK-20 вычислены значения  $k_7$  в интервале температур 328-348 К. Установлено, что

$$k_7 = 7,87 \cdot 10^{15} \exp(-5200/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{с.}$$

Таким образом, сравнивая значения  $k_7$  для исследованных продуктов с таковыми для классических ингибиторов (например, для  $\alpha$ -нафтола в окисляющемся кумоле  $k_7 = 10^5$  л/моль·с. [17]), можно заключить, что исследованные нами продукты по ингибирующей активности несколько уступают им. Пониженная активность исследованных ингибиторов объясняется тем, что они образуют межмолекулярную водородную связь с молекулами растворителя – трет-бутанола и диметилсульфоксида [18,19] типа PhOH...O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> и PbOH...OS(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Из рис. 1 видно, что в присутствии исследованных ингибиторов при окислении кумола и ОС-20 не появляются периоды индукции. Это затруднило вычисление емкости ингибитора  $-f$  (число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора). Как было указано выше, они довольно долго замедляют процесс окисления кумола (рис. 1), следовательно  $f > 2$  и в этом отношении можно их рекомендовать как замедлители окисления кумола и ОС-20.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант А-361).

**ՍԱԼԻՑԻԼԻԴԵՆ-DL-ՏԻՐՈՋԻՆԻ ԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՐԱՑՆՈՂ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԿՈՒՍՈՒԼԻ  
ԵՎ ՊՈԼԻՈՔՍԻԷԹԻԼԱՑՎԱԾ ՀԵՔՍԱԴԵԿԱՆՈՒԼԻ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔԻ ՎՐԱ  
Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Հ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ,  
Կ. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Ա. ԲԱՅԻՆՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել է սալիցիլիդեն-DL-տիրոզինի էթիլ էսթերի (GGK-20) և նրա խելատների ինհիբիրացնող հատկությունների ուսումնասիրումը կումոլի և պոլիօքսիէթիլացված հեքսադեկանոլի (OC-20) հարուցված օքսիդացման ընթացքի վրա: Պարզվել է, որ ինչպես GGK-20, այնպես էլ նրա Mn(II), Co(II), Zn կոմպլեքսները հանդիսանում են ինհիբիտորներ կումոլի և OC-20 օքսիդացման համար:*

**THE RESEARCH OF INHIBITING EFFECT OF SALICYLIDENYL-DL-TIROSIN ETHYL ESTER AND ITS  
CHELATES ON THE PROCESS  
OF INITIATED OXIDATION BY KUMENE AND POLIOXYETHYLIC CEANOL**

**L. R. VARDANYAN, R. L. VARDANYAN, S. H. GHAZARYAN,  
K. P. GRIGORYAN and S. A. BAJINYAN**

The research of inhibiting effect of salicylidenyl-DL-tirosin ethyl ester and its chelates on the process of oxidation initiated by kumene and polioxyetylic cetanol has been carried on.

It is proved that both GGK-20 and its Mn(II), Co(II), Zn complexes axe pretended to be inhibitors for the oxidation of kumene and OC-20.

At the temperature 348 K the correlations  $k_7 / (k_6)^{1/2}$  of the velocity constants of  $RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$  and  $RO_2 + RO_2 \rightarrow$  Molecular substances is measured and as well as  $k_7$  velocity constants of kumene have been determined.

We must note that both  $k_7 / (k_6)^{1/2}$  and  $k_7$  G GK-20 and its chelates come considerably small in the comparison with the same values of classical inhibitors.

This fact is explained so the groups OH of the researched inhibitors are partly screened (shielded) with the molecules of solvent (tert. butyl alcohol and dimethyl sulphoxide) by hydrogenic bonds.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М., Химия, 1983, 272с.
- [2] Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М., Химия, 1972, 358с.
- [3] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции жидкофазного окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с.116.
- [4] Иванов К.И., Савинова В.К. Сб. "Вопросы химической кинетики и реакционной способности". Изд. АН СССР, 1955, с.250.
- [5] Кирпичников Л.А., Мукменев Н.А., Победимский Д.Г. // Успехи химии, 1983, т.52, №11, с.1831.
- [6] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия, 1976, т.16, №3, с.366.
- [7] Александров А.Л., Кирсанова Л.Д. // Изв. АН СССР (сер.хим.), 1980, №11, с.2469.
- [8] Симонян Г.С., Налбандян Дж.М., Согомонян Б.М. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №7, с.436.
- [9] Карамян Э.Г., Арутюнян Р.С., Варданян Р.Л., Бейлерян Н.М. // Кинетика и катализ, 1992, т.33, №2, с.275.
- [10] Тавадян Л.А., Карапетян А.П., Мадатовян В.М. // Кинетика и катализ, 1987, т.28, №6, с.1307
- [11] Михалковский С.В., Гороховатский Я.Б. // Теоретическая и экспериментальная химия, 1981, т.17, №3, с. 337.
- [12] Варданян Р.Л. Автореф. дисс. "Окисление и стабилизация холестериновых эфиров" доктора хим. наук, Черногловка, 1986.
- [13] Лабораторная техника орг. химии / под ред. Б. Кейла. М., Мир, 1966.
- [14] Beylerian N.M., Vardanyan L.R., Arutyunyan R.S., Vardanyan R.L. // J. of Surface Science and Technology, 2001, v.17, №1-2, p97.
- [15] Beylerian N.M., Vardanyan L.R., Arutyunyan R.S., Vardanyan R.L. // Makromol. Chem. Phys., 2002, v.203, p.212
- [16] Денисов Е. Т. Константы скоростей гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука 1971, с.51.
- [17] Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибиторы цепных реакций. Черногловка, 1996, с.114.
- [18] Tavadyan L.A., Tonikyan H.G., Minasyan S.H., Arutyunyan L.A., Greenaway F.S., Williams S., Gray-Kaufman A.R., Sorenson J.R. // Inorg. Chim. Acta, 2002, v. 328, p. 1.
- [19] Варданян Р.Л., Григорян З.А. // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №8, с. 610.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 542.941.73+546.57

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ IB ПОДГРУППЫ И РОДА НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ  
НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ НОСИТЕЛИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
РАЗВЕДЕННЫХ СЛОЯХ**

**А. Ш. ГРИГОРЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 22 IX 2004

Обобщение данных по изучению нанесенных на различные носители палладиевых и палладий-IB металл катализаторов в разведенных слоях показывает, что существует определенная область содержаний нанесенного палладия, активируемого металлами IB подгруппы (область активируемости). Электронно-микроскопический анализ и измерение удельных поверхностей катализаторов показали, что причиной активации является увеличение активной поверхности палладия, происходящей из-за конкуренции между скоростями осаждения металлов из совместного раствора их солей при их приготовлении. Измерением электронно-акцепторных свойств носителей и палладий-носитель катализаторов показано, что существует электронное взаимодействие между палладием и носителем, и при низких содержаниях палладия активным центром является примесный центр палладий-носитель.

Рис. 7, табл. 6, библиограф. ссылок 32.

Изучение биметаллических катализаторов на основе палладия показало, что добавление второго металла на палладий приводит к снижению активности последнего. Еще авторами работ [1-4] было показано, что добавление серебра на металлический палладиевый катализатор приводит к уменьшению активности палладия, причем в работе [4] показано также, что при этом энергия активации реакции в сплавах не отличается от энергии активации на чистом палладии. По данным работы [5], серебро и медь уменьшают каталитическую активность металлического палладиевого катализатора по отношению к гидрированию бензола, и при содержании (65 ат. % серебра активность достигает нуля. Позже [6, 7] было показано, что палладий и серебро образуют непрерывный ряд твердых растворов, и причиной уменьшения каталитической активности палладия является s-d электронное взаимодейст-

вие между серебром и палладием. Магнитные измерения палладий-серебряных сплавов [8-12] показали, что по мере увеличения содержания серебра магнитная восприимчивость этих сплавов уменьшается. Сделано заключение, что при введении серебра 5s-электроны последнего переходят на 4d-подуровень палладия, который имеет 0,6 свободных мест на один атом, в соответствии с чем наблюдается монотонный спад магнитной восприимчивости и каталитической активности с ростом содержания серебра.

Изучение Pd-Ag систем, нанесенных на силикагель [13, 14], показало, что характер изменения активностей катализаторов со сравнительно высоким содержанием палладия (выше 1% палладия от веса носителя) аналогичен изменению активностей соответствующих металлических катализаторов. Однако при более разбавленных слоях (0,2 и 0,1% Pd), где количество палладия настолько мало, что его соль из раствора практически полностью адсорбируется на носителе, а не осаждается насильным выпариванием (“адсорбционные“ катализаторы), по мере увеличения содержания серебра активность катализатора проходит через максимум, т.е. начальные небольшие количества серебра, наоборот, активируют нанесенный палладиевый катализатор (рис. 1).

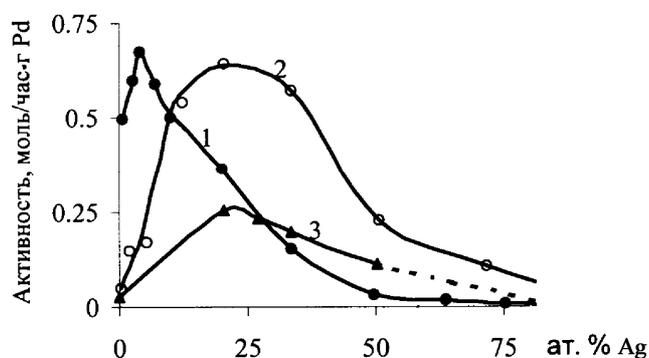


Рис. 1 Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов: 1 – 1,0 вес. % Pd; 2 – 0,2 вес. % Pd; 3 – 0,1 вес. % Pd.

Изучение Pd-Ag систем на активированном угле [15, 16] показало, что и в этом случае, при содержании палладия 1,0% от веса носителя, добавление серебра постепенно снижает активность, а при содержании 0,2% Pd с добавлением серебра активность проходит через максимум (рис. 2).

При последовательном осаждении металлов на носитель (сначала серебро, потом палладий) характер изменения активностей не меняется, только максимум активности сдвигается в сторону больших содержаний серебра.

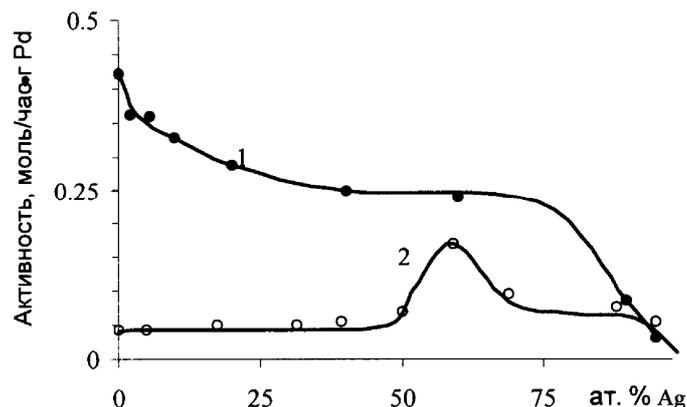


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/C катализаторов: 1 – 1,0 вес. % Pd; 2 – 0,2 вес. % Pd от веса носителя.

При последовательном нанесении сначала палладия, затем серебра, добавление последнего приводит к постепенной дезактивации катализатора. Эти данные привели к предположению, что причиной активации нанесенного палладиевого катализатора серебром является увеличение активной поверхности палладия из-за конкуренции между солями палладия и серебра при адсорбции из смеси их растворов.

Измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра (комплексы аммиачных нитратов) на активированном угле [17] и силикагеле [18] показало, что в случаях обоих носителей скорость адсорбции соли серебра намного превышает скорость адсорбции соли палладия (табл.1,2).

Отсюда было сделано заключение, что адсорбирующаяся в первую очередь соль серебра занимает наиболее активные адсорбционные центры носителя; соли палладия приходится адсорбироваться на менее активных центрах, не образовывать больших скоплений и, следовательно, палладий получается более дисперсным. Это приводит к увеличению поверхности и, следовательно, активности палладия.

Таблица 1

Скорости адсорбции солей палладия и серебра на силикагеле,  
катализатор 0,3 % Pd – 25 ат. % Ag

Время контакта, <i>МИН</i>	% осажденного Pd	% осажденного Ag
0,25	28,6	76,4
0,50	48,4	86,4
1,00	61,8	пр. полн.
5,00	73,57	100
10,00	88,2	100

Дальнейшее увеличение количества серебра приводит к увеличению продолжительности его адсорбции, палладий уже адсорбируется преимущественно вместе с серебром, что приводит к их взаимодействию и уменьшению активности. Средний радиус пор использованного силикагеля 9,4 нм, а диаметры комплексных ионов аммиакатов палладия и серебра соответственно равны 0,6 и 0,63 нм. Следовательно, вся поверхность носителя была доступна для палладия и серебра. Из-за малых содержаний палладия только часть поверхности носителя покрывается им, и под влиянием серебра палладий может разбавляться.

Таблица 2

**Скорости адсорбции солей палладия и серебра на активированном угле**

Время контакта, <i>МИН</i>	Адсорбционное количество Me, %					
	1% Pd–20 ат.% Ag		0,2% Pd–20 ат.% Ag		0,2%Pd–66,7 ат.% Ag	
	Pd	Ag	Pd	Ag	Pd	Ag
0,25	29,6	64,2	50,6	пр. полн.	35,1	88,6
0,50	34,4	74,2	61,4	–	45,5	пр. полн.
1,00	36,4	88,5				
3,00	43,4	пр. полн.				
10,00	58,8	–				

Характер изменения активностей Pd/SiO<sub>2</sub> и Pd/C катализаторов по мере добавления серебра немного отличается (рис. 1, 2). В случае Pd-Ag/C катализаторов начальные количества серебра не влияют на активность, и активирующее влияние проявляется после 40 ат. % Ag. Это, видимо, обусловлено структурой носителя. На высокой поверхности активированного угля, по-видимому, достаточно активных мест, начальные количества серебра адсорбируются отдельно от палладия и не конкурируют с ним, что не приводит к изменению дисперсности и активности палладия.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола на Pd/SiO<sub>2</sub> и Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> [13], а также на Pd/C, Pd-Ag/C [19] и Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> [20] катализаторах показало, что кажущаяся энергия активации реакции практически не меняется при изменении соотношений количеств Pd:Ag. Вместе с тем, при изменении этого соотношения симбатно с изменением общей активности меняется и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, т.е изменение активности связано с изменением величины активной поверхности, а не энергетического состояния активных мест.

Электронно-микроскопический анализ Pd(0,3%)–Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов [18] показал, что средний размер частиц у катализаторов, содержащих 8 ат. % Ag и имеющих максимальную активность (рис. 3), составляет 6,0 нм, тогда как у Pd (0,3%)/SiO<sub>2</sub> катализаторов он составляет 12 нм (табл. 3).

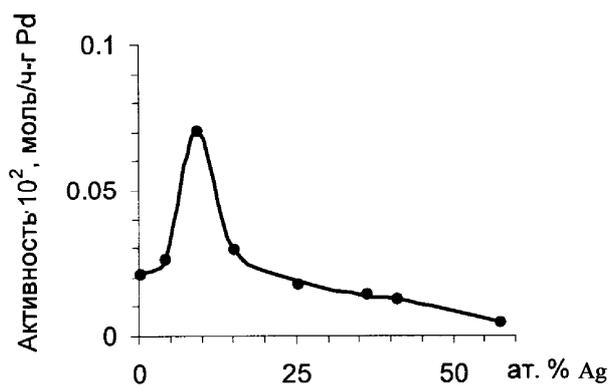


Рис. 3. Зависимость каталитической активности 0,3 % Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов от состава

Таблица 3

Средний размер частиц металлов на носителе

Катализатор	Размер частиц, нм
0,3% Pd/SiO <sub>2</sub>	12
0,3% Pd – 8 ат.% Ag/SiO <sub>2</sub>	6
0,3% Pd – 25 ат.% Ag/SiO <sub>2</sub>	20
0,3% Pd – 40 ат.% Ag/SiO <sub>2</sub>	50

Это говорит о том, что причиной активации, как и предполагалось, является увеличение дисперсности палладия. Аналогичные данные получились и для Pd (0,3%) – Cu / SiO<sub>2</sub> катализаторов [21], где активность проходит через максимум при содержании 20 ат. % Cu (рис. 4).

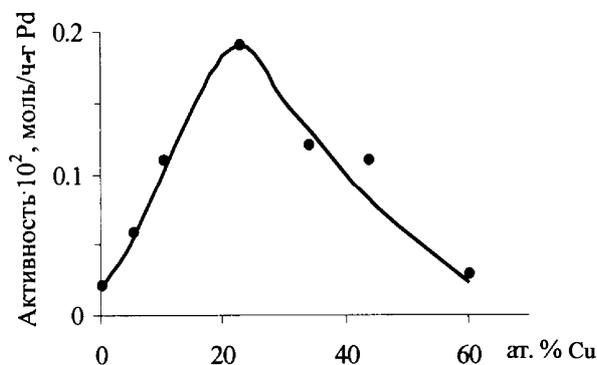


Рис. 4. Зависимость каталитической активности 0,3 % Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторов от состава.

Измерение величин удельных поверхностей этих катализаторов по адсорбции оксида углерода (II) [22] показало, что удельная поверхность Pd – Ag/SiO<sub>2</sub> и Pd – Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторов с максимальными активностями намного выше, чем у соответствующего палладиевого катализа-

тора (76,4; 43,7 и 33,1 мг/ч, соответственно). Средние размеры частиц палладия получились примерно такими же, как и по электронной микроскопии – 7,8 для Pd (0,3 %) – Cu (15 ат.%) / SiO<sub>2</sub> катализатора с максимальной активностью и 12 нм для Pd (0,3%)/SiO<sub>2</sub> катализатора.

Активирующее влияние серебра и меди на нанесенный палладиевый катализатор в разведенных слоях наблюдается и в случаях нанесения палладия на окись алюминия [23] (рис. 5) и на графит [24] (рис. 6).

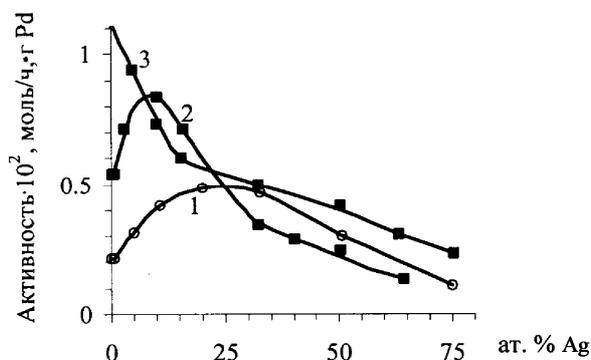


Рис. 5. Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов: 1 – 0,5, 2 – 0,1, 3 – 0,03 % Pd от веса носителя.

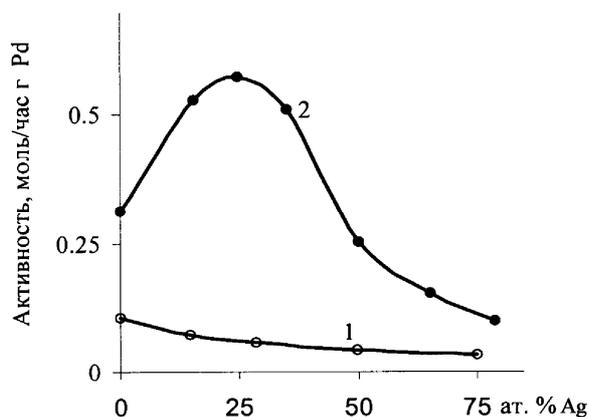


Рис. 6. Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/графит катализаторов: 1 – 0,2, 2 – 0,1 % Pd от веса носителя.

При содержаниях 0,5 и 0,1% палладия на окиси алюминия (рис. 5) наблюдалась активация палладиевого катализатора серебром и медью [25].

Электронно-микроскопический анализ Pd (0,1%)–Cu /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов [26] (рис. 7) также показал, что частицы Pd (0,1%) – Cu (10 ат.%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, имеющего максимальную активность, более дисперсны.

Измерение величин поверхностей Pd (0,1%)–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов по адсорбции водорода при низких давлениях (табл. 4) и их

магнитной восприимчивости [27] показало параллельное изменение между удельной поверхностью и общей активностью.

У катализатора Pd (0,1%)–Ag (10 ат.%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющего максимальную активность, удельная поверхность палладия максимальна, т.е. добавление начальных количеств серебра проявляет разбавляющее действие на палладий. Удельная же активность на единицу поверхности палладия по мере добавления серебра, параллельно с магнитной восприимчивостью, постепенно снижается, что может быть следствием s-d электронного взаимодействия.

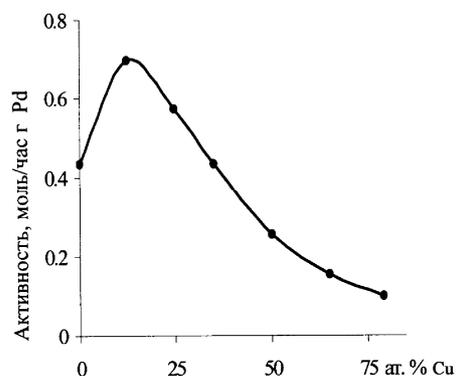


Рис. 7. Зависимость каталитической активности Pd (0,1 %)–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов от состава.

Получается, что разбавляющее действие начальных количеств серебра гораздо сильнее, чем возможное частичное взаимодействие между палладием и серебром, поэтому активность повышается. Однако по мере добавления серебра контакты и электронное взаимодействие между металлами усиливаются, его отрицательный эффект растет, вследствие чего активность, проходя через максимум, постепенно падает. Измерение парамагнитной восприимчивости катализаторов [27] подтверждает это заключение. Магнитная восприимчивость носителя с добавлением палладия сдвигается в парамагнитную сторону, однако с добавлением серебра восприимчивость катализатора постепенно понижается.

Таблица 4

**Активность и удельные поверхности 0,1% Pd – Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов**

Состав катализатора	Активность $\omega \cdot 10^3$ , моль/ч	Удельная поверхность палладия		Удельная активн. $\cdot 10^3$ на 1 м <sup>2</sup> поверхности Pd
		м <sup>2</sup> /г кат.	м <sup>2</sup> /г Pd	
0,1%Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70	0,069	69	7,82
% Pd–10ат.%Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,30	0,156	155	5,51
0,1%Pd–66,7 ат.%Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,040	40	3,3

Промотирующее влияние золота на нанесенный палладиевый катализатор выражается относительно слабо [28], однако при содержании 1% палладия от веса носителя оно отсутствует, а при 0,2 % имеет место небольшая активация.

Изучение электроноакцепторных свойств носителей окиси алюминия и силикагеля [30], Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31] и Pd/SiO<sub>2</sub> катализаторов по дифениламин-катион-радикал образованию на них по методу электроннопарамагнитного резонанса показало, что добавление палладия на окись алюминия сначала увеличивает ее электроноакцепторные свойства (табл. 5), которые достигают максимума при содержании 0,3% палладия.

Таблица 5

**Интенсивность сигналов ЭПР дифениламин-катион-радикалов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и на Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/ SiO<sub>2</sub> катализаторах**

Состав образцов % Pd	Относительная интенсивность сигналов	
	на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	на SiO <sub>2</sub>
Носитель	1,45	1,05
0,1	1,65	0,95
0,2	3,40	0,60
0,3	4,30	0,40
0,4	3,10	0,35
0,5	1,17	–
1,0	–	0,30
5,0	0,03	–

Дальнейшее добавление последнего приводит к снижению электроноакцепторных свойств. Это означает, что происходит инжекция электронов от носителя к металлу, что достигает максимума при содержании 0,3% палладия. Такое явление возможно, т. к. работа выхода электрона для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 4,7, а для палладия – 4,8 эВ [32]. Дальнейшее увеличение количества палладия приводит к росту кристаллов, и число атомов палладия, создающих примесные уровни, снижается. При больших содержаниях палладия определенную роль может играть и механическое покрытие поверхности носителя кристаллами палладия.

Измерение электроноакцепторных свойств Pd/SiO<sub>2</sub> катализаторов показало снижение этих свойств носителя по мере добавления палладия, что ярко выражается при содержании 0,1-0,3% палладия. Это означает, что при образовании примесных уровней электроны в этом случае переходят от металла к носителю, что вполне возможно, т. к. работа выхода электрона для SiO<sub>2</sub> составляет 5,0 эВ. Видимо, из-за этого удельная каталитическая активность Pd (0,1-0,3 %) / SiO<sub>2</sub> составляет в среднем  $0,025 \pm 0,005$  моль/ч г Pd, тогда как для Pd (0,1-0,3 %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов она на порядок выше –  $0,25 \pm 0,05$  моль/ч г Pd.

Влияние металлов I Б подгруппы на активность Pd/ носитель катализаторов

Носитель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Добавл. металл	Содержание Pd, %	Активирующее влияние
SiO <sub>2</sub>	380	Ag	1,0	есть
			0,2	есть
			0,1	есть
	210	Cu	1,0	нет
			0,2	есть
			0,1	есть
210	Ag	0,3	есть	
		0,3	есть	
Актив. уголь	380	Ag	1,0 0,2	нет есть
Графит	2.1	Ag	0,2	нет
			0,1	нет
			0,05	есть
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	Ag	0,5	есть
			0,1	есть
			0,03	нет
		Cu	0,2	нет
			0,1	есть

Получается, что в пределах содержания палладия до 0,3%-0,4% на носителе ответственными за каталитическую активность в основном являются примесные активные центры Pd-носитель. В области больших содержаний палладия, находящихся за максимумом экзoeлектронной эмиссии, на носителе уже образуются и активные центры, состоящие из металлического палладия, что приводит к изменению удельной активности. Активность Pd(1%)/SiO<sub>2</sub> катализатора, например, уже составляет 0,47 моль/ч(гPd).

Обобщение результатов работ по изучению нанесенных на различные носители палладиевых, палладий-серебряных, палладий-медных и палладий-золотых катализаторов (табл. 6) позволяет сделать следующие заключения. На каждом носителе существует определенная область содержания палладия, где он активируется металлами I Б подгруппы ("область активируемости"). Границы этих областей, в основном, находятся в пределах от 0,05 до 1,0% палладия от веса носителя, что соответствует степени заполнения поверхности носителей в среднем от 0,01 до 0,0005. Причем чем меньше удельная поверхность носителя, тем в сторону меньших содержаний палладия сдвинуты ее границы. Например, на силикагеле с удельной поверхностью 380 м<sup>2</sup>/г активация наблюдается уже при 1% содержании палладия, а на графите с удельной

поверхностью лишь 2,1 м<sup>2</sup>/г активация наблюдается лишь при 0,05% палладия. Активация нанесенного палладиевого катализатора происходит в основном при начальных небольших количествах металлов IB подгруппы. Содержание этих металлов более 60 ат.% приводит к дезактивации палладия, как было при соответствующих металлических катализаторах. Активирующее влияние металлов IB подгруппы на нанесенный палладиевый катализатор является следствием увеличения удельной поверхности (дисперсности) палладия из-за разбавления его слоя, вызванного конкуренцией между скоростями адсорбции солей палладия и этих металлов из совместного раствора при приготовлении катализаторов. Существует электронное взаимодействие между носителем и палладием, характер которого зависит от рода носителя. При низких содержаниях палладия (до ~0,3%) носителем каталитической активности является примесный активный центр Pd-носитель. При более высоких содержаниях палладия образуются активные центры, состоящие из металлического палладия. Активирующее влияние металлов IB подгруппы обнаружено и на нанесенных на носители платиновых [29] и родиевых [28] катализаторах, однако эти системы недостаточно изучены.

**ԿՐԻՉԻ ԵՎ I Բ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ԿՐԻՉՆԵՐԻ ՎՐԱ  
ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՆՈՍՐ  
ՇԵՐՏԵՐՈՒՄ**

**Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

*Տարբեր կրիչների վրա նոսր շերտերով նստեցրած պալադիում և պալադիում-Իր մետաղ կատալիզատորների ուսումնասիրության արդյունքների ակտիվումը ցույց է տալիս, որ գոյություն ունի նստեցված պալադիումի պարունակության որոշակի մարզ, որտեղ այն ակտիվացվում է I-բ ենթախմբի մետաղներով (ակտիվացման մարզ): Կատալիզատորների էլեկտրոնամիկրոսկոպիկ անալիզը և տեսակարար մակերեսների չափումը ցույց են տվել, որ ակտիվացման պատճառը հանդիսանում է պալադիումի ակտիվ մակերեսի մեծացումը, որը տեղի է ունենում կատալիզատորների պատրաստման ժամանակ պալադիումի և արծաթի աղերի համատեղ լուծույթից նրանց նստեցման արագությունների տարբերության հետևանքով: Կրիչների և պալադիում – կրիչ կատալիզատորների էլեկտրոնաակցեպտոր հատկությունների չափումը ցույց է տվել, որ կրիչների և պալադիումի միջև տեղի ունի էլեկտրոնային փոխազդեցություն և պալադիումի ցածր պարունակությունների դեպքում կատալիտիկ ակտիվ կենտրոն է հանդիսանում պալադիում – կրիչ խառը կենտրոնը:*

# THE INFLUENCE OF SUPPORTERS AND I B SUBGROUP METALS ON THE ACTIVITY OF SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS IN DILUTED LAYERS

A. Sh. GRIGORYAN

The generalization of supported palladium catalyst investigation results show the presents of definite palladium content region where palladium is activable by metals of I B subgroup. Electron microscopic analysis and determination of specific surface of catalysts show that the reason of activation is the increasing of palladium active surface which is the result of different rates of sedimentation palladium and silver salts from combined solution during the preparation of catalysts.

The measurement of electron acceptor properties of supporters and palladium – supporter catalysts show the presence of electron action between supporters and palladium and in cases of low content of palladium catalytic active centers are the mixed centers palladium – supporter.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гинзбург А.С., Иванова А.Н. // Ж. русского физ.-хим об-ва., 1930, т. 62, с.1991.
- [2] Tamman G. // Z. Anorg. Chem., 1930, v. 188, p. 396.
- [3] Emmett P.H., Skau N. // J. Am. Chem. Soc., 1945, v.65, p.1029.
- [4] Schwab G.M., Holz G. // Z. Anorg. Chem., 1944, v. 252, p. 205.
- [5] Алчуджан А.А., Кристостурян Е.Т. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1957, т.10, с.333.
- [6] Mass R.L., Thomass D.H. // Trans Faraday Soc., 1965, v. 60, p.1110.
- [7] Сокольский Д.В., Ерганова М.С., Бажанова Н.Б. “Каталитические реакции в жидкой фазе”, Труды Второй всесоюзной конф., 1967, с. 250.
- [8] Svenson B. // Ann Phys., 1932, v.14, p. 699.
- [9] Vogt E., Kruger H. // Ann Phys., 1933, v.18, p. 755.
- [10] Алчуджан А.А., Кристостурян Е.Т. // Сб. научн. трудов Ереванского политехнического института, 1957, т.16, с.137.
- [11] Алчуджан А.А., Багдасарян А. М. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1959, т.12, с.233.
- [12] Rippner G., Engels S. // Montasber Dtsch Acad Wiss Berlin, 1962, v. 14, pp. 213, 716
- [13] Алчуджан А.А., Мантикян М.А. // Ж. физ. химии, 1969, т.38, с.с. 780, 1961.
- [14] Алчуджан А.А., Мантикян М.А. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1959, т.12, с.154.
- [15] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №7, с.487.
- [16] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №10, с.787.
- [17] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1981, т.36, №3, с.1991.
- [18] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №6, с.386.
- [19] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №11, с.867.
- [20] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Кристостурян Е.Т. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №4, с.78.

- [21] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №12, с.607.
- [22] Григорян А.Ш. // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с.34.
- [23] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1968, т.21, №6, с.284.
- [24] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №4, с.284.
- [25] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Крестостурян Е.Т. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №10, с.811.
- [26] Григорян А.Ш., Израелян В.Р., Айказян А.М., Маилян Н.В. Арм. хим. ж., 1983, т.36, №7, с.430.
- [27] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №4, с.271.
- [28] Алчуджан А.А., Арутюнян В.А., Мантикян М.А., Григорян А.Ш. // Межвузовский сб. научных трудов, ЕрПИ, 1974, т.19, с. 16, 24.
- [29] Алчуджан А.А., Асатрян Г.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1979, т.26, №5, с.373.
- [30] Grigorian A.Sh., Aikazian A.M. // React. Kinet. Catal., 1982, v. 20, №1-2, p.129.
- [31] Григорян А.Ш., Айказян А.М. // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №7, с.531.
- [32] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства элементов и химических соединений. Киев, Наукова думка, 1964.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.136

**ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЗАРЯДНОГО ТОКА И КОМПОНОВКИ ЭЛЕКТРОДНОГО  
БЛОКА НА ВНУТРЕННИЕ КОРОТКИЕ ЗАМЫКАНИЯ В НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ  
АККУМУЛЯТОРАХ С МИКРОПОРИСТЫМ СЕПАРАТОРОМ**

**С. А. МАРТИРОСЯН и Н. А. АВАКЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 26 XII 2004

Предложен новый вариант компоновки аккумуляторного блока без биполярного эффекта. Предлагается также использование микропористого сепаратора взамен гидратцеллюлозного, уменьшающего пассивацию и перераспределение активной массы цинкового электрода. Показана эффективность метода с нестационарным зарядным схемным решением для увеличения срока службы никель-цинковых аккумуляторов.

Рис. 4.

Дендритообразование считается одной из основных причин, выводящих из строя аккумулятор с цинковым анодом. Применение гидратцеллюлозной (ГЦ) пленки до сих пор является практически единственным способом подавления дендритообразования. Однако они увеличивают нежелательное перераспределение активной массы и пассивацию цинкового электрода, а также старение цинкатного электролита. Тем не менее, ГЦ сепараторы открыли путь для практического использования цинкового электрода в никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторах. С другой стороны, микропористые сепараторы (МС), используемые в кислотных аккумуляторах, значительно стабилизируют характеристики цинкового электрода, уменьшая перераспределение активной массы и старение цинкатного электролита. Однако МС не в состоянии противостоять цинковым дендритам при заряде аккумулятора.

В настоящей работе сделана попытка заменить ГЦ сепаратор на МС, для чего предлагаются специальные компоновки электродных блоков и зарядного режима с целью подавления дендритообразования

без биполярного эффекта, характерного для аккумуляторной системы (рис. 1, б).

### Экспериментальная часть

В работе рассматриваются три варианта компоновки электродного блока (рис. 1). Пастированные цинковые электроды готовились на основе поливинилбутираля. Токоотводом для них служила амальгамированная оцинкованная медная сетка. Размеры электродов  $4 \times 8 \text{ см}^2$ . В качестве оксидно-никелевых электродов применены таковые от аккумуляторов типа НКГК-11Д производства Луганского завода щелочных аккумуляторов (Украина). Вспомогательные электроды сделаны из никелевой сетки.

В аккумуляторах использовался микропористый сепаратор типа поровинил с некоторыми модификациями (рис. 1). Стойкость сепаратора между попарно расположенными цинковыми электродами (рис. 1, б) и электродами 1 и 3 (рис. 1, г) в основном определяет срок службы этих аккумуляторов, т.к. при заряде аккумулятора фронт заряда и вместе с тем рост дендритов обращены внутрь к попарно расположенным цинковым электродам. Поскольку короткие замыкания между цинковыми электродами через сепараторы, разделяющие цинковые электроды, недопустимы, то сопротивление этих сепараторов можно выбрать достаточно большим, поскольку при разряде аккумулятора внутреннее сопротивление этих сепараторов не имеет значения. Этого достигают путем введения до трех слоев ГЦ пленки в паре с микропористыми сепараторами.

Электролитом служит 7 М КОН, который после первого заряда заменяется на насыщенный цинкатом 7 М КОН + 3 г/л LiOH. Использовали дистиллированную воду, а также реактивы марки "ч".

Для определения поляризации цинкового электрода с обеих сторон подведен мостик, залитый 7 М КОН (5 и 6 рис. 1), а потенциал регистрируется оксидно-ртутным элементом (ОРЭ) с той же концентрацией электролита, что и основная ячейка.

В данной работе рассматриваются три типа компоновок. Первая компоновка (К1) (рис. 1), обычно используемая в аккумуляторах, здесь служит контрольной. К2 и К3 имеют по четыре вывода, где 1 и 2 – соответственно цинковые и оксидно-никелевые электроды, а 3 и 4 – вспомогательные электроды для отдельной зарядки электродов. К3 – усовершенствованная от К2.

Циклирование аккумуляторов производилось следующим образом. Для зарядки четырехвыводных аккумуляторов необходимо иметь переключающее устройство для поочередной зарядки электродов 1, 3 и 2, 4. Можно зарядить аккумулятор, применяя, например, промыш

ленный источник переменного тока. На рис. 1(г) показана принципиальная схема зарядки аккумулятора переменным током для конфигурации КЗ. Заряд аккумулятора осуществляют следующим образом. При одном полупериоде зарядный ток подают на цинковые электроды 1 с помощью вспомогательного электрода 3. Электроды 2 от внешнего источника тока не заряжаются, т.к. блокированы диодами. При другом полупериоде происходит обратное – блокированы электроды 1, а заряжаются электроды 2 через вспомогательные электроды 4.

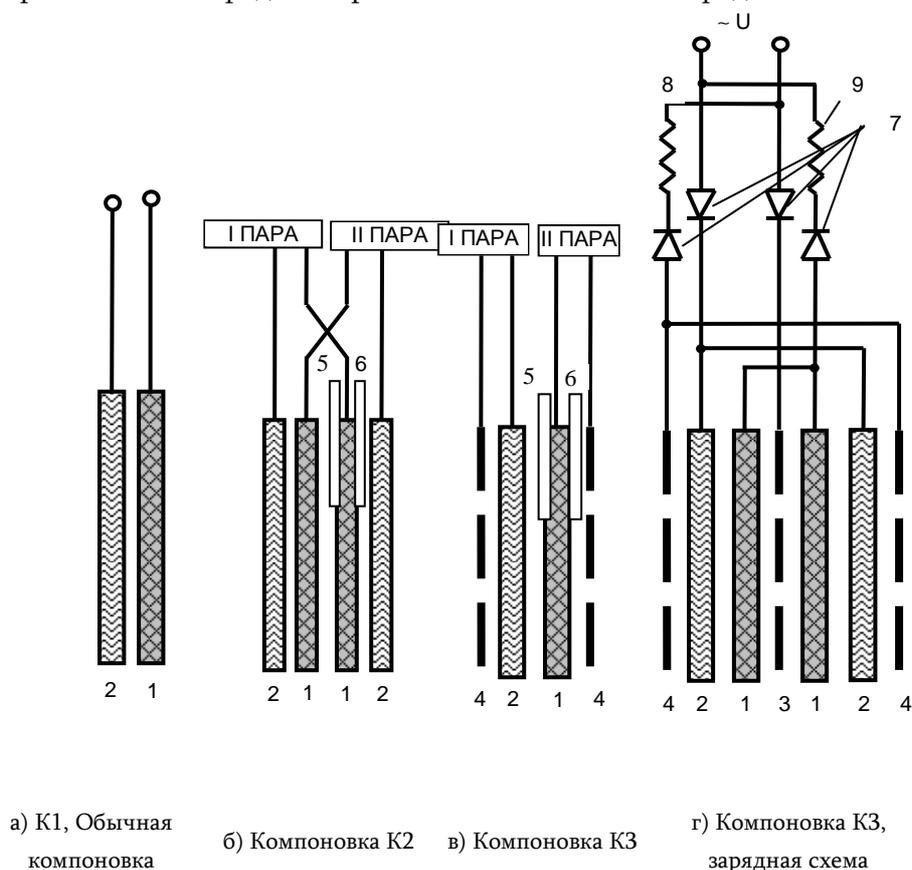


Рис. 1. Различные варианты компоновки аккумуляторных блоков

1 - цинковый электрод; 2 - оксидно-никелевый электрод; 3, 4 - вспомогательные электроды; 5, 6 - капилляры Луггина для электродов сравнения; 7 - блокирующие диоды; 8 - сопротивления

Конструкция электродных систем аккумулятора делает возможным при помощи переключающих устройств зарядить аккумулятор другими видами нестационарного тока. Путем шунтирования диодов сопротивлениями можно получить эффект асимметричного тока. При этом он может протекать только через цинковые электроды, что

является преимуществом в сравнении с обычными схемами (К1) зарядки аккумуляторов нестационарными токами.

Как упомянуто выше, существенным недостатком К2 является то, что при заряде аккумулятора возможно отложение цинка на поверхности, обращенной к оксидно-никелевому электроду, вследствие того, что в "ждущем" режиме (когда цинковый электрод отключен от зарядки) указанная поверхность является катодом биполярного электрода.

Разряд четырехвыводного аккумулятора проводят замыканием цинковых и оксидно-никелевых электродов в отдельности, затем аккумулятор разряжают. Вспомогательные электроды при разряде остаются свободными.

Режим формировочного цикла: заряд –  $(250 \div 300) \text{ мА}$  ( $\sim 4,2 \text{ мА/см}^2$ ),  $15 \div 12 \text{ ч}$ ; разряд –  $600 \text{ мА}$  ( $9,4 \text{ мА/см}^2$ ).

Электроду дается один формировочный цикл. После заряда электролит сменяется на базовый, через  $0,5 \text{ ч}$  производится вакуумная откачка газов, затем снимаются разрядные характеристики. Аккумуляторы циклируются в нескольких режимах, приведенных ниже. При циклировании перерыв между зарядом и разрядом составляет  $40 \text{ мин}$ .

Исследование аккумуляторов форсированными режимами (с разрядными плотностями тока  $100(\text{мА/см}^2)$ ) производится отдельно на стенде, предназначенном для этой цели. В таком случае аккумулятор заряжают  $3,5$ -часовым режимом.

### **Результаты и их обсуждение**

К3 полностью устраняет биполярный эффект. Однако его недостаток заключается в том, что для полной зарядки аккумулятора потребуется примерно вдвое больше электричества.

На рис. 2 показано изменение коэффициента использования активной массы цинкового электрода по мере циклирования аккумулятора. Как видно из кривых, отказ от гидратцеллюлозной пленки увеличивает срок службы аккумуляторов. После снятия аккумулятора с циклирующего аппарата на цинковом электроде с ГЦ пленкой (К1) можно было наблюдать выраженное оплывание активной массы и уменьшение отдачи цинкового электрода, что в основном объясняется этим же явлением. Кроме того, уже после 15 цикла электролит мутнеет, что косвенно свидетельствует о старении цинкатного электролита в аккумуляторах, сепарированных ГЦ пленками. К 70 циклу цинковые дендриты так проросли через ГЦ сепаратор с последующими внутренними короткими замыканиями, что дальнейшее циклирование стало невозможным без замены ГЦ на новый.

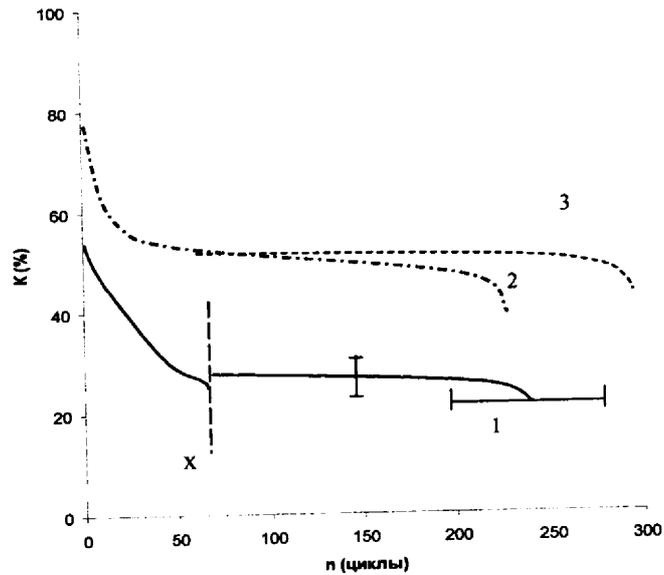


Рис. 2. Срок службы аккумуляторов (средний режим:  $i_{зар} = 7,8 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i_{раз} = 15,6 \text{ mA/cm}^2$ ) 1 - K1; 2 - K2; 3 - K3, X - замена ГЦ пленки

Как видно из рис. 2, срок службы K3 только на 6 ÷ 10 % выше, чем у K2.

Таким образом, аккумуляторы, разряжающиеся средними режимами, целесообразно компоновать по K2, т.к. в этом случае отпадает необходимость в дополнительных электродах и примерно в двукратном зарядном количестве электричества.

На рис. 3 показан срок службы аккумуляторов конфигурацией K2 и K3, циклировавшихся более форсированным зарядным режимом. Здесь уже срок службы K3 примерно на 50% выше, чем у K2, что определенно говорит об эффективности противостояния K3 дендритам. Сравнение результатов рис. 2 и 3 показывает, что в сравнительном увеличении срока службы (от 10 до 50 %) у K3 по отношению к K2 решающее значение имеет отсутствие биполярного эффекта. И действительно, как показали поляризационные исследования (рис 4), проводимые на аккумуляторных макетах при заряде, т.е. в условиях электрокристаллизации цинка, сторона цинкового электрода, обращенная к оксидно-никелевому электроду, для K3 имеет более электроотрицательное значение, чем у K2 при одних и тех же плотностях тока. Это однозначно говорит об отсутствии биполярного эффекта у K3 и большом противостоянии дендритам между противоэлектродами, т.е. между положительными и отрицательными электродами. Интересно отметить, что поляризация цинкового электрода, обращенная к другому цинковому электроду, у обоих типов аккумуляторов имеет примерно одинаковое значение. Полученные результаты говорят о том, что меньший срок службы у K2 объясняется преимущественно коротким

замыканием между попарно расположенными цинковыми электродами, вследствие чего эта система не может далее противостоять дендритам.

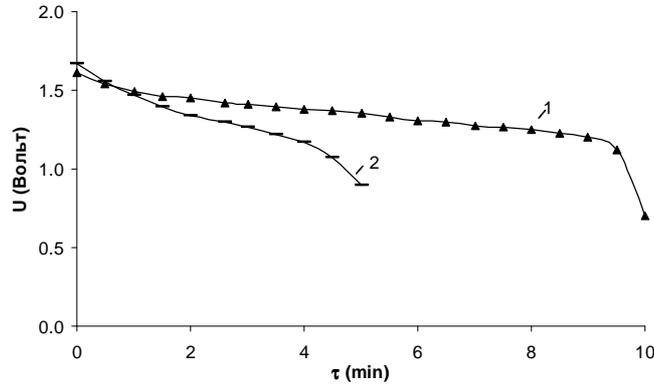


Рис. 3. Разрядные характеристики НЦА при  $i_{раз} = 100 \text{ mA/cm}^2$  1 - К2 и К3, 2 - К1, третий цикл аккумулятора

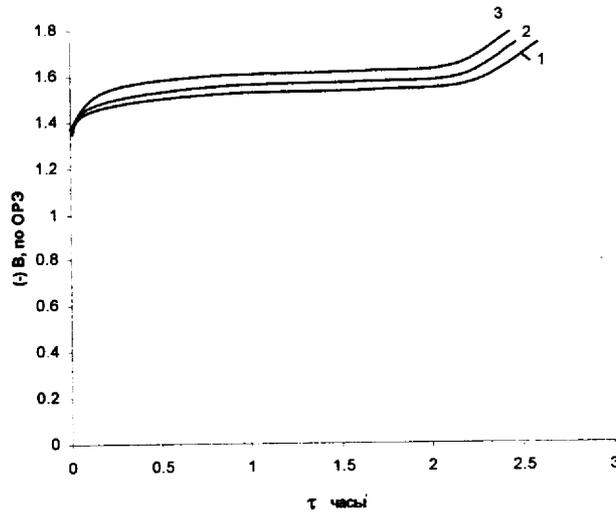


Рис. 4. Поляризационные кривые пористого цинкового электрода в системах К2 (1) и К3 (2) 2 и 3 – сторона цинкового электрода (соответственно для К2 и К3), обращенная к оксидно-никелевому электроду; 1 – то же для другой стороны цинкового электрода.

Эффективность замены ГЦ сепаратора на микропористый наглядно иллюстрируется зарядными кривыми аккумуляторов при форсированных режимах разряда, когда аккумулятор разрядился плотностью тока  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Эффективный разряд аккумуляторов с микропористыми сепараторами объясняется улучшенной диффузией гидроксид-ионов, определяющих скорость разряда аккумулятора. Одинаковые разрядные характеристики у К2 и К3 обусловлены тем, что они снялись только на третьем цикле, где у обоих аккумуляторов (К2 и К3) полностью отсутствуют короткие замыкания.

**ՈՉ ՍՏԱՑԻՈՆԱՐ ԼԻՑՔԱՎՈՐՄԱՆ ՀՈՍԱՆՔԻ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՂԱՑԻՆ  
ՀԱՎԱՔՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ՍԵՊԱՐԱՏՈՐՈՎ ԼԻԿԵԼ-ՑԻՆԿԱՑԻՆ  
ԱԿՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐՔԻՆ  
ԿԱՐՃ ՄԻԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ն. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ**

*Գրականության մեջ նկարագրված ցինկ անոդով ակունույաստորային հավաքույթը և լիցքավորման եղանակը չի բացառում բիպոլյար էֆեկտը, որը նվազեցնում է համակարգի դենդրիտների դիմակայելու հասկությունը: Այս աշխատանքում առաջարկվում է ակունույաստորային նոր տիպի հավաքույթ, որտեղ բացակայում է բիպոլյար էֆեկտը: Հիդրատցեյտույողային սեպարատորի փոխարեն առաջարկվում է օգտագործել միկրոծակոտկենային, որը նվազեցնում է ցինկի էլեկտրոդի պասիվացումը և ակտիվ զանգվածի վերաբաշխումը: Ցույց է տրված առաջարկվող համակարգի արդյունավետությունը դիմակայելու դենդրիտներին:*

**NON-STATIONARY CHARGING AND NEW CONFIGURATION  
TO OVERCOME THE SHORT-CIRCUITING IN NICKEL-ZINC ACCUMULATORS WITH MICROPOROUS  
SEPARATORS**

**S. H. MARTIROSYAN and N. A. AVAGYAN**

A known method with zinc anode and special configuration was developed to fight dendritic propagation. Nevertheless, this system inherently is less effective because of the presence of bipolar effect which diminishes system's ability to reduce zinc dendrites' propagation. In this work a new approach is proposed where no bipolar effect is present. For this end, auxiliary electrodes are used for separate charging of zinc and nickel-oxide electrodes. Also, in this work, instead of rayon-type separator – conventionally used with zinc electrodes – microporous separator is proposed to decrease passivation and redistribution of active mass of zinc electrode. Three types of electrode configurations are juxtaposed: conventional (K1); so-called four-electrode system with a bipolar effect (K2) and the new one (K3) where the bipolar effect is eliminated totally. Both the polarization curves and the cycle-life tests testified the effectiveness of the K3 system. Particularly, K3 configuration accumulator averagely cycled over 250 cycles at quite high active mass efficiency rate (some 60%) while the K2 – 150 cycles. Charging current density was at  $7.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  while the accumulators discharged at  $15,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The accumulator having conventional set-up (configuration K1) cycled less than 100 cycles at active mass efficiency rate below 25%. As it was shown, non-stationary charging current with appropriate cell set-up increases service life of zinc-nickel accumulators by 50%.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.07:553.676:546.284.46.54-114

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО БЕСЩЕЛОЧНОГО ФТОРСИЛИКАТА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Л. А. ХАЧАТРЯН и Н. Б. ЕРИЦЯН

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

Поступило 15 IX 2004

Изложены результаты экспериментальных исследований по совершенствованию метода и оптимизации физико-химических параметров процесса твердофазного синтеза волокнистого бесщелочного фторсиликата (фторамфибола) Mg-фторкупферита из синтетического силикатного сырья – дигидрата силиката магния ( $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ ). Для этого исследована реакционная смесь  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - MgF_2 - NaCl$  в концентрационной области составов, отвечающих Mg-фторкупфериту –  $Mg_7 Si_8 O_{22} F_2$  при 60–1000°C.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 19.

Волокнистые фторсиликаты ленточно-цепочечной структуры, в частности, асбестоподобные фторамфиболы, не содержащие в своем составе щелочных элементов, благодаря наличию ценных физико-технических и химических свойств представляют интерес для ряда отраслей современной техники и промышленности (авиационная, электротехническая, ракетно-, судно-, машиностроение, радиотехника, электроника и др.) [1-4]. Альтернативным видом сырья для получения этих фторсиликатов могут служить синтетические силикаты, например, синтетический дигидрат силиката магния (ДГСМ)–  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

С целью получения волокнистых бесщелочных фторсиликатов, в частности, фторамфибола – Mg-фторкупферита ( $Mg_7 Si_8 O_{22} F_2$ ), из ДГСМ в качестве модельной была выбрана система ДГСМ–  $MgF_2 - NaCl$ .

Mg-фторкупферит получают с помощью твердофазных реакций при 1000-1100°C с выдержкой в течение 48 ч при использовании исходных смесей из чистых реактивов (MgO, MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и NaCl), отвечающих по составу стехиометрической формуле фторамфибола Mg<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>F<sub>2</sub> с некоторым избытком фтора [5].

В настоящем сообщении рассмотрены результаты исследований по совершенствованию метода и установлению оптимальных условий получения Mg-фторкупферита с помощью твердофазных реакций в вышеуказанной системе. Эта работа является частью исследований по твердофазному синтезу волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали ДГСМ и реактивы MgF<sub>2</sub> и NaCl квалификации “х.ч.” ДГСМ был получен нами. Оксидный состав, рассчитанный на основании его химического анализа (масс.%): 44,03 SiO<sub>2</sub>, 27,78 MgO, 0,8 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,80 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 12,41 H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (Σ 99,82), близок к стехиометрическому (MgO-SiO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O). Результаты анализов кристаллооптического, термического (дериватограф “ОД-103” (рис. 1, кр. 1), рентгенографического при комнатной и высокой температурах (дифрактометр “ДРОН-2” с высокотемпературной приставкой, Сук(-излучение, Ni-фильтр; рис. 2) показали: а) присутствие в составе ДГСМ гигроскопической (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) и структурной (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) воды; б) рентгеноаморфный характер ДГСМ(РАМФСМ) в интервале 20-800°C (рис. 2); в) преобразование ДГСМ в энстатит в интервале 790-850°C с максимумом T<sub>s</sub> ~ 820°C (рис. 1, кр. 1, рис. 2; T=900°C). Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в работе [7].

Фазовые составы продуктов обработки (синтезируемых образцов) и полученный волокнистый бесщелочной фторсиликат – Mg-фторкупферит, исследованы методами кристаллооптического, рентгенографического, термического и химического анализов.

Состав реакционной смеси рассчитывали исходя из формулы магниевого фторкупферита с некоторым избытком фтора. Была изучена реакционная смесь состава ДГСМ-MgF<sub>2</sub>-NaCl. NaCl в состав смеси вводили в качестве плавня (8-15 масс.%).

Синтез фторсиликата осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления. Методика и аппаратура, применяемые для обработки ДГСМ с целью получения волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях, описаны в работе [8].

## Результаты и их обсуждение

Синтез волокнистого бесщелочного фторсиликата осуществляли путем нагревания исходной смеси в интервале 700-1000°C в течение 1-36 ч.

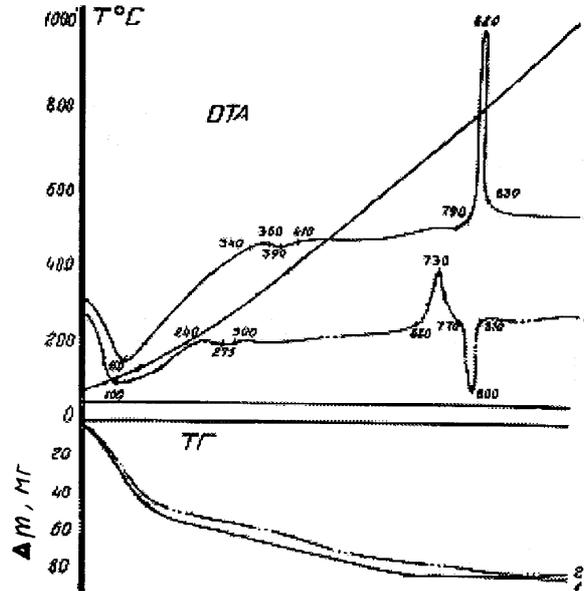


Рис. 1. Дериwатограмма дигидрата силиката магния (ДГСМ)(1) и смеси ДГСМ-MgF<sub>2</sub>-NaCl (2). Скорость нагревания 10 град/мин<sup>1</sup>.

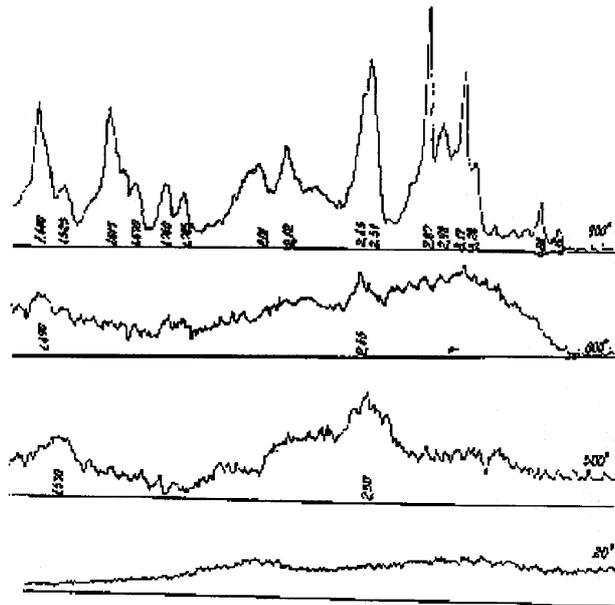


Рис. 2. Термодифрактограммы ДГСМ. По оси абсцисс – d / н. Температура (°C), время (мин): 1 – 20; 2 – 500, 30; 3– 800, 15; 4 – 900, 15. При 900°C: линии энстатита, d/n 4,40, 3,17, 2,87, 2,51, 2,45, 2,12, 1,785, 1,670, 1,615, 1,525, 1,480 [6]; слабые линии форстерита, d/n 4,08, 2,98, 2,01, 1,74 Е [6].

Получение асбестоподобного ленточно-цепочечного фторсиликата–фторамфибола в исследуемой смеси существенным образом зависит, по-видимому, от количества, химической природы, кристаллохимических характеристик исходных компонентов и, следовательно, физико-химических особенностей их поведения при нагревании. Для выявления влияния природы прекурсоров на процесс синтеза фторсиликата и уточнения температурных границ появления новых соединений реакционная смесь ДГСМ- $MgF_2$ - $NaCl$  исследовалась методом термического анализа (рис. 1, кр. 2).

Из дериватограммы следует, что взаимодействие в реакционной смеси начинается при  $\sim 650^\circ C$ . Это, вероятно, связано с активирующим действием газовой фазы, образовавшейся в результате: а) дегидратации ДГСМ [7]; б) гидролизом фторида магния [9-11]; в) присутствием  $NaCl$  [7,8]. На кривой ДТА исследуемой смеси в интервале  $\sim 770-810^\circ C$  ( $T_s \sim 800^\circ C$ ) наблюдается хорошо выраженный эндотермический пик ( $T_{эндо} \sim 800^\circ C$ , рис. 1, кр. 2), связанный, вероятно, с появлением жидкой фазы (расплава оксидно-солевого состава) в результате плавления эвтектических составов фторидов, хлоридов ( $MgF_2, NaCl$ ) и промежуточных соединений [12, 13].

На кривой ТГ исследуемой смеси наблюдается заметная потеря массы в интервале  $800-1000^\circ C$ , равная  $\sim 0,85$  масс.%. По-видимому, это уменьшение массы смеси обусловлено как реакциями, при которых происходит выделение газообразных продуктов, так и испарением фторидов и хлоридов из локальных участков расплава [14, 15]. Результаты ДТА показывают, что в интервале  $300-1000^\circ C$  в изученной смеси при твердофазном взаимодействии компонентов принимает участие как газовая фаза, так и расплав. Доля участия этих фаз зависит от температуры и продолжительности процесса нагревания. Протекающие в этой смеси реакции, следовательно, можно отнести к твердофазным [1,16, 17].

Для лучшего понимания процессов, протекающих при нагревании смеси ДГСМ- $MgF_2$ - $NaCl$ , а также уточнения химической природы и температурных интервалов появления новообразований в указанной смеси проведено изучение фазовых составов синтезируемых образцов, полученных после обработки этой смеси при различных температурно-временных параметрах и отклонении составов смеси от стехиометрии фторамфибола.

Исследования влияния температуры на процесс обработки смеси проводили в интервале  $700-950^\circ C$  при экспозиции 12 ч. Данные кристаллооптического и рентгенофазового анализов синтезируемых образцов показывают, что при  $750 \pm 10^\circ C$  в этой смеси появляется фторамфибол. Последний кристаллизуется в виде тонких волокон и игл длиной около 0,1 мм, разволокненных агрегатов с показателем

преломления  $n_m=1,587\pm 0,003$ . С повышением температуры обработки этой смеси до  $800^\circ\text{C}$  в полученных образцах присутствуют около 50% волокна и иглы фторамфибола длиной до 0,4 мм и с  $n_m=1,590\pm 0,003$  и промежуточные реакционные агрегаты (пр.реак.аг.); норбергит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\cdot\text{MgF}_2$ ) с  $n_m=1,546\pm 0,003$ ; галит, фториды. Наиболее активно процесс обработки протекает в интервале  $850-900^\circ\text{C}$ . Повышение температуры  $\geq 950^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению количества волокнистого фторсиликата в синтезируемых образцах. Образование волокнистого фторсиликата на поверхности основной массы продукта обработки наблюдается при  $\sim 800^\circ\text{C}$ .

Существенное влияние на процесс обработки смеси оказывает и продолжительность опытов. Исследование продолжительности обработки этой смеси проводили при  $900\pm 10^\circ\text{C}$ . Продолжительность опытов составляла 1, 2, 6, 12, 24, 36 ч. Данные кристаллооптического и рентгенофазового методов анализа показывают следующее. В продуктах обработки, полученных после выдержки 1 ч, наблюдается образование  $\sim 25\%$  тонких волокон и игл, радиально-лучистых и разволокненных агрегатов с  $n_m=1,587$ , что свидетельствует об образовании фторамфибола в этих условиях, причем присутствие пр. реак. аг., разволокненных агрегатов в синтезируемых образцах свидетельствует о псевдоморфных превращениях исходных частиц и продуктов термической обработки ДГСМ (РАМФ СМ, энстатита, форстерита), фторнорбергита и др. во фторсиликат (фторамфибол). Наиболее полно процесс обработки с выходом волокнистого фторсиликата  $\sim 90-92\%$  протекает при экспозиции 12-15 ч, длина волокон и игл в основной массе продукта обработки доходит в среднем 0,4-0,8 мм,  $n=1,601\pm 0,003$ . Следует отметить, что на поверхности основной массы продукта появление волокон фторсиликата наблюдается уже при выдержке 2 ч. Увеличение экспозиции до 36 ч приводит к значительному изменению фазового состава полученных продуктов (в том числе и к уменьшению процента выхода фторсиликата), влияет на морфологию и размеры частиц фторсиликата.

В исследуемой смеси с повышением температуры от  $750$  до  $950^\circ\text{C}$  и увеличением продолжительности процесса обработки от 1 до 36 ч (при  $900^\circ\text{C}$ ) наблюдаются следующие изменения: удлинение и утолщение волокон фторамфибола, в результате чего появляются иглы, и увеличение показателей преломления волокон и игл от  $n_m=1,587$  до  $n_m=1,597$ . Эти изменения свидетельствуют о том, что структура фторамфибола формируется в результате последовательной трансформации структуры исходных и промежуточных соединений, и с повышением температуры протекают процессы совершенствования кристаллической решетки этого фторсиликата, которые заканчиваются при  $\sim 850-900^\circ\text{C}$ .

Наблюдения за процессом преобразования ДГСМ в волокнистый бесщелочной фторсиликат в пирогенных условиях показали, что отклонение состава реакционной смеси от стехиометрии привело к изменению морфологии и размеров частиц фторамфибола. При этом в продуктах синтеза количество фторамфибола снизилось. Увеличение количества фтора (вводимого с помощью фторида магния-MgF<sub>2</sub>) в состав исследуемой смеси за счет уменьшения количества ДГСМ привело к снижению процента выхода фторосиликата (т.е. к увеличению количества примесей в виде стекла со средним показателем преломления  $n_m=1,502-1,514$ , фторидов с  $n_m < 1,39$ , фторгекторита ( $n_m=1,501$ ) и др.), укорачиванию и утолщению волокон фторамфибола в синтезируемых образцах. При недостатке фтора и соответственно при увеличении количества ДГСМ в смеси в продуктах синтеза увеличивается количество примесей в виде пр. реак. аг., минерала из группы гумита – фторнорбергита ( $n_m=1,546$ ) и др. Изменение количества галита в составе смеси (NaCl 8-15 масс.%) привело к уменьшению выхода фторосиликата (<90-92%) и увеличению количества примесей (стекла, пр.реак.аг. и др.), а также к изменению морфологии и размеров частиц фторамфибола в синтезируемых образцах. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторосиликата (~90-92%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционной смеси, состав которой близок к стехиометрии Mg-фторкупферита с небольшим избытком фтора (~0,5-0,8 масс.%) и при содержании галита ~10-12 масс.%.

Таким образом, в определенных физико-химических условиях в исследуемой реакционной смеси ДГСМ превращается в бесщелочной фторсиликат. По химическому составу, структуре и свойствам (табл.1,2) синтезированный фторсиликат относится к Mg-фторкупфериту [5].

Кристаллохимическая формула синтезированного фторосиликата следующая:  $Na_{0,4}Mg_{6,91}Si_8O_{22}F_2$ .

Таблица 1

**Данные дифрактограммы синтезированного бесщелочного фторосиликата**

d/n, E	I	d/n, E	I
8,268	4	2,953	4
4,821	1	2,698	6
4,484	4	2,574	3
4,046	5	2,494	5
3,824	3	2,272	3
3,562	1	2,227	2
3,401	4	2,163	4
3,243	7	2,071	1
3,078	10	1,995	6

Примечание: d – межплоскостные расстояния, n – порядок отражения, I – относительные интенсивности пиков.

**Параметры элементарной ячейки, кристаллооптические характеристики и свойства синтезированного волокнистого бесщелочного фторсилката**

a, Е	b, Е	c, Е	$\beta$	$N_g$	$N_p$	$N_g-N_p$	c $N_g$ , град.	T разл., °C
9,508	17,95	5,28	102°12'	1,601± 0,003	1,587± 0,003	0,014	8	1080-1140

Результаты исследований позволяют предположить, что в реакционной смеси волокнистый фторсилкат появляется при  $\sim 750^\circ\text{C}$ . Об этом свидетельствует экзотермический пик в интервале  $680-770^\circ\text{C}$  ( $T_s \sim 750^\circ\text{C}$ ) на кривой ДТА (рис. 1, кр. 2). Однако не исключено, что этот экзотермический эффект обусловлен образованием и ряда других промежуточных соединений (фторнобергита, метасиликата магния-энстатита, комплексного фторида-хлорида натрия –  $\text{Na}_2\text{SiF}_4\text{Cl}_2$  и др.) [8,18]. Образование волокнистого бесщелочного фторсилката в интервале  $\sim 750-950^\circ\text{C}$  происходит, по-видимому, в результате взаимодействия продуктов термической обработки ДГСМ (РАМФ СМ, энстатита и др.) с фторидами ( $\text{MgF}_2$  и др.) и промежуточными соединениями (фторнобергитом,  $\text{SiO}_2$  и др.), образовавшимися в ходе нагревания этой смеси. Из возникающих промежуточных соединений фторнобергит содержит отдельные элементы структуры фторамфибола (кислородные октаэдры магния в структуре фторнобергита по своим размерам и симметрии подобны координационным полиэдрам  $M_{1-3}$  во фторкупферите), а энстатит имеет родственную с фторамфиболом структуру (цепочечная) [19]. Все эти факторы, вероятно, способствуют образованию фторамфибола при сравнительно невысоких температурно-временных параметрах ( $\sim 750-950^\circ\text{C}$ ) синтеза. Высокую реакционную активность этой смеси, в частности, можно объяснить высокой дисперсностью, однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Проведенные исследования показали, что образование волокнистого бесщелочного фторсилката в исследуемой смеси при твердофазном синтезе – сложный процесс, протекающий в относительно широком интервале температур и во всем объеме смеси.

Таким образом, установлены оптимальные условия процесса синтеза волокнистого бесщелочного фторсилката (фторамфибола) – Mg-фторкупферита  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ) с помощью твердофазных реакций при  $700-1000^\circ\text{C}$ . Показана высокая реакционная активность исходной смеси на основе ДГСМ, в результате которой синтез этого фторсилката протекает при более низких температурах (ниже на  $\sim 150-200^\circ\text{C}$ ), а продолжительность

процесса сокращается в несколько раз. Выявлены также некоторые особенности физико-химических процессов, протекающих в реакционной смеси при ее термообработке.

## ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՈՉ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏԻ ՊԻՆԴ ՖԱՉԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱՐԶԵՍԱԿԱՆ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Շարադրված են պինդ ֆազային սինթեզով սինթետիկ սիլիկատային հումքից՝ մագնիումի սիլիկատի երկհիդրատից  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  (ՄՄԵՀ), թելքավոր ոչ հիմնային ֆտորսիլիկատի (ֆտորամֆիբոլի)՝ Mg-ֆտորկուպֆերիտի, առաջացման պայմանների փորձնական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Մագնիում ֆտորկուպֆերիտի բաղադրությանը ( $Mg_7Si_8O_{22}F_2$ ) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, 60-1000°C ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել է  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - MgF_2 - NaCl$  ռեակցիոն խառնուրդը: Մագնիումի սիլիկատի երկհիդրատը, նշված խառնուրդից փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված թելքավոր ֆտորսիլիկատը ուսումնասիրվել են քիմիական, բյուրեղօպտիկական, թերմոգրաֆիկ, ռենտգենֆազային (սենյակային և բարձր ջերմաստիճաններում) անալիզի մեթոդներով: Հաստատվել են Mg-ֆտորկուպֆերիտի ստացման պրոցեսի օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրված ՄՄԵՀ պարունակող ելանյութերի խառնուրդի համեմատաբար բարձր ռեակցիոն ակտիվությունը, որի հետևանքով ֆտորսիլիկատի ստացման պրոցեսը ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում (~150-200 °C), իսկ դրա տևողությունը կրճատվում է մի քանի անգամ: Բացահայտված են ջերմամշակման ընթացքում ՄՄԵՀ պարունակող ռեակցիոն խառնուրդում ընթացող ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների որոշ առանձնահատկությունները:

## THE SOLID-PHASE SYNTHESIS OF FIBROUS ALKALI-FREE FLUOROSILICATE FROM SYNTHETIC SILICATE RAW MATERIAL

L. A. KHACHATRYAN and N. B. YERITSYAN

This paper reports on the results of experimental investigations aimed at improving the methods and optimizing the physicochemical parameters of the processes of preparing fibrous alkali-free fluorosilicate (fluoroamphibole) Mg-fluorocupfferite from synthetic silicate raw material that is dihydrate of magnesium silicate (DHMS)  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  under pyrogenic conditions in the solid-phase synthesis. The  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - MgF_2 - NaCl$  mixture with the compositions closed to the stoichiometry of Mg-fluorocupfferite ( $Mg_7Si_8O_{22}F_2$ ) are studied in the temperature range 60-1000°C. DHMS, phase composition of synthesis products and obtained fibrous alkali-free fluorosilicate were studied by crystallooptical, X-ray diffraction, thermal and chemical analyses. The optimal conditions of the fibrous alkali-free fluorosilicate getting have been established. It was shown that the mixture based on the DHSM possesses a high reactivity. Owing to it high reactivity the fibrous fluorsilicate can be synthesized at lower temperature (i.e., at temperatures ~150-200°C) and the course of synthesis shortens severalfold. The specific features of DHSM influence on the physicochemical processes proceeding in the reaction mixture in the heat treatment were revealed.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г. Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука, ЛО, 1975, 250 с.
- [2] Hawkins J. W.// Sampe J., 1971. Des./Jan., p.17
- [3] Шилова О.А., Ефимова Л.Н., Беседникова И.Н., Хамковский С.В. Тезисы докл. VIII Всероссийского совещания. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". С.-Петербург, 2002, с.216.
- [4] Lu kunrong//Feijinshu Kuang-Nen-Metal. Mines., 1992, №4, p.47.
- [5] Хаджи И.П., Дриц В.Г., Яроцкий В.Г., Дмитрик А.А. Новые данные о минералах СССР. М., 1979, вып. 28, с.158.
- [6] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957, 868с.
- [7] Хачатрян Л.А., Караханян С.С. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 18.
- [8] Хачатрян Л.А. Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении. Автореф. канд. дисс. Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [9] Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фиалко М.Б. Термодинамический анализ взаимодействия в системах с участием фторида магния. Томский гос. университет, Томск, 1998,11 с. Рукопись деп.в ВИНТИ. Деп. 718-1398.
- [10] Eitel W., Hatch A.R., Denny M. Y. // J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v.36, N10, p.341.
- [11] Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
- [12] Кувакин М.А. // Журнал неорганической химии, 1971, т. 16, №12, с. 3290.
- [13] Pelten A.D., Gabrid A., Sangster J. // J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1985, pt1, v.81, №5, p. 1167.
- [14] Спицын В.А., Шостак В.И., Мееров М.А. // ЖОХ,1952, т. 22, №4, с. 758.
- [15] Сычев М.М. Поведение  $MgF_2$  при нагревании. Исследование в области технологии силикатов. Л., Изд. ЛТИ, 1955, с. 29.
- [16] Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Изд-во лит. по строительству, 1971, 488 с.
- [17] Третьяков Ю.Д. Твердофазовые реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [18] Истомин С.П. // Журнал прикладной химии, 1980, т. 53, №6, с. 1201.
- [19] Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967, 390 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.288+547.77+547.867

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В РЯДУ  
β- ИЛИ γ-ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

М. С. САРГСЯН и С. Г. КОНЬКОВА

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 VI 2004

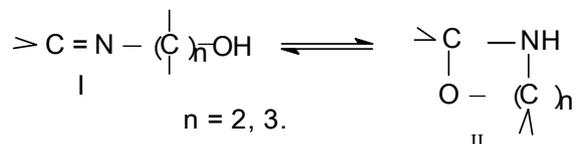
Рассмотрены некоторые вопросы кольчато-цепной таутомерии в ряду β- или γ-гидроксилсодержащих иминов. Обсуждены данные о влиянии полярных эффектов заместителей и природы растворителей на константу таутомерного равновесия, реакционность таутомеров по отношению к различным электрофилам в присутствии катализаторов, а также механизм и движущую силу таутомерного превращения.

Библ. ссылок 68.

В настоящем обзоре сделана попытка обсудить литературные данные, касающиеся кольчато-цепной таутомерии β- или γ- гидроксилсодержащих иминов – гидроксииминов, и восполнить пробел, существующий в литературе [1].

Факторы, определяющие константу таутомерного равновесия

Первое сообщение о существовании кольчато-цепной таутомерии в ряду гидроксииминов было сделано Копом с сотр. в 1942 г. [2] на основании молекулярной рефракции продуктов конденсации ряда альдегидов и кетонов с этаноламином. Чуть позже аналогичное предположение было сделано и Бергманом с сотр. [3].



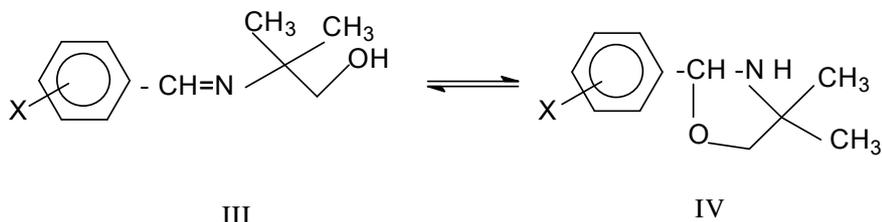
Существование таутомерного равновесия в указанных системах однозначно было доказано МакДонахом и Смитом [4] на основании данных ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В дальнейшем эти данные были подтверждены методами УФ [5], ЯМР  $^{13}\text{C}$ , а также ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии высокого разрешения [6].

Циклизация гидроксиминов I в оксазациклоалканы II и раскрытие цикла, по данным ряда авторов [7,8], имеют низкую энергию активации. Часть работ в этой области была посвящена выяснению влияния различных факторов, в частности, электронных эффектов заместителей на константу равновесия.

Для стабилизации той или иной формы таутомеров, как правило, важное значение имеют величины энергий соответствующих связей и сопряжение. Однако при дальнейшем обсуждении литературных данных станет ясно, что только этими двумя факторами невозможно объяснить имеющийся материал.

Две таутомерные формы отличаются некоторыми связями: вместо связей C=N и O-H в иминах в оксазациклоалканах имеются связи C-O, N-H и C-N. Суммарная энергия первых двух связей приблизительно составляет 253, а трех других связей – 247 ккал/моль [9]. Таким образом, иминная форма примерно на 6 ккал/моль устойчивее циклической формы. Исходя из этих данных и эффекта сопряжения можно было ожидать, что имины, полученные при взаимодействии ароматических и гетероциклических альдегидов с этанол- и пропаноламинами, будут находиться в основном в линейной таутомерной форме, что и наблюдается на самом деле [10, 12]. В противоположность этому в случае алифатических альдегидов или кетонов равновесие полностью или частично сдвинуто в сторону циклического таутомера [2,13- 16], что, с точки зрения энергий связей, непонятно.

С целью выяснения влияния электронных эффектов на соотношение таутомеров Астудило с сотр. [6] исследовали продукты III, полученные конденсацией *m*- или *l*-замещенных бензальдегидов с 2-метил-2-аминопропанолом-1.

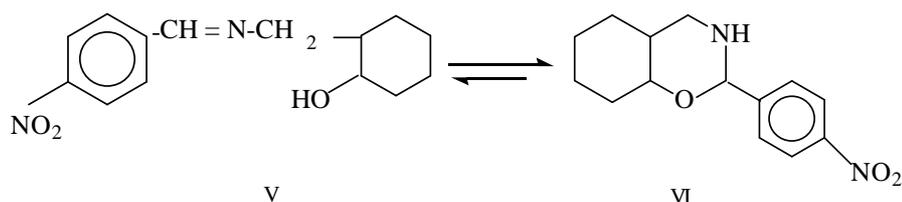


X = а) *p*-NMe<sub>2</sub>; б) *p*-OMe; в) *p*-Me; г) *m*-Me; д) H; е) *p*-F; ж) *p*-Cl; з) *m*-F; и) *m*-Cl ; к) *m*-Br; л) *m*-NO<sub>2</sub> ; м) *p*-NO<sub>2</sub>

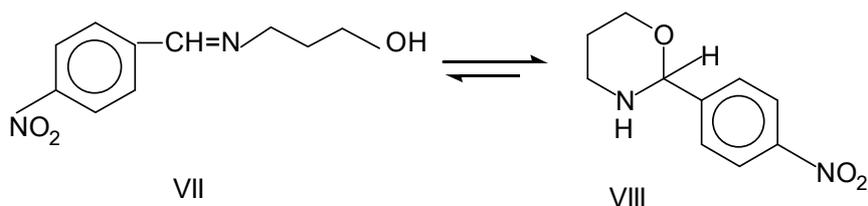
Согласно данным ЯМР спектроскопии высокого разрешения, имины III существуют в иминной форме независимо от агрегатного состояния. Имины же, полученные из ацетофенона или бензофенона и того же аминспирта в жидком или кристаллическом состоянии, находятся в циклической форме, которая сохраняется и в растворах.

По данным ряда авторов [7,8, 18-21], электронодонорные заместители со стороны углерода C=N связи в гидроксилсодержащих аральд- и гетероаральдимидах стабилизируют линейную, а электроноакцепторные – циклическую форму.

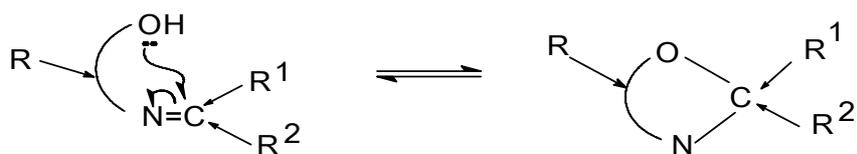
Согласно литературным данным [6, 11, 21, 22], электронодонорные заместители со стороны азота стабилизируют в основном линейный таутомер, хотя известен случай стабилизации циклического таутомера, например, имин V полностью находится в циклической форме VI [23], и энергия активации равна  $86,0 \pm 14,7$  кДж/моль (почти изомеры).



В то же время N-(*p*-нитробензилиден)аминопропанол (VII) находится в иминной форме VII [13].

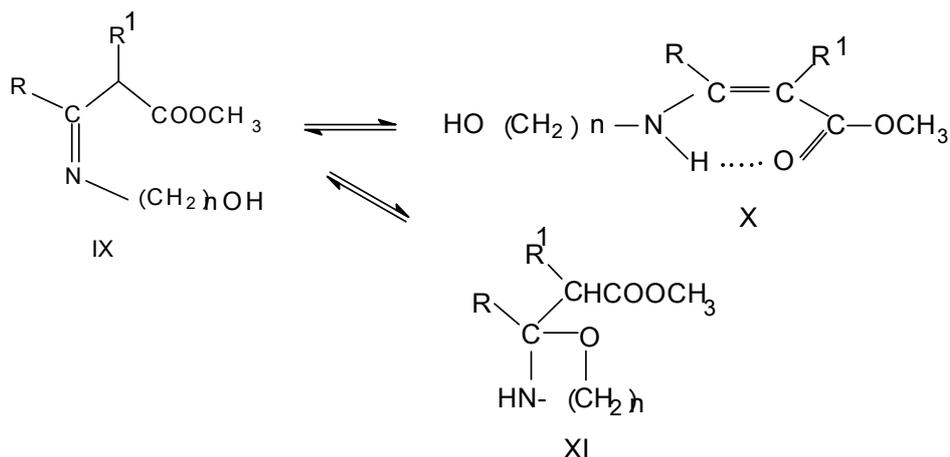


В ряде случаев наблюдается корреляция между константой таутомерного равновесия и константой заместителя [24-27]. Некоторые авторы [28-31] считают, что образование циклического таутомера происходит путем нуклеофильного присоединения гидроксильной функции к иминной группе. Исходя из этого предположения логично считать, что заместители, увеличивающие электрофильность C=N двойной связи и (или) нуклеофильность гидроксильной группы, будут способствовать циклизации.



Если сказанное верно, то, во-первых, непонятно, почему для замещенных N-бензилиденэтанол- и N-бензилиденпропаноламинов эта закономерность не наблюдается [32]. Более того, в случае иминов указанного строения, полученных из ацетофенона, где метильная группа уменьшает электрофильность C=N группы, константа равновесия равна примерно единице [13]. Во-вторых, для стабилизации таутомерных форм определенное значение имеют и межмолекулярные взаимодействия, в частности, водородные связи.

С точки зрения стабилизации той или иной таутомерной формы сопряжением или водородной связью интересные данные получены Якимовичем с сотр. [33], согласно которым, имины IX, полученные на основе эфиров  $\beta$ -кето кислот, образуют таутомерные формы X, XI, из которых наиболее стабильной является енаминная форма X, где существуют и сопряжение, и водородная связь.



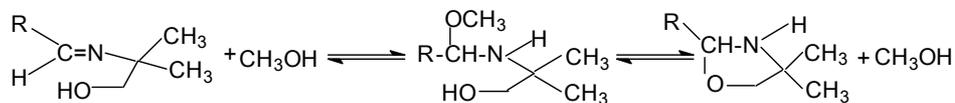
Пространственные факторы и напряжение в циклах могут только дестабилизировать отдельные формы.

Определенное влияние на константу равновесия оказывает и характер растворителя. Однако это зависит от природы заместителей в гидроксимидах. Например, для имида, полученного из бензальдегида и 2-метил-2-аминопропанола, Астудило с сотр. [6] показали, что в случае неполярных растворителей преобладает циклическая форма, а полярных – линейная. Эти данные можно объяснить образованием водородных связей, однако для иминов аналогичного строения, полученных из ацетофенона или бензофенона, сходная картина не наблюдается [6].

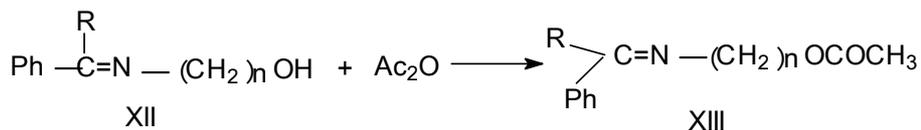
Следовательно, константа таутомерного равновесия, как и следовало ожидать, зависит от термодинамического фактора, а последний, в свою очередь, является функцией от внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

## Механизм таутомерного превращения

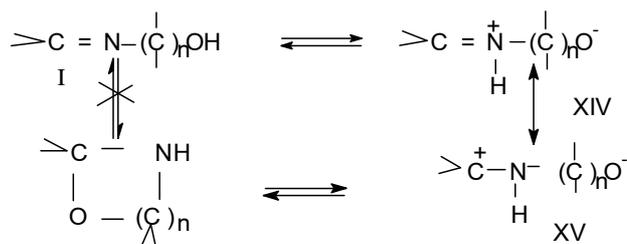
В некоторых работах [34-37] образование циклического таутомера объяснено присоединением протонных растворителей (например,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) к азометиновой группе и последующей внутримолекулярной циклизацией.



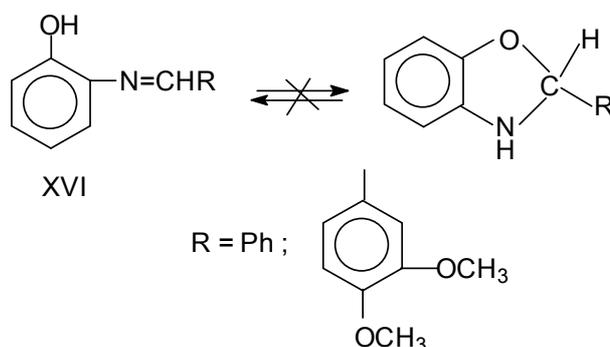
Эта схема несостоятельна для апротонных растворителей. Как уже говорилось, по мнению ряда авторов [1,6], таутомерное превращение обусловлено прямым нуклеофильным присоединением гидроксильной группы к  $\text{C}=\text{N}$  двойной связи. Такой ход циклизации кажется невероятным, поскольку, во-первых, спирты так легко не присоединяются к азометинам и, во-вторых, это противоречит правилу Болдуина [38], согласно которому, 5-эндотригональная циклизация у  $\beta$ -гидроксилсодержащих иминов ( $n=2$ ) затруднена. Все это говорит о том, что, видимо, внутримолекулярная циклизация с непосредственным участием гидроксильной группы не происходит. Об этом свидетельствует и тот факт, что взаимодействие некоторых гидроксиминов XII с уксусным ангидридом протекает при комнатной температуре с образованием соответствующих сложных эфиров XIII [13].



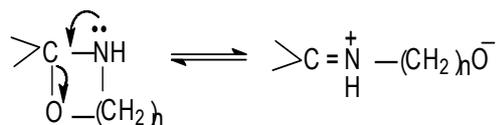
Эти данные позволяют предположить, что до процесса таутомеризации, по-видимому, образуется более сильный нуклеофильный центр, чем гидроксильная группа. Таким нуклеофилом может быть анионный центр внутримолекулярной соли XIV, и ее образованием можно объяснить низкую величину энергии активации циклизации.



Из приведенной схемы видно, что предшественником циклического таутомера является цвиттер-ион XV, в котором угол CNC, по сравнению с углом CNC в имине I, намного меньше, что позволяет концевым атомам связующего звена достигнуть подходящей для циклизации геометрии. Из сказанного становится понятным, почему в  $\beta$ -иминоспиртах 5-эндотригональная циклизация, вопреки правилу Болдуина, не затруднена. Следует отметить, что при создании дополнительных геометрических затруднений в связующем звене (между атомами азота и кислорода) в указанных имидах (например, XVI), по данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и ацилирования, процесс внутримолекулярной циклизации не происходит (соблюдение правила Болдуина) [12,39].



Движущей силой обратного процесса – раскрытия циклического таутомера, видимо, является скрытый  $\alpha$ -эффект, [40] т.е. сильное повышение реакционной способности С-О связи за счет неподеленной пары электронов атома азота.



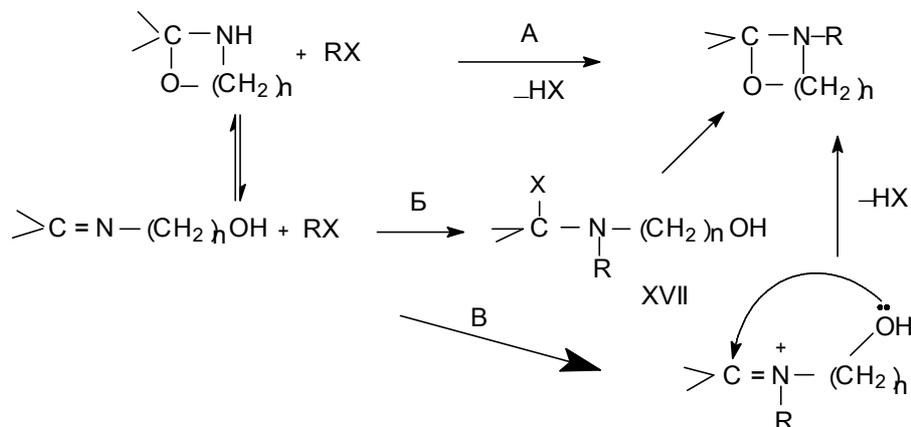
### Реакционная способность таутомеров

Гидроксиимин I содержит в себе две функциональные группы: иминную и гидроксильную, а его таутомер II – одну, аминную.

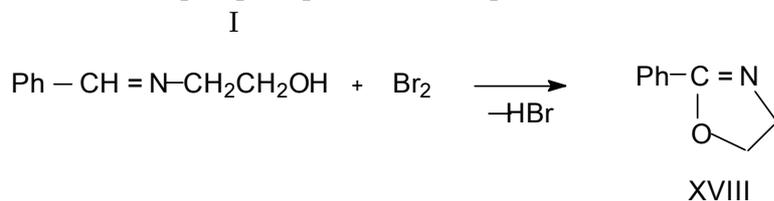
В данном обзоре рассматриваются в основном реакции замещения с участием OH или NH групп.

Если для образования продукта O-замещения однозначно можно сказать, что реагирует непосредственно гидроксильная группа или ее соответствующий анион, то для образования продукта N-замещения утверждать, что участвует именно аминная функция, трудно. Дело в том, что те реагенты (хлорангидриды кислот, ангидриды карбоновых кислот, кетен и т.д.), которые образуют продукты N-замещения (путь

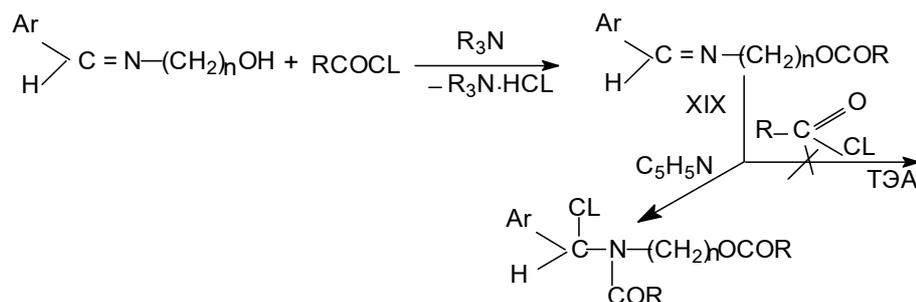
А), могут реагировать с C=N двойной связью [41] с образованием промежуточного аддукта XVII с последующей циклизацией (путь Б) или по синхронному механизму с участием гидроксильной группы (путь В).



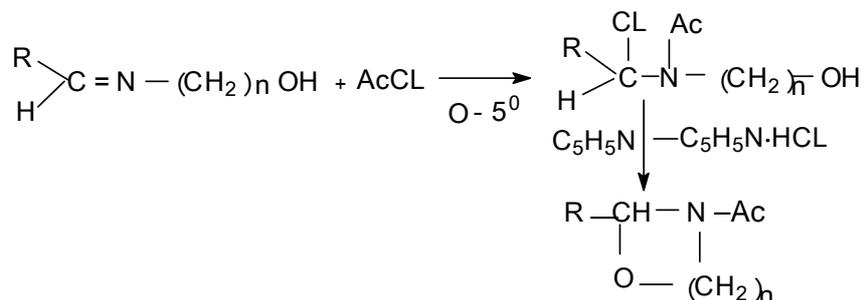
В пользу возможности протекания реакции путем Б или В свидетельствует образование оксазолина XVIII при бромировании П-гидроксиэтилбензальдимины [42].



В пользу образования циклического продукта по пути Б свидетельствуют и данные, полученные при ацилировании иминов I. Было показано [43], что при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с гидроксимины, полученными из аральдегидов и этанол- и пропаноламинов, в присутствии третичных аминов (триэтиламин, триметиламин) в качестве катализаторов [44,45] образуются продукты О-ацилирования XIX. Интересно, что соединения XIX в присутствии триалкиламинов дополнительно не присоединяют хлорангидриды, в то время как в присутствии пиридина происходит присоединение [46].

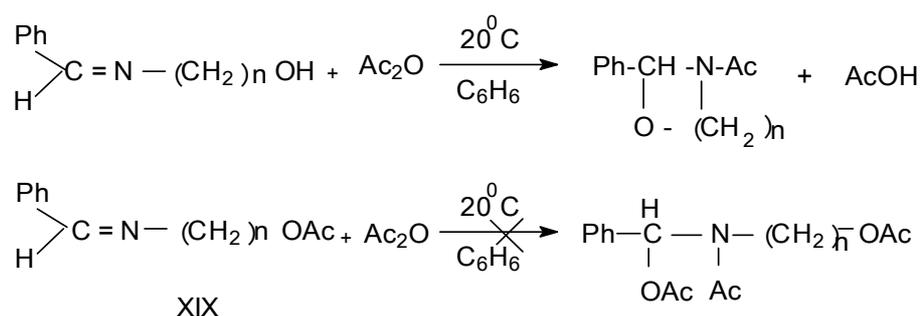


Исходя из последнего обстоятельства можно предположить, что образование N-ацетилоксазациклоалканов при взаимодействии иминов I с ацетилхлоридом в присутствии пиридина протекает именно по пути Б.

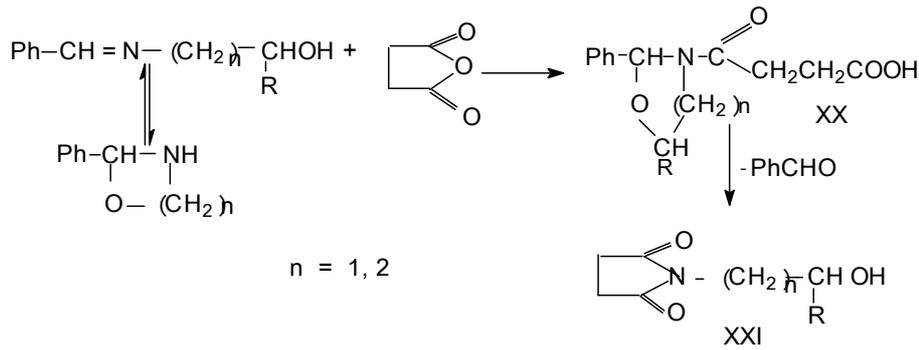


Однако известны данные, согласно которым, образование циклического продукта происходит с непосредственным участием кольчатого таутомера. Так, в работе [47] было показано, что кетен взаимодействует с β-гидроксиэтилбензальдимином при 70-80°C, образуя 3-ацетил-2-фенил-1,3-оксазолидин, в то время как с обычными имидами реагирует при 200°C.

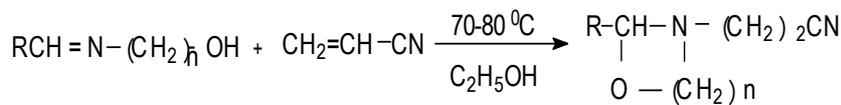
В ряде работ [21, 43, 48] было показано, что уксусный ангидрид взаимодействует с иминоспиртами, образуя соответствующие N-ацетилоксазациклоалканы. Хотя уксусный ангидрид присоединяется к C=N двойной связи [49], недавно было показано [50], что если гидроксильная группа в имидах I защищена, то такие молекулы XIX при 20°C не присоединяют уксусного ангидрида.



Эти данные также подтверждают то, что образование циклического продукта происходит с участием кольчатого таутомера. Аналогично происходит взаимодействие и с янтарным ангидридом с той лишь разницей, что промежуточно образующаяся амидокислота XX подвергается дальнейшему превращению с образованием N-(2 или 3- гидрокси) алкилсукцинимиды XXI [51].



Пожалуй, до настоящего времени единственной реакцией, протекающей однозначно через кольчатый таутомер (путь А), является цианоэтилирование гидросииминов [52], поскольку имины не реагируют с акрилонитрилом.



Обобщая имеющиеся данные по реакциям таутомерной смеси с различными электрофилами, можно заключить, что реакционная смесь каждого таутомера в отдельности, представляющего амбидентную систему, зависит как от строения субстрата, так и от характера реагента.

Так, если при взаимодействии гидросииминов с алкилгалогенидами [53-54] или изоцианатами [55] образуются продукты О-замещения, то в случае сульфохлоридов [21,43,53,56] и хлорангидридов карбоновых кислот [57-67] имеет место N- или О- замещение.

Эти закономерности авторам иногда удается объяснить исходя из донорно-акцепторных свойств реагирующих молекул (правило Корнблюма, принцип ЖМКО) или же теорией возмущения (зарядовый или фронтальный контроль) [68]. Однако многим этого сделать не удастся, поскольку одновременно с электронными эффектами проявляются и пространственные факторы.

### ՕՂԱԿԱ-ԳԾԱՅԻՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՆ $\beta$ - ԿԱՄ $\gamma$ -ԴԻՐՔՈՒՄ ՀԻՂՐՕՔՍԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԻՄԻՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Մ. Գ. ԿՈՆՎՈՎԱ

*Քննարկված են  $\beta$ - կամ  $\gamma$ -դիրքում հիդրոքսիլ խումբ պարունակող իմիններում օղակա-գծային տաուտոմերիայի որոշ հարցեր: Մեկնաբանված են տեղակալիչների էլեկտրոնային և լուծիչի բնույթի ազդեցությունը տաուտոմերիայի հավասարակշռության հաստատունի և տաուտոմերների տարբեր էլեկտրոնֆիլների հետ ռեակցիոնունակության վրա:*

*Դիտարկված են տվյալներ, որոնք վերաբերվում են տաուտոմերիայի մեխանիզմին և շարժիչ ուժերին:*

## THE RING-CHAIN TAUTOMERISM IN THE SERIES OF THE $\beta$ - OR $\gamma$ -HYDROXYLCONTAINING IMINES

M. S. SARGSYAN and S. G. KONKOVA

It has been examined some questions of the ring-chain tautomerism in the series of the  $\beta$ - or  $\gamma$ -hydroxylcontaining imines. It has been discussed of the data about influence of the polar effects of the substituents and nature of the solvents on the equilibrium constant of tautomers and on the reactivity of the tautomers in the presence of catalysts, and also mechanism and moving strength of the tautomer conversion.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вальтер Р.Э. // Успехи химии, 1982, т.51, вып.5, с.1374.
- [2] Core A.C., Napcosck E.M. // J.Am.Chem.Soc., 1942, v.64, №7, p.1503.
- [3] Bergmann E.D., Gil-Av.E., Pinchas S.// J.Am.Chem. Soc., 1942, v.64, №7, p.1503.
- [4] McDonagh A.F., Smith H.E. // J.Org.Chem., 1968, v.33, №1, p.1-8.
- [5] Zen-ichi Horri, Takeshi Ynoi, Sau-Wong, Kium Jasumitsu Tamura, Aritomo Suzuki // Chem.and Pharm.Bull., 1965, v.13, №10, p.1151.
- [6] Alva Astudillo M.E., Chokotho Norris C.J., Jarvis T.C., Johnson C.D., Levis C.C., McDonnell P.D. // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p.5919.
- [7] Paukstelis J.V., Hammaker R.M. // Tetr.Lett., 1968, p.3557.
- [8] Paukstelis J.V., Lamling L.L. // Tetr.Lett., 1970, №4, p.299.
- [9] Марч Дж. Органическая химия, т.1, М., Мир, 1987, с.41.
- [10] Goodson L.H., Christopher H. // J.Am.Chem.Soc., 1949, v.71, №3, p.1117.
- [11] Masumi Nakamichi, Webster G.L. // J.Org.Chem., 1957, v.22, №1, p.159
- [12] Walker G.N., Moore M.A. // J.Org.Chem., 1961, v.26, №2, p.432.
- [13] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим.ж. Армении, 1999, т.52, №4, с.16.
- [14] Hancock E.M., Hardy E.M., Heyl D., Wright M.E., Core A.C. // J.Am.Chem.Soc., 1944, v.66, №10, p.1747
- [15] Пат. ПНР №110714 1981 // РЖХим., 1983, 40, 462П.
- [16] Пат. США, №3994919, 1976 // РЖХим., 1977, 16 Н 223 П.
- [17] Пат. США, №3994916, 1976 // РЖХим., 1977, 16 Н 226 П.
- [18] Фьлцр F., Dahlgvist M., Pihlaja K. // Acta Chem. Scand., 1991, v.45, №3, p.273, РЖХим., 1991, 17 Ж 56.
- [19] Фьлцр F., Pihlaja K. Mattinen J., Bernath G. // Tetrahedron, 1987, v.43, №8, p.1863, РЖХим., 1988, 4 Ж 8.
- [20] Фьлцр F., Pihlaja K. Mattinen J., Bernath G. // Maguar Kem.Folijoir, 1988, v.94, p.127, РЖХим., 1989, 5 Ж 8.
- [21] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №4, с.19.
- [22] Потапов В.М., Шаринова С.Х. // ЖОрХ, 1990, т.26, вып.12, с.2574.
- [23] Riddell F.G., Rogerson M., Фьлцр F., Bernath G. // Magu. Resonan. Chem., 1995, v.33, №7, p. 600, РЖХим., 1996, 24 Б 1398.
- [24] Kunio Nakagawa, Hiroshi Onue, Jitsuo Sugita // Chem.Pharm. Bull., Japan, 1964, v.12, p.1135, РЖХим., 1965, 21 Ж 245.
- [25] Lane T.J., Kaundathil A.J. // J.Am.Chem.Soc., 1961, v.83, №18, p.3782.
- [26] Nakamura M., Komatsu K., Gondo Y., Othak I., Ueda Y. // Chem.Pharm. Bull., Japan, 1967, v.15, p. 585.
- [27] Baker A.V., Shulgin A.T. // J.Am.Chem.Soc., 1959, v.81, №7, p.1523.

- [28] Джонс П.Р. // Успехи химии, 1966, т.35, с.1589.
- [29] Вальтер Р.Э. // Успехи химии, 1973, т.42, с.1060.
- [30] Вальтер Р.Э. // Успехи химии, 1974, т.43, с.1417.
- [31] Вальтер Р.Э. Кольчато-цепная таутомерия в органической химии. Рига, Зинатне 1978.
- [32] Yang Li, Chen Yao-Zu, Gao Kun. // Acta. Chim.Sin., 1990, v.48, №7, p.700, РЖХим., 1991, 8 Б 1401.
- [33] Якимович С.И., Николаев В.Н., Кошмина Н.В. // ЖОрХ, 1982, т.18, вып.6, с.1173.
- [34] Agami C., Rizk T. // Tetrahedron, 1985, v.41, №3, p.537.
- [35] Keay B.A., Rodrigo R. // Canad.J.Chem., 1983, v.61, №5, p.637, РЖХим., 1984, 17 Е 154.
- [36] Keay B.A., Rajapaksa D. // Canad.J.Chem., 1984, v.62, №6, p.1093, РЖХим., 1985, 3 Е 156.
- [37] Alva Astudillo M.E. // M.Sc.Thesis, University of East Anglia, Norwich, 1984.
- [38] Baldwin J.E., Cutting J., Dupont W., Kruse L., Silberman L., Thomas R.S. // J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1976, №18, p. 736.
- [39] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим.ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 85.
- [40] Геворгян А.А., Саргсян М.С. // ЖОрХ, 1990, т.26, вып. 8, с.1810.
- [41] Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия, т.3, М., Химия, 1982, с.499.
- [42] Goosen A., McClelland C.W., Sipamla Alloworth M. // J.Chem.Rec.Synop., 1995, №10, p.394, РЖХим., 1996, 16 Ж 210.
- [43] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Агтарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В. // Хим.ж.Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.
- [44] Белоусова И.А., Симоненко Ю.С., Савелова В.А., Супрун И.П. // ЖОрХ, 2000, т.36, вып.11, с.1706.
- [45] Савелова В.А., Попов А.Ф., Соломойченко Т.Н., Садовский Ю.С., Пискунова Ж.П., Лобанова О.В.//ЖОрХ, 2000, вып.10, с.1502.
- [46] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим.ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.96.
- [47] Дашкевич Л.Б., Шепель А.Э. // ХГС, 1965, №5, с.654.
- [48] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Киноян Ф.С., Саргсян М.С. // Хим.ж.Армении, 2001, т.54, №3-4, с.101.
- [49] Layer R. W. // Chem. Rew., 1963, v.63, p.489.
- [50] Бадасян А.Э. Автореф. дисс. "Исследование реакций ацилирования, алкилирования и таутомерии  $\beta$ - или  $\beta\beta$ -гидроксилсодержащих иминов" канд. хим. наук, Ереван, ИОХ НАН РА, 2002.
- [51] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Абовян Г.М., Саргсян М.С. // Хим.ж.Армении, 2001, т.54, №3-4, с.175.
- [52] Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С. // Хим.ж.Армении, 2003, т.56, №4, с.118.
- [53] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Агтарян О.С., Геворгян Р.А., Киноян Ф.С., Мецбурян Дж.А. // Хим.ж.Армении, 1999, т.52, №1-2, с.113.
- [54] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Абовян Г.М., Саргсян М.С. // Хим.ж.Армении, 2003, т.56, №4, с.80.
- [55] Алимухамедов М.Г., Тасанбаева Н.Е., Магрунев Ф.А., Абдурашидов Т.Р. // Изв. АН Каз. ССР, сер.хим. 1990, 12, с.62, РЖХим., 1990, 15 Ж 284.
- [56] Read J., Grace J., Campbell M., Barker T. V. // J.Chem.Soc., 1929, p.1456.

- [57] Якимович С.И., Хрусталева В.А., Игнатюк Л.Н. // ЖОрХ, 1978, т.14, с.1456.
- [58] Vaughan W.R., Klonovski R.S. // J.Org.Chem., 1961, v.26, №1, p.145.
- [59] Bergmann M., Ulpts R., Samacho F. // Chem. Ber., 1922, Bd 55, s.2799.
- [60] Пат. США №4989503, 1976 // РЖХим., 1977, 16 О 369 П.
- [61] Пат. США №124067, 1995 // РЖХим., 1997, 7 О 58 П.
- [62] Пат. США №4400200, 1983 // РЖХим., 1984, 8 О 349 П.
- [63] Пат. США №4483706, 1984 // РЖХим., 1985, 15 О 461 П.
- [64] Пат. США №4123986, 1988 // РЖХим., 1983, 23 О 435 П.
- [65] Пат. США №4350517, 1983 // РЖХим., 1983, 13 О 439 П.
- [66] Пат. США №4824468, 1989 // РЖХим., 1990, 7 О 450 П.
- [67] Priem J., Ruyschaert H., De Winter W. // Macromol. Chem. Rapid Comm., 1982, v.2, №6-7, p.435, РЖХим., 1982, 2 С 247.
- [68] Костиков Р.Р., Беспалов В.Я. Основы теоретической органической химии. Л., Изд. ЛГУ, 1982.

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

Հայաստանի րիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.33134+547.435.447

**ГИДРИДНЫЙ ПЕРЕНОС В ПРОДУКТАХ  
3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-  
ПРОПИНИЛЬНУЮ ИЛИ 4-МЕТИЛ-4-ПЕНТЕН-2-ИНИЛЬНУЮ ГРУППЫ**

**А. В. БАБАХАНЯН, В. С. ОВСЕПЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет  
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 10 III 2004

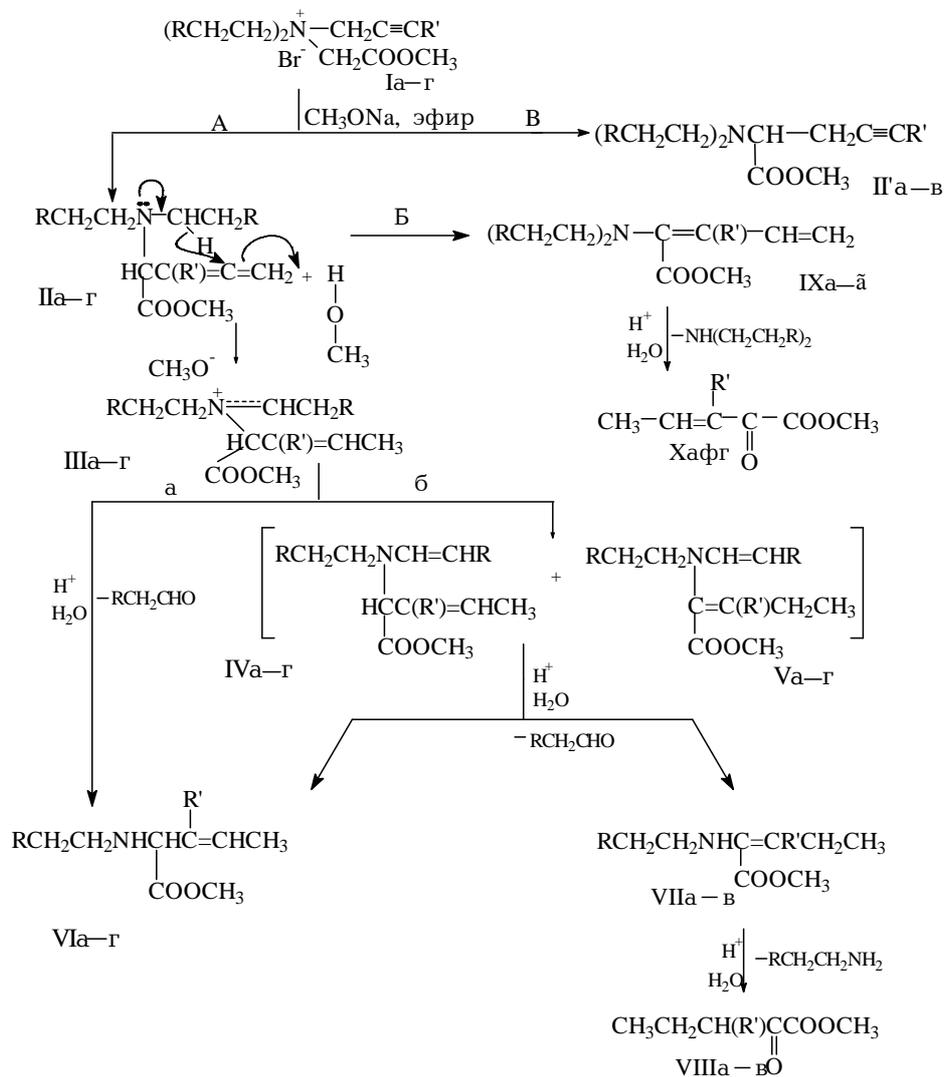
Установлено, что аммониевые соли, содержащие наряду с двумя этильными или высшими алкильными группами 2-пропинильную группу, под действием эфирной суспензии метилата натрия подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок. Соль с 4-метил-4-пентен-2-инильной группой в аналогичных условиях вступает только в 3,2-перегруппировку. Часть продуктов 3,2-перегруппировки в условиях реакции претерпевает внутримолекулярный гидридный перенос, а другая часть – аллен-диеновую изомеризацию. При действии на реакционную смесь разбавленным раствором соляной кислоты из аминоэфиров енаминового строения образуется смесь гидрированных и негидрированных метиловых эфиров  $\alpha$ -кетокислот.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее было установлено, что диалкиламмониевые соли, содержащие в качестве мигрирующей 3-замещенную-2-пропинильную группу, под действием алкоголята натрия вступают в 3,2-перегруппировку Стивенса. В условиях реакции часть продуктов 3,2-перегруппировки подвергается внутримолекулярному 1,5-гидридному смещению, а остальная часть – аллен-диеновой прототропной изомеризации. При обработке продуктов реакции соляной кислотой получают амино- и кетоэфиры [1-3].

Настоящее сообщение посвящено изучению гидридного смещения в продуктах 3,2-перегруппировки аммониевых солей Ia-г, содержащих в качестве мигрирующей 2-пропинильную или 4-метил-4-пентен-2-инильную группу. Исходные аммониевые соли Ia-г получены взаимодейст-

вием диалкил-2-пропинаминов с метиловым эфиром бромуксусной кислоты. Результаты перегруппировки солей Ia-г под действием эфирной суспензии метилата натрия приведены в табл. 1,2. Образование полученных продуктов можно представить следующей общей схемой, включающей направления А, Б и В.



I, II, II', VI, IX, R=R'=H (а), R=CH<sub>3</sub>, R'=H (б), R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=H (в),

R=H, R'=CH<sub>3</sub> - C=CH<sub>2</sub> (г); VIIIa=VIIIб=VIIIв, R'=H; VIIIг, R'=CH<sub>3</sub> - C=CH<sub>2</sub>; Xa=Xб=Xв, R'=H; Xг,

R'=CH<sub>3</sub> - C=CH<sub>2</sub>.

Следует отметить, что в случае соли Iг с 4-метил-4-пентен-2-инильной группой за счет второго возможного электронного смещения в продукте 3,2-перегруппировки Стивенса образуется и аминный продукт VIг.

Таблица 1

Исходная соль	Амино-эфиры	Соотношение, <sup>1)</sup>	Выход,%	Т.кип., (мм рт ст)	Найдено,%			Брутто-формула	Вычислено,%		
					С	Н	N		С	Н	N
Ia	VIa+II'a	60:40	24,7	62-65/1	62,42	9,03	7,97	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	62,92	9,45	8,41
Iб	VIб+II'б	67:33	20,8	84-88/1	64,41	9,48	7,23	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> + C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	64,84	9,94	7,68
Iв	VIв+II'в	71:29	14,5	97-103/1	65,81	9,76	7,52	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> + C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	66,43	10,32	7,07
Iг	VIг+VI'г	70:30	42	104-109/20	67,63	9,17	6,58	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	67,01	9,64	7,11

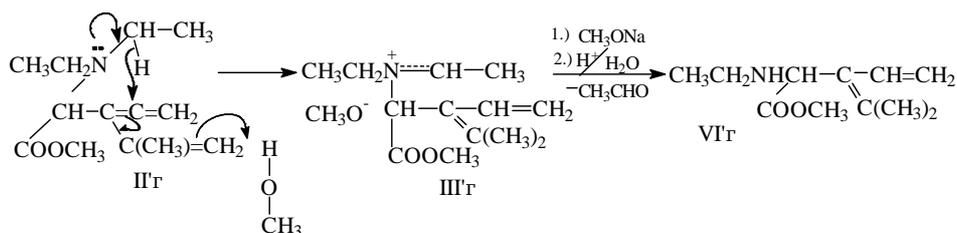
## Гидрированные и негидрированные продукты перегруппировки Стивенса солей Ia-г

<sup>1)</sup> Примечание: соотношения продуктов перегруппировки определены по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H

Таблица 2

## Гидрированные и негидрированные метиловые эфиры (-кетокислот

Кето-эфиры	Соотношение, <sup>2)</sup>	Общий выход, %	Т.кип., (мм рт ст)	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Альдегид	Т. пл., °С ДНФГ	Амины	
				С	Н		С	Н			RNH <sub>2</sub> , % R=	R <sub>2</sub> NH, % R=
VIIIa+Xa	70:30	14	67-72/1	56,14	7,64	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	55,64	7,26	5,4	163-164	H 10,5	H 8
VIIIб+Xб	62:38	21	67-75/2	55,12	7,75	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	55,72	7,15	4,8	154-155	CH <sub>3</sub> 13	CH <sub>3</sub> 10
VIIIв+Xв	57:43	15,5	72-78/5	55,18	6,64	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	55,76	7,07	4,3	120-121	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 10	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 12
VIIIг	–	20,5	98-100/18	63,11	7,57	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	63,64	8,07	17,5	163-164	H 19	H 11



Направление А включает гидридный перенос с образованием иммониевых солей IIIа-г, которые под действием метилата натрия превращаются в смесь аминоэфиров IVа-г и продуктов их прототропной изомеризации Va-г. Направление Б включает образование кетозэфиров Ха-г из продуктов 3,2-перегруппировки IIа-г без гидридного переноса. При кислотной обработке продуктов реакции выделены гидрированные и негидрированные амино- и кетозэфиры VIа-г, VIIIа-г и Ха-г, а также низшие алифатические альдегиды, первичные и вторичные амины. Альдегиды идентифицированы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (табл. 2). Следует отметить, что перегруппировка аммониевой соли Iг сопровождается образованием продукта расщепления - диэтил-4-метил-4-пентен-2-инилиламина (8% по ГЖХ).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании гидрированных продуктов реакции частично и по пути а. Действительно, после обработки сухого реакционного остатка соли Iг разбавленным раствором соляной кислоты нами получены ничтожные количества VIг, VIГ и выделен ацетальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона (1,7%).

Образование в результате перегруппировки аминоэфиров VIа-г, кетозэфиров VIIIа-г, альдегидов и большого количества в реакционной смеси аминных продуктов (по титрованию) свидетельствует о том, что промежуточные иммониевые соли IIIа-г в условиях реакции в основном переходят в аминоэфиры енаминового строения IVа-г, Va-г.

Направление В включает образование продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса солей Ia-в, содержащих 2-пропинильную группу. Образование продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей с концевой ацетиленовой связью, по-видимому, связано с ацетилен-ацетиленидным равновесием, имеющимся в условиях реакции. Ацетиленидное состояние аммонийида может способствовать 1,2-перегруппировке Стивенса, вследствие чего реализуется перегруппировка согласно схеме, предложенной Виттигом и Лейбом [4.]



Строение полученных продуктов подтверждено с помощью ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н спектров (табл. 3), а чистота проверена ГЖХ.

## Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре "Varian Mercury-300", с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта ТМС в  $\text{CCl}_4$  и ДМСО- $d_6$ . Анализ соединений методом ГЖХ проводили на хроматографе "ЛХМ-8МД" с катарометром, колонка 2000x3 мм, 5% фазы OV-17 на носителе Chromaton N-Super, температура колонки 175-200°C, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

**Общая методика перегруппировки. а).** К суспензии 0,03 моля солей Ia-г в 20 мл абсолютного эфира добавляли 0,06 моля метилата натрия, полученного из 0,06 моля натрия. Реакционную смесь растирали и хорошо перемешивали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили еще 20 мин, затем добавляли эфир и воду. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром (3x10 мл). Объединенные экстракты обрабатывали 1,5 н раствором HCl до кислой реакции. Неаминные продукты реакции экстрагировали эфиром (3x10 мл), сушили сульфатом магния и удаляли растворитель. В эфирном отгоне определяли альдегид осаждением раствором 2,4-ДНФГ в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Перегонкой в вакууме выделяли кетоэфиры VIII а-г, Ха-г (табл. 2,3). Из реакционного остатка после обработки поташом (0-5°C) аминные продукты экстрагировали эфиром (3x10 мл), сушили сульфатом магния и удаляли растворитель. Перегонкой в вакууме выделяли аминоэфиры II'a-в (табл. 1). В эфирных экстрактах методом ГЖХ идентифицировали и определяли количества исходных диалкил(2-алкинил)аминов (6-8%). При необходимости добавляли NaOH к реакционному остатку и экстрагировали эфиром алкил- и диалкиламины, методом ГЖХ идентифицировали и определяли их количества (табл. 2).

**б).** К суспензии 0,03 моля соли I г в 20 мл абсолютного эфира добавляли 0,06 моля метилата натрия, полученного из 0,06 моля натрия. После окончания экзотермической реакции смесь выдерживали 20-30 мин при 30-33°C. В органическом слое титрованием определяли количества аминных продуктов (83-87%), исследовали методом ГЖХ, затем подкисляли 1,5 н раствором HCl. Дальнейшую обработку проводили аналогично методике **а**). К твердому остатку добавляли воду, обрабатывали эфиром (3(10 мл), экстракт сушили сульфатом магния и отгоняли растворитель, затем в отгоне определяли количество ацетальдегида осаждением раствором 2,4-ДНФГ в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Остаток идентифицировали с помощью ГЖХ сравнением с известными образцами, полученными по методике **а**).

<sup>2)</sup> Примечание: соотношения продуктов перегруппировки определены по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H

Таблица 3

**ИК спектры и спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений II'a-г, VIa-г, VI'г, VIIa,г, Ха,г**

Соединение	ИК спектр, (, <i>см</i> <sup>-1</sup> )	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, (ДМСО-d <sub>6</sub> ), б, м.д. (J, Гц)
II'a	2130, 3330 (C(CH), 1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ))	0,93 т (6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,0), 2,33 к (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2,63 т (1H, C(CH, J 2,7), 2,97 д (2H, CH <sub>2</sub> C(, J 7,3), 3,42 т (1H, NCH), 3,51 с (3H, OCH <sub>3</sub> )
II'б	2130, 3330 (C(CH), 1070, 1130, 1235, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ))	0,80 т (6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,1), 1,24 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2,31 т (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,2), 2,64 т (1H, C(CH, J 2,7), 2,96 д (2H, CH <sub>2</sub> C(, J 7,3), 3,43 т (1H, NCH), 3,52 с (3H, OCH <sub>3</sub> )
II'в	2130, 3330 (C(CH), 1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ))	0,75 т (6H, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , J 7,1), 1,23 м (8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2,27 т (4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,3), 2,63 т (1H, C(CH, J 2,6), 2,96 д (2H, CH <sub>2</sub> C(, J 7,3), 3,44 т (1H, NCH), 3,53с (3H, OCH <sub>3</sub> )
VIa	690, 975, 1660, 1665 (CH=CH), 1070, 1180, 1250, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ), 3375 (NH)	0,91т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,0), 1,57 уш,с (1H, NH), 1,73 д (3H, CH <sub>3</sub> CH=, J 8,0), 2,31 к (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3,57 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,20 д (1H, NCH, J 7,2), 6,62-7,15 м (2H, CH=)
VIб	690,972,1660,1665(CH=CH),1070,1175, 1245,1730 (COOCH <sub>3</sub> ),3380(NH)	0,87 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,1), 1,22 м (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,56 уш, с (1H, NH), 1,71 д (3H, CH <sub>3</sub> CH=, J 8,0), 2,17 т (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,2), 3,54 сс(3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,17 д (1H, NCH, J 7,2), 6,60 м-7,05 м (2H, CH=)
VIв	690,975,1660,1665(CH=CH),1065,1175, 1250, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ),3385(NH)	0,82 т (3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , J 7,1), 1,24 м (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,52 уш, с (1H, NH), 1,72 д (3H, CH <sub>3</sub> CH=, J 8), 2,29 т (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,1), 3,54 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,18 д (1H, NCH, J 7,1), 6,66-7,02 м (2H, CH=)

VIr	890, 1635, 1660, 3015, 3080 (C=CH <sub>2</sub> ), 1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ), 3380 (NH)	0,90 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7), 1,54 уш,с (1H, NH), 1,72 д (3H, CH <sub>3</sub> CH=, J 8,0), 1,74 с (3H, CH <sub>3</sub> C=), 2,31 к (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3,51 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,20 д (1H, NCH, J 7,3), 5,02 м (2H, CH <sub>2</sub> =), 6,15-6,26 м (1H, CH=)
VIr	890, 1660, 3015, 3080 (C=CH <sub>2</sub> ), 920, 990, 1640, 3035, 3065 (CH=CH <sub>2</sub> ), 1070, 1130, 1235, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ), 1685(CO),3380 (NH)	0,90 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7), 1,53 уш, с (1H, NH), 1,68 с (6H, CH <sub>3</sub> C=), 2,31 к (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3,52 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,18 с (1H, NCH), 5,02 м (2H, CH <sub>2</sub> =), 6,15-6,26 м (1H,CH=)
VIIIa	1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ),1680 (C=O)	0,83 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,1), 1,23 м (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3,60 т (2H, CH <sub>2</sub> CO, J 7,2), 3,72 с (3H, OCH <sub>3</sub> )
VIIIr	890, 1635, 1800, 3015, 3085 (C=CH <sub>2</sub> ) 1075, 1135, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ), 1685 (C=O)	0,87 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J 7,0), 1,74 с (3H, CH <sub>3</sub> C=), 1,60 м и 1,82 м (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3,72 т (1H, CHCO, J 7,1), 3,80 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,80 с и 5,02 с (2H, CH <sub>2</sub> =)
Xa	990, 1420, 1645, 1860 (=CH <sub>2</sub> ), 795, 820, 890, 1655, 1660 (C=CH <sub>2</sub> ) 1070, 1135, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ), 1680 (C=O)	1,72 д (3H, CH <sub>3</sub> CH=, J 9,20), 3,79 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 6,18-6,28 м (2H, CH=)
Xr	795, 820, 890, 1655, 1660 (C=CH <sub>2</sub> ) 1070, 1135, 1240, 1730 (COOCH <sub>3</sub> ), 1680 (C=O)	1,72 с (3H, CH <sub>3</sub> C=), 1,73 д (3H, CH <sub>3</sub> CH=, J 9,20), 3,80 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4,80 и 5,0 с (2H, CH <sub>2</sub> =), 6,80 к (1H, CH <sub>3</sub> CH=, J 7,1)

**ՀԻՂՐԻԴԱՅԻՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺԸ 2-ՊՐՈՊԻՆԻԼ ԿԱՄ 4-ՊԵՆՏԵՆ-2-ԻՆԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ  
ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ 3,2-ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐՈՒՄ**

**Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԶՈՉԱՐՅԱՆ**

*Երկու էթիլ կամ բարձր ակտիվ խմբերի հետ մեկտեղ 2-պրոպինիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի էթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի վերախմբավորման՝ առաջացնելով 3,2- և 1,2-վերախմբավորման արգասիքներ: 4-Մեթիլ-4-պենտեն-2-ինիլ խումբ պարունակող աղը ռեակցիայի պայմաններում մտնում է միայն 3,2-վերախմբավորման մեջ: 3,2-Վերախմբավորման արգասիքների մի մասը ռեակցիայի նույն պայմաններում ենթարկվում է ներմոլեկուլային 1,5-հիդրիդային տեղաշարժի, իսկ մյուս մասը՝ ակեն-դիենային իզոմերացման: Ռեակցիոն խառնուրդի վրա աղաթթվի նոսր լուծույթով ազդելիս ենամինային կառուցվածքի ամինոէթերներից առաջանում է  $\alpha$ -կետոթթուների հազեցած և չհազեցած մեթիլ էթերների խառնուրդ:*

**1,5-HYDRIDE SHIFT IN THE PRODUCTS OF 3,2-STEVEN'S REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS,  
CONTAINING 2-PROPYNYL OR 4-METHYL-4-PENTEN-2-YNYL GROUPS**

**A. V. BABAKHANYAN, V. S. HOVSEPYAN,  
J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN**

Aimed at studying a hydride shift in products of Stevens rearrangement of ammonium salts containing ethyl, propyl or butyl groups at nitrogen and as an accepting group – methoxycarbonylmethyl group, ammonium salts were synthesized by the interaction of the corresponding dialkyl-3-phenyl-2-propynylamines or diethyl-4-methyl-4-penten-2-ynylamine with methoxycarbonylmethylbromide, that later on were subjected to the action of a basic agent. As a basic agent for realization of the Stevens rearrangement sodium methylate in aprotic solvent was used. As a result of the studied salt rearrangement together with products of 3,2-rearrangement products of 1,2- Stevens rearrangement were also obtained. As a result of diethyl(4-methyl-4-penten-2-ynyl)methoxycarbonylmethylammoniumbromide rearrangement products of 3,2-Stevens rearrangement were only obtained. A part of 3,2-rearrangement products is subjected to allene-diene prototropic isomerization. Aminoketones of enamine structure, which were contained in reaction mixture, under the action of hydrochloric acid are subjected to hydrolysis with formation of a mixture of methyl esters of  $\alpha$ -ketoacides.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Կոչարյան Ս.Տ., Օգանձյանյան Ս.Մ., Կուրկինա Ր.Ս., Վոսկանյան Վ.Ս., Րազինա Տ.Լ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ. քիմ. թ., 1990, տ. 43, №2, ս. 136.*
- [2] *Կոչարյան Ս.Տ., Րազինա Տ.Լ., Գյուլնազարյան Ա.Մ., Բաբայան Ա.Տ. // ԶՕՄ, 2001, №2, տ. 71, ս. 294.*
- [3] *Բաբախանյան Ա.Վ., Օվսեպյան Վ.Ս., Կոչարյան Ս.Տ., Քանոսյան Գ.Ա. // ԶՕՔ, 2003, տ. 39, ՎՅՍ. 6, ս. 864.*
- [4] *Wittig G. // Lieb. Ann., 1953, Bd.580, p. 557.*

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 542.97:542.91+547.254.6

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ САЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ  $\text{Cu}^{\text{II}}$   
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
 $\alpha$ -ЗАМЕЩЕННЫХ  $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ В УСЛОВИЯХ  
МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. С. САГИЯН, С. А. ДАДАЯН, А. Х. ОГАНЕСЯН, Н. С. ИКОННИКОВ,  
Ю. Н. БЕЛОКОНЬ и М. НОРТ

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва  
Королевский колледж Лондона, Департамент химии, Лондон

Поступило 7 VIII 2003

Синтезированы новые хиральные саленовые комплексы  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , содержащие шиффовые основания салицилового или 3,5-ди-*t*-бутилсалицилового альдегидов и хиральных диаминов, полученных из *S*-замещенных (R)-цистеинов. Исследована способность этих комплексов катализировать асимметрические реакции межфазного алкилирования шиффовых оснований эфиров аланина бромистым бензилом и бромистым аллилом с образованием  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилаланина и  $\alpha$ -аллил- $\alpha$ -аланина (R)-абсолютной конфигурации. Обнаружена высокая стереодифференцирующая способность комплексов, построенных на основе шиффового основания салицилового альдегида и хиральных диаминов.

Рис.1, табл.1, библиографических ссылок 12.

Оптически активные  $\alpha$ -замещенные  $\alpha$ -аминокислоты являются важными компонентами многих физиологически активных препаратов [1,2], для получения которых в мире динамично развивается направление асимметрического синтеза, основанного на использовании различных хиральных реагентов и катализаторов [3-6]. На этом фоне выделяются методы асимметрического межфазного катализа, в которых при использовании хиральных катализаторов фазового переноса достигаются высокие энантиомерные выходы в реакциях асимметрического образования связи C-C [7-9].

В последнее время была обнаружена способность хиральных саленовых комплексов  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , построенных на основе шиффовых оснований хиральных циклогексилдиаминов, катализировать асиммет-

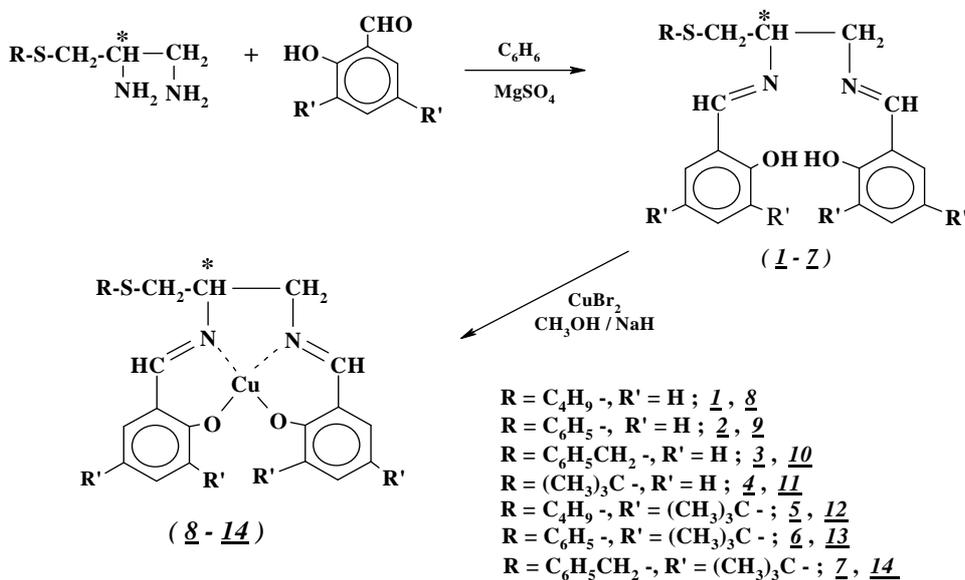
рическое межфазное алкилирование шиффовых оснований эфиров аминокислот [10,11].

Недавно нами сообщалось о синтезе и способности хиральных селеновых комплексов иона  $Ti^{IV}$ , содержащих шиффовые основания 3,5-ди-*t*-бутилсалицилового альдегидов и хиральных диаминов, полученных из *S*-алкил- и арилзамещенных цистеинов, катализировать асимметрические реакции триметилсилилцианирования альдегидов [12].

В данной работе осуществлен синтез хиральных селеновых комплексов иона  $Cu^{II}$ , построенных на основе шиффовых оснований салицилового или 3,5-ди-*t*-бутилсалицилового альдегидов и хиральных диаминов, полученных из *S*-замещенных цистеинов, и исследована их способность катализировать асимметрические реакции межфазного алкилирования шиффовых оснований эфиров  $\alpha$ -аминокислот.

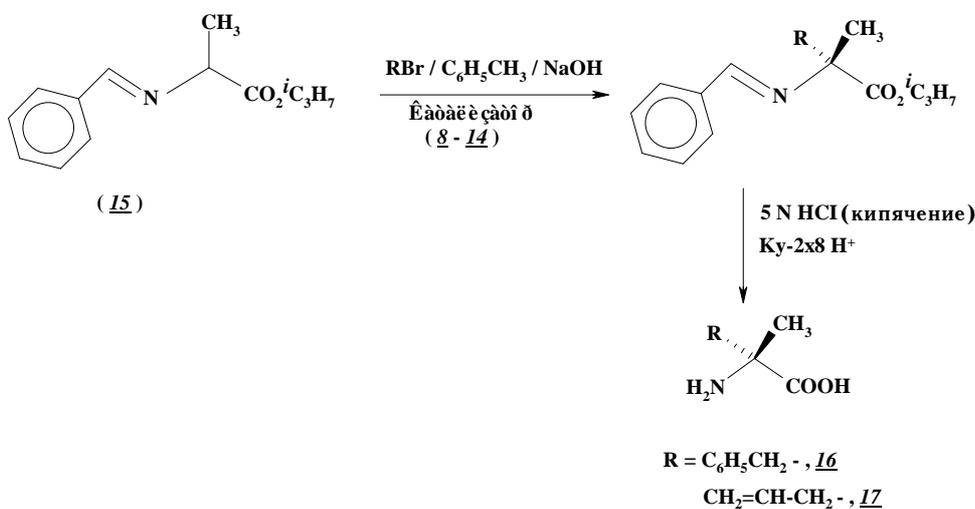
Схема 1 иллюстрирует синтез хиральных селеновых комплексов  $Cu^{II}$ . На первом этапе взаимодействием салицилового или 3,5-ди-*t*-бутилсалицилового альдегида с хиральными диаминами в среде сухого  $C_6H_6$  в присутствии  $MgSO_4$  получены хиральные бис-салицилиденные основания Шиффа (**1-7**), которые в среде  $CH_3OH$  в присутствии  $NaNH$  вступают в реакцию комплексообразования с  $CuBr_2$  с образованием хиральных селеновых комплексов **8-14**. Все исходные хиральные диамины и их основания Шиффа с 3,5-ди-*t*-бутилсалициловым альдегидом (**5,6,7**) были синтезированы согласно ранее разработанному методу [12]. Хиральные бис-салицилиденные основания Шиффа **1-4** синтезированы впервые.

Схема 1



В качестве модельной реакции для испытания каталитической активности синтезированных salenовых комплексов использовали алкилирование бромистым бензилом или бромистым аллилом шиффового основания изо-пропилового эфира аланина с бензальдегидом (**15**) (схема 2).

Схема 2



Процесс алкилирования протекает в межфазных условиях, поскольку в качестве основания используется твердая щелочь, не растворимая в толуоле, в котором проводится реакция. Из полученных результатов следует, что взаимодействие происходит только при наличии всех компонентов: основания, катализатора, алкилирующего агента и субстрата, что свидетельствует о том, что система реально является каталитической. Причем при отсутствии катализатора реакция алкилирования практически не протекает. Необходимо отметить очень низкую растворимость катализаторов в толуоле, однако в присутствии основания и галоидного алкила растворимость катализатора в толуоле значительно возрастает и цвет раствора становится ярко-фиолетовым. Однако в присутствии субстрата окраска реакционной смеси практически полностью исчезает (~через 8-10 ч) и катализатор выпадает в осадок. На основании этих данных можно предположить, что структура катализатора претерпевает некоторые обратимые изменения в ходе реакции. Наиболее вероятным представляется алкилирование фенольных кислородов салицилового альдегида. Полученный в результате алкилированный комплекс в дальнейшем сам может служить алкилирующим агентом для карбаниона субстрата.

Исследовалась зависимость каталитической активности комплексов от мольного соотношения катализатор/субстрат в реакциях алкилирования шиффового основания **15** в случае катализатора **8**. Показано,

что при изменении количества хирального катализатора от 1 до 10 мол.% химический выход и стереохимический результат реакции в основном не изменяются. Алкилирование шиффового основания аланина под действием других катализаторов (**9-14**) проводили при 5 мол. % катализатора относительно количества субстрата. Результаты представлены в таблице.

Таблица

**Результаты алкилирования шиффового основания эфира аланина (**15**) бромистым бензилом и бромистым аллилом в присутствии хиральных селеновых комплексов в условиях межфазного катализа (количество катализатора 5 мол.%)<sup>a</sup>**

Хиральный катализатор (комплекс)	Алкилирующий агент	Аминокислота (R)-абсолютной конфигурации	
		Хим. выход, (%)	<i>e.e.</i> <sup>b</sup> (%)
<b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	78	64
<b>8</b>	CH <sub>2</sub> = CH–CH <sub>2</sub> Br	81	68
<b>9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	74	82
<b>9</b>	CH <sub>2</sub> = CH–CH <sub>2</sub> Br	77	73
<b>10</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	83	76
<b>10</b>	CH <sub>2</sub> = CH–CH <sub>2</sub> Br	81	75
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	76	82
<b>11</b>	CH <sub>2</sub> = CH–CH <sub>2</sub> Br	79	84
<b>12-14</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	64–81	0
<b>12-14</b>	CH <sub>2</sub> = CH–CH <sub>2</sub> Br	72–86	0

<sup>a</sup> условия реакции: 1 экв. основания Шиффа **15**, 1,5 экв. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br (или CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>Br), 5 мол.% катализатора, 2,2 экв. NaOH;

<sup>b</sup> определено методом хиральной ГЖХ.

На примере алкилирования шиффового основания аланина бромистым бензилом в присутствии катализатора **8** исследовалась также зависимость *e.e.* (энантиомерный избыток) продукта реакции от *e.e.* катализатора. Наблюдался нелинейный эффект при использовании катализатора не 100% оптической чистоты, свидетельствующий о том, что в стереодифференцирующей стадии процесса участвуют как минимум две молекулы катализатора и процесс алкилирования протекает через гомохиральную ионную пару (рис.). В переходном состоянии молекулы хирального комплекса катализатора сольватируют ион Na<sup>+</sup>, который является противоионом карбаниона, образовавшегося из шиффового основания **15** на поверхности раздела фаз (т.е. на поверхности твердого NaOH). За счет этого ионная пара становится достаточно липофильной для того, чтобы перейти в объем раствора, где и происходит алкилирование. Аналогичный процесс наблюдался раньше в реакциях алкилирования шиффового основания эфиров аминокислот

алкилгалоидами, катализируемых хиральными саленовыми комплексами  $\text{Cu}^{\text{II}}$  на основе циклогексилдиамина [11].

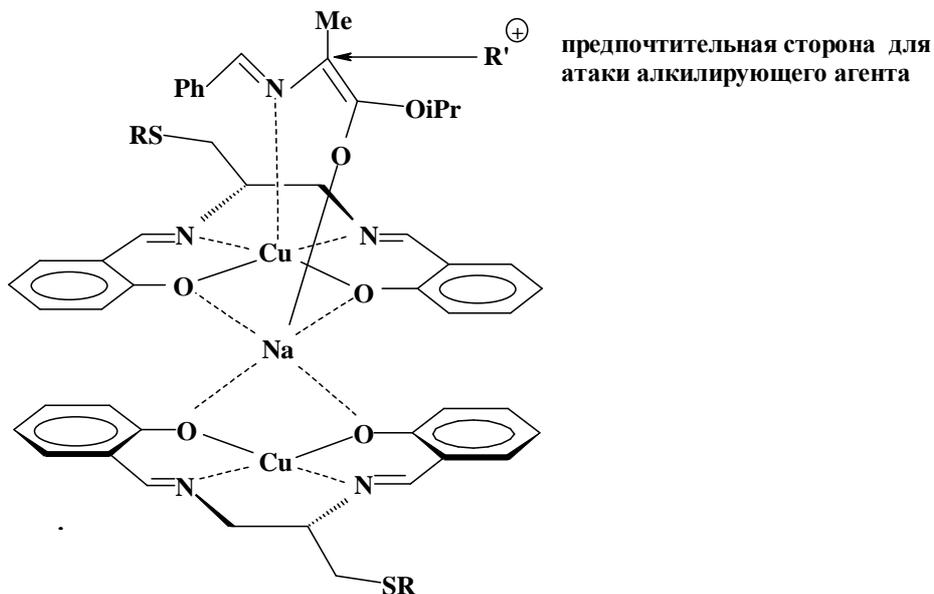
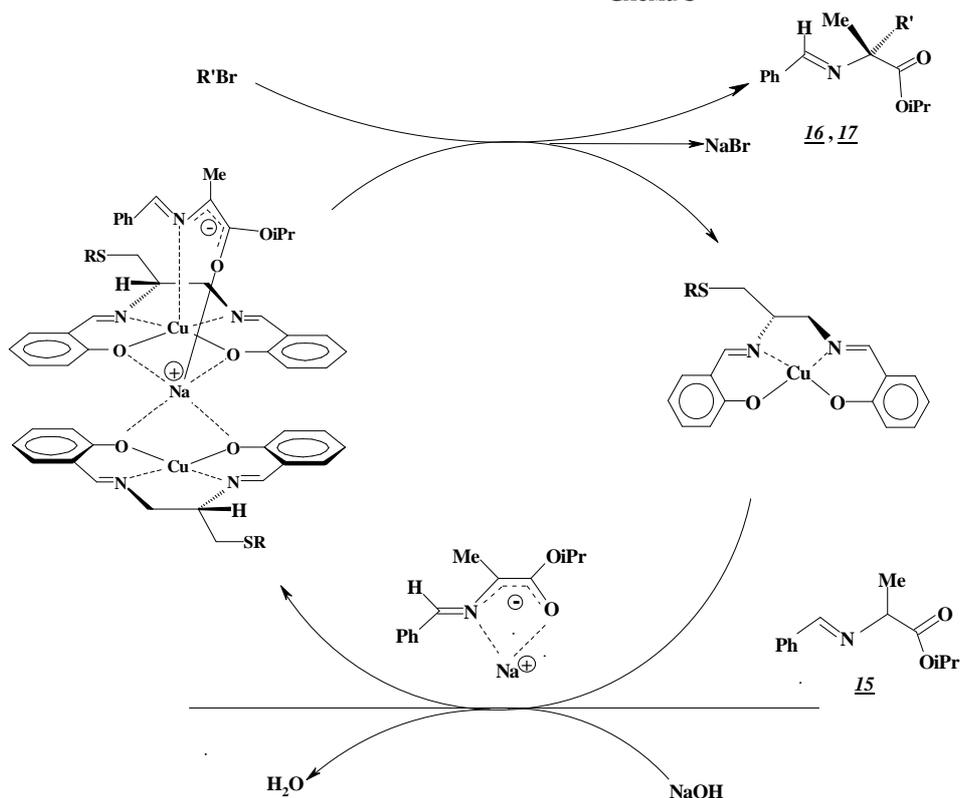


Рис. Гипотетическая модель переходного состояния межфазного алкилирования шиффового основания эфира аланина при катализе хиральными саленовыми комплексами иона  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Исходя из вышесказанного можно предположить, что процесс алкилирования протекает по следующему механизму (схема 3). На начальном этапе субстрат на поверхности раздела фаз под действием твердой щелочи дает карбанион, который сольватируется двумя (или более) молекулами комплекса  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и в таком виде переносится в объем органического растворителя. Одновременно часть комплекса  $\text{Cu}^{\text{II}}$  присоединяет галоидный алкил, давая своеобразный «металлокомплексный алкилирующий реагент». Реакция алкилирования хелатированного карбаниона «металлокомплексным алкилирующим реагентом» протекает в органической фазе с высокой стереоселективностью благодаря тому, что взаимодействуют две хиральные частицы. В результате алкилирования образуется продукт реакции и высвобождается комплекс-катализатор. После этого каталитический цикл повторяется.

Нулевая стереоселективность в реакциях алкилирования шиффового основания эфиров аланина бромистым бензилом и бромистым аллилом в случае использования в качестве катализаторов хиральных саленовых комплексов  $\text{Cu}^{\text{II}}$  на основе шиффовых оснований 3,5-ди-*t*-бутилсалицилового альдегидов, по-видимому, обусловлена пространственными затруднениями фиксации субстрата на координационной сфере двух молекул хиральных катализаторов, связанных через ионную пару сольватированию иона  $\text{Na}^+$ .

Схема 3



### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на приборах «Varian 300» и «Bruker 400» в  $CDCl_3$ . Оптическое вращение измеряли на спектрополяриметре «Perkin-Elmer 341». Энантиомерный ГЖХ-анализ аминокислот в виде N-трифторацетильных производных их *n*-пропиловых эфиров проводили на хиральной фазе типа Chirasil-L-Val на капиллярных кварцевых колонках (40 м x 0,23 мм) с толщиной пленки 0,12 мкм при температуре колонок 125°C, газ-носитель – гелий. В работе использовали (R,S)-аланин фирмы «Reanal» (Будапешт) и другие реактивы фирмы «Aldrich» и «Реахим».

Все хиральные диамины были получены из сопутствующих S-замещенных (R)-цистеинов по описанной ранее методике [12].

Шиффовые основания **1-7** были синтезированы из соответствующих хиральных диаминов по следующей стандартной методике: к раствору 12 ммоль хирального диамина в 30 мл сухого бензола добавляли 12 ммоль салицилового (или 3,5-ди-*t*-бутилсалицилового)

альдегида. Реакционную смесь кипятили с  $MgSO_4$  6-8 ч, затем фильтровали, фильтрат упаривали досуха и перекристаллизовали, полученные основания Шиффа из гексана (в случае **2** и **7**) или метанола (в случае **1**, **3** - **6**). Шиффовые основания **1-4** синтезированы впервые.

**(R)-[N,N'-бис(2'-Гидроксибензилиден)]-1,2-диамино-3-н-бутилтиопропан (1):**  $[\alpha]_D^{25} = -16,82^\circ$  ( $c=1$ ,  $CHCl_3$ ). Найдено, %: C 68,04; H 6,84; N 7,72.  $C_{21}H_{26}O_2N_2S$ . Вычислено, %: C 68,11; H 7,02; N 7,56. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 0,92 т (3H,  $\underline{CH}_3$ -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 1,38 м (2H, CH<sub>3</sub>- $\underline{CH}_2$ -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 1,55 м (2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{CH}_2$ -CH<sub>2</sub>-S-); 2,60 т (2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{CH}_2$ -S-); 2,82 2д (1H, АВ, S-CH<sub>A</sub>, J=6,36 и 14,05 Гц); 2,96 2д (1H, АВ, S-CH<sub>B</sub>, J=3,81 и 14,0 Гц); 3,64-3,78 (2м, 2H,  $\underline{CH}_2$ -N); 4,11 2д (1H,  $\alpha$ -H, J=3,8 и 6,4 Гц); 6,82-7,42 м (8H, ароматика); 8,36 и 8,42 2с (2H, 2( $\underline{CH=N}$ )).

**(R)-[N,N'-бис(2'-Гидроксибензилиден)]-1,2-диамино-3-фенилтиопропан (2):**  $[\alpha]_D^{25} = -23,02^\circ$  ( $c=1$ ,  $CHCl_3$ ). Найдено, %: C 70,57; H 5,24; N 7,36.  $C_{23}H_{22}N_2O_2S$ . Вычислено, %: C 70,77; H 5,64; N 7,18. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 3,16 2д (1H, АВ, S- $\underline{CH}_A$ , J=6,38 и 13,8 Гц); 3,42 2д (1H, АВ, S- $\underline{CH}_B$ , J=3,8 и 14,0 Гц); 3,72-3,86 2м (2H,  $\underline{CH}_2$ -N); 4,06 м (1H,  $\alpha$ -H); 6,8-7,6 м (13H, ароматика); 8,24 и 8,32 2с (2H, 2( $\underline{HC=N}$ )).

**(R)-[N,N'-бис(2'-Гидроксибензилиден)]-1,2-диамино-3-бензилтиопропан (3):**  $[\alpha]_D^{25} = -24,04^\circ$  ( $c=1$ ,  $CHCl_3$ ). Найдено, %: C 71,04; H 5,68; N 7,18.  $C_{24}H_{24}N_2O_2S$ . Вычислено, %: C 71,28; H 5,94; N 6,93. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 2,70 2д (1H, АВ, S- $\underline{CH}_A$ , J=6,4 и 14,0 Гц); 2,85 2д (1H, АВ, S- $\underline{CH}_B$ , J=4 и 14,0 Гц); 3,60 м (1H,  $\alpha$ -H), 3,74 2м (4H, S- $\underline{CH}_2$ - и  $\underline{CH}_2$ -N); 7,0-7,64 м (13H, ароматика); 8,35 с (2H, 2( $\underline{N=CH}$ )).

**(R)-[N,N'-бис(2'-Гидроксибензилиден)]-1,2-диамино-3-т-бутилтиопропан (4):**  $[\alpha]_D^{25} = -34,06^\circ$  ( $c=1$ ,  $CHCl_3$ ). Найдено, %: C 68,38; H 7,44; N 7,24.  $C_{21}H_{26}O_2N_2S$ . Вычислено, %: C 68,11; H 7,02; N 7,56. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 1,36 с (9H, 3( $\underline{CH}_3$ )); 2,79 2д (1H, АВ, S- $\underline{CH}_A$ , J=6,4 и 14,0 Гц); 2,98 2д (1H, АВ, S- $\underline{CH}_B$ , J=3,8 и 14,0 Гц); 3,66-3,74 2м (2H,  $\underline{CH}_2$ -N); 4,08 2д (1H,  $\alpha$ -H, J=3,8 и 6,4 Гц); 6,78-7,38 м (8H, ароматика); 8,32 и 8,40 2с (2H, 2( $\underline{CH=N}$ )).

Использованные в работе шиффовые основания **5**, **6** и **7** были синтезированы ранее [12].

Синтез хиральных саленовых комплексов  $Cu^{II}$  (**8-14**) проводили по следующей стандартной методике: к раствору 6 ммольей **1-7** в 100 мл  $CH_3OH$  добавляли 6 ммольей  $CuBr_2$  и 12 ммольей  $NaH$ . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 4-6 ч, затем удаляли растворитель, добавляли  $CHCl_3$  и хроматографировали смесь на  $SiO_2$  в системе растворителей  $CH_3COOC_2H_5$ - $CHCl_3$  (3:1). Выход комплексов **8-4** 54-72%.

**Комплекс 8.** Т.пл.= 286-288°C.  $[\alpha]_D^{25} = -237,02^\circ$  ( $c=0,05$ ;  $CHCl_3$ ). Найдено, %: C 58,44; H 5,34; N 6,62.  $C_{21}H_{24}O_2N_2SCu$ . Вычислено, %: C 58,33; H 5,55; N 6,48.

**Комплекс 9.** Т.пл.= 296-299°C.  $[\alpha]_D^{25} = -548,02^\circ$  (c=0,04; CHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 61,38; Н 4,54; N 5,94. C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCu. Вычислено, %: С 61,06; Н 4,42; N 6,19.

**Комплекс 10.** Т.пл.= 304-306°C.  $[\alpha]_D^{25} = -462,18^\circ$  (c=0,04; CHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 61,448; Н 4,54; N 6,32. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCu. Вычислено, %: С 61,80; Н 4,72; N 6,01.

**Комплекс 11.** Т.пл.= 310-312°C.  $[\alpha]_D^{25} = -418,24^\circ$  (c=0,05; CHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 58,04; Н 5,26; N 6,72. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SCu. Вычислено, %: С 58,33; Н 5,55; N 6,48.

**Комплекс 12.** Т.пл.= 312-314°C.  $[\alpha]_D^{25} = -316,12^\circ$  (c=0,05; CHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 61,14; Н 6,36; N 5,98. C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCu. Вычислено, %: С 61,47; Н 6,56; N 5,74.

**Комплекс 13.** Т.пл.= 324-327°C.  $[\alpha]_D^{25} = -684,04^\circ$  (c=0,05; CHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 64,02; Н 5,84; N 5,26. C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCu. Вычислено, %: С 63,78; Н 5,51; N 5,51.

**Комплекс 14.** Т.пл.= 308-310°C.  $[\alpha]_D^{25} = -536,24^\circ$  (c=0,05; CHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 64,14; Н 5,48; N 5,52. C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCu. Вычислено, %: С 64,36; Н 5,75; N 5,36.

**Общая методика каталитического асимметрического алкилирования.** В заполненную аргоном круглодонную двухгорлую колбу помещали 0,01 ммоль катализатора (**8-4**), 1 ммоль основания Шиффа изо-пропилового эфира (R,S)-аланина (**15**) и 0,4 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br (или CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>Br) в 2 мл абс. толуола, затем прибавляли 2,0 ммоль NaOH. Реакционную смесь перемешивали 12 ч в атмосфере аргона. Затем осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха, добавляли 5 мл 5N HCl и гидролизovali основания Шиффа кипячением раствора в течение 5 ч. После удаления растворителя добавляли H<sub>2</sub>O и выделяли аминокислоту ионообменным методом с помощью смолы Ку-2(8 в H<sup>+</sup> форме. Оптическую чистоту выделенной аминокислоты определяли методом энантиомерного ГЖХ анализа (табл.).

## Cu<sup>II</sup> ԻՈՆԻ ՆՈՐ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ $\alpha$ -ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԻ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

Ա. Ս. ՄԱՂՅԱՆ, Ս. Ա. ԴԱՂԱՅԱՆ, Ա. Խ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ն. Ս. ԻԿՈՆՆԻԿՈՎ,  
ՅՆԱ. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ և Մ. ՆՈՐԹ

Մինթեզվել են Cu<sup>II</sup> իոնի նոր քիրալային սալենային կոմպլեքսներ, կազմված սալիցիլալդեհիդի կամ 3,5-դի-*t*-բուտիլսալիցիլալդեհիդի և S-տեղակալված (R)-ցիստեիններից ստացված քիրալային դիամինների Շիֆֆի հիմքերից: Մինթեզված կոմպլեքսները հետազոտվել են բենզիլբրոմիդով կամ ալիբրոմիդով (R,S)-ալանինի իզոպրոպիլային էթերի և բենզալդեհիդի շիֆային հիմքում և ալանինի միջֆազային C-ալկիլացման ռեակցիաներում որպես քիրալային կատալիզատորներ: Արդյունքում սինթեզվել են (R)-

բացարձակ կոնֆիգուրացիայով  $\alpha$ -մեթիլֆենիլալանին և  $\alpha$ -ալիլալանին: Ցույց է տրված սալիցիլալդեհիդի և քիրալային դիամինների շիֆային հիմքերի հետ  $\text{Cu}^{\text{II}}$  իոնի առաջացրած կոմպլեքս կատալիզատորների բարձր ստերեոսարքերակող հատկությունները:

## CHIRAL $\text{Cu}^{\text{II}}$ SALEN-METAL COMPLEXES AS NOVEL CATALYSTS FOR THE ASYMMETRIC SYNTHESIS OF $\alpha$ -SUBSTITUTED $\alpha$ -AMINO ACIDS UNDER PHASE-TRANSFER CATALYSIS CONDITIONS

A. S. SAGHIYAN, S. A. DADAYAN, A. Kh. HOVHANNISYAN, N. S. IKONNIKOV,  
Yu. N. BELOKON' and M. NORTH

A new class of chiral  $\text{Cu}^{\text{II}}$  salen complexes containing Schiff's bases of salicyl or 3,5-di-*t*-butylsalicyl aldehyde and chiral diamines derived from S-substituted (R)-cysteines has been synthesized. Their unique ability to catalyze asymmetric reaction of phase-transfer alkylation of Schiff's bases of alanine esters with benzyl bromide and allyl bromide was resulted in formation of  $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -phenylalanine and  $\alpha$ -allyl- $\alpha$ -alanine of (R)-absolute configuration. High stereoselectivity of the complexes formed using Schiff's bases salicylic aldehyde and chiral diamines was revealed. The alkylation reaction was shown to proceed under phase-transfer catalysis involving at least 2 molecules of the catalyst via homochiral  $\text{Na}^+$  ion-pair formation.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чипенс Г.И., Славинская В.А., Силе Д.Е., Крейле Д.Л., Корчагова Э.Х., Страутиня А.К. // Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1985, с.259.
- [2] Reinhold D.F., Sletzing M. // Pat. USA № 3344023; С.А. 1968, v.68, 96127z.
- [3] Seeboch D., Pfammatter E., Gzamlich V., Breimi T., Kuhnle F., Portmoun S., Tironi I.// Liebigs Ann. Chem., 1992. p.1145.
- [4] O'Donnell M.J., Bennett W.D., Wu S. // J. Am. Chem. Soc., 1989, v.111, p.2353.
- [5] Tang X., Soloshonok V.A., Hruby V. // Tetrahedron: Asymmetry, 2000, v.11, p.2817.
- [6] Belokon' Yu.N., Ikonnikov N.S., Strelkova T.V., Harutyunyan S.R., Saghyan A.S.// Tetrahedron: Asymmetry, 2001, v.12, p.481.
- [7] Casas J., Najera C., Sansano J., Gonzalez J., Saa J., Vega M. // Tetrahedron: Asymmetry, 2001, v.12, p.699.
- [8] Lugo B., Grosby J., Peterson J.A. // Tetrahedron Lett., 1999, v.40, p.1385.
- [9] Horikawa M., Busch-Peterson J., Corey E.J. // Tetrahedron Lett., 1999, v.40, p.3843.
- [10] Belokon' Yu.N., North M., Kublitski V.S., Ikonnikov N.S., Maleev V.I. //Tetrahedron Lett., 1999, v.40, p.6105.
- [11] Белоконь Ю.Н., Петросян А.А., Малеев В.И., Савельева Т.Ф., Гпачев А.В., Иконников Н.С., Сагян А.С. // Изв. АН, сер. хим., 2002, №11, с. 1931.
- [12] Сагян А.С., Амбарцумян А.А., Дадаян С.А., Арутюнян С.Р., Оганесян А.Х., Оганесян А.М., Тараров В.И., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н., Норт М. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с.73.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

547.315.1 + 547.315.2

МЕТИЛИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ-БРОМИРОВАНИЯ ЕНИНОВЫХ  $\alpha$ -  
СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН, Г. У. ПАЛИКЯН, А. С. САРДАРЯН,  
Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

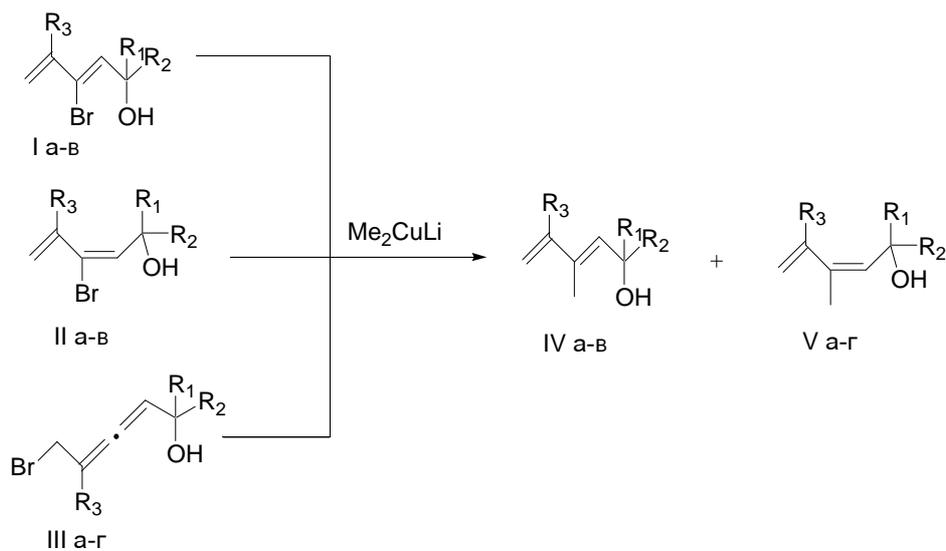
Поступило 15 XII 2003

Метилирование 3-бром-1,3-алкадиен- и 1-бром-2,3-алкадиен-5-олов диметилкупратом лития приводит к синтетически важному пути получения 3-метил-1,3(Z)-алкадиенолов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Известно, что медьорганические соединения, в частности, диалкилкупраты лития, используются в качестве нуклеофилов [1]. Они реагируют с алкил-, аллил-, винил-, арил- и ацилгалогенидами с образованием соответствующих продуктов алкилирования. Алкилирование винилгалогенидов протекает стереоселективно с сохранением конфигурации двойной связи [2-4]. При метилировании йоддиенолов диметилкупратом лития происходит почти полное обращение конфигурации двойной связи [5-7]. Имея в виду, что изомерные йоддиенолы не всегда могут быть выделены в чистом виде, в настоящей работе мы изучили реакцию диметилмедьлития с чистыми изомерами 3-бром-1,3-алкадиен-5-олов, а также с 1-бром-2,3-алкадиен-5-олами – продуктами гидроалюминирования-бромирования ениновых  $\alpha$ -спиртов [8,9].

Обрабатывая 3-бром-1,3(Z)-алкадиен-5-олы Ia в эфирном растворе диметилмедьлития (5 экв.) в эфире при  $-5^{\circ}\text{C}$ – $-15^{\circ}\text{C}$ , получили смесь геометрических изомеров 3-метил-1,3-алкадиен-5-олов с преобладанием Z-изомера (табл.) [5-7].



а)  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ , б)  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ , в)  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ , г)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{изо} - \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

3-Бром-1,3(E)-алкадиен-5-олы II а-в реагируют с диметилкупратом лития аналогичным образом, образуя соответствующие продукты реакции. В этом случае инверсия конфигурации двойной связи составляет 4-6%.

Таблица

#### Изомерный состав продуктов метилирования бромдиенолов

Исходный бромдиенол	Состав продуктов, %		Суммарный выход
	E-изомер, IV	Z-изомер, V	
Ia	13	87	57
Iб	11	89	61
Iв	29	71	63
IIa	6	94	65
IIб	4	96	61
IIв	5	95	57
IIIa	9	91	62
IIIб	10	90	64
IIIв	6	94	69
IIIг	2	98	66

Метилирование алленовых бромдиенолов III а-г протекает регио- и стереоселективно, образуя 3-метил-1,3(Z)-алкадиен-5-олы с 91-98% изомерной чистотой.

Соотношение метилированных продуктов определено по ГЖХ и ПМР. Реакцией метилирования получается до 15% незамещенного

диенола, который является итогом образования медьорганического соединения. Последнее легко превращается в метилированный продукт, если до обработки к реакционной смеси добавлять йодистый метил. Эти необычные стереохимические результаты хорошо интерпретируются с учетом действий пространственных факторов в конфигурационно нестабильных диеновых металлоорганических производных [7].

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе "Varian VXR-300", рабочая частота 300 МГц, приведены б (м.д.) КССВ (Гц) относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ . ИК спектры сняты на приборе "UR-20". ГЖХ анализ соединений осуществлен на приборе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м x 0,25 мм с жидкой фазой SE-30, газ-носитель – азот, скорость 3 мл/мин. ТСХ анализ проведен на пластинах "Silufol UV-254", обнаружение – раствором  $\text{KMnO}_4$ . Бромдиенолы получены из соответствующих ениолов путем гидроалюминирования-бромирования и анионотропной перегруппировкой алленовых бромспиртов [8,9].

### Общая методика

**Метилирование бромдиенолов I-III.** К суспензии 19,1 г (0,1 моля) йодистой меди в 60 мл абсолютного эфира при  $-30^\circ$  прибавили по каплям 108,7 мл 0,184 М раствора метиллита (0,2 моля) в эфире в токе аргона. Реакционную смесь нагрели до  $-10^\circ$  и прибавили эфирный раствор 0,025 моля бромдиенола, перемешали при  $0^\circ$ – $5^\circ$  2 ч, оставили на ночь при  $0^\circ$ . Затем прибавили 7,1 г (0,05 моля) йодистого метила, перемешали при  $0^\circ$ – $5^\circ$  1 ч, оставили при  $0^\circ$  и на следующий день обработали насыщенным раствором хлористого аммония при  $0^\circ$ . Отфильтровали осадок, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили сернокислым магнием и после удаления растворителя перегнали в вакууме. С помощью ГЖХ и ПМР идентифицированы следующие соединения:

**(2E)-3-Метил-2,4-пентадиен-1-ол IVa:**  $T_{\text{кип.}} 44-46^\circ/1$  мм, ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,72 (3H, с,  $\text{C}_3\text{-CH}_3$ ), 4,12 (1H, уш. с., OH), 4,20 (2H, д,  $J=5,4$ ;  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 4,98 (1H, дд,  $J_1=10,7$ ;  $J_2=1,6$ ;  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 5,14 (1H, дд,  $J=17,4$ ;  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 5,58 (1H, т,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 6,32 (1H, дд,  $\text{C}_4\text{-H}$ ) [10].

**(2Z)-3-Метил-2,4-пентадиен-1-ол Va:**  $T_{\text{кип.}} 44-46^\circ/1$  мм, ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,80 (3H, с,  $\text{C}_3\text{-CH}_3$ ), 3,82 (1H, уш. с., OH), 4,19 (2H, д,  $J=6,8$ ;  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 5,10 (1H, дд,  $J_1=10,8$ ;  $J_2=1,5$ ;  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 5,22 (1H, дд,  $J=17,3$ ;  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 5,51 (1H, т,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 6,70 (1H, дд,  $\text{C}_4\text{-H}$ ) [10].

**(3E)-4-Метил-3,5-гексадиен-2-ол IVб:**  $T_{\text{кип.}} 71-73^\circ/4$  мм, ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,20 (3H, д,  $J=6,4$ ;  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 1,74 (3H, с,  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ), 4,23 (1H, уш. с., OH), 4,62

(1H, м, C<sub>2</sub>-H), 4,98 (1H, дд, J<sub>1</sub>=10,8; J<sub>2</sub>=1,0; C<sub>6</sub>-H), 5,14 (1H, дд, J=17,0; C<sub>6</sub>-H), 5,43 (1H, д, J=7,5; C<sub>3</sub>-H), 6,29 (1H, дд, C<sub>5</sub>-H) [11].

**(3Z)-4-Метил-3,5-гексадиен-2-ол Vб:** T<sub>кип.</sub>71-73°/4 мм, ЯМР <sup>1</sup>H: 1,19 (3H, д, J=6,5; C<sub>1</sub>-H), 1,77 (3H, с, C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,08 (1H, уш. с., OH), 4,74 (1H, м, C<sub>2</sub>-H), 5,10 (1H, дд, J<sub>1</sub>=10,8; J<sub>2</sub>=1,4; C<sub>6</sub>-H), 5,21 (1H, дд, J=17,2; C<sub>6</sub>-H), 5,34 (1H, д, J=7,5; C<sub>3</sub>-H), 6,70 (1H, дд, C<sub>5</sub>-H) [11].

**(3E)-2,4-Диметил-3,5-гексадиен-2-ол IVв:** T<sub>кип.</sub>64-66°/2 мм, ЯМР <sup>1</sup>H: 0,93 (6H, с, C<sub>1</sub>-H, C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,52 (3H, с, C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 3,60 (1H, уш. с., OH), 4,52 (1H, д, J=12,0; C<sub>6</sub>-H), 4,75 (1H, д, J=17; C<sub>6</sub>-H), 5,25 (1H, м, C<sub>3</sub>-H), 5,95 (1H, дд, C<sub>5</sub>-H) [5].

**(3Z)-2,4-Диметил-3,5-гексадиен-2-ол Vв:** T<sub>кип.</sub>64-66°/2 мм, ЯМР <sup>1</sup>H: 1,31 (6H, с, C<sub>1</sub>-H, C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,80 (3H, с, C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,80 (1H, уш. с., OH), 5,10 (1H, д, J=12,0; C<sub>6</sub>-H), 5,17 (1H, д, J=17; C<sub>6</sub>-H), 5,55 (1H, м, C<sub>3</sub>-H), 7,45 (1H, дд, C<sub>5</sub>-H) [5].

**(4Z)-2,5,6-Триметил-4,6-гептадиен-3-ол Vг:** T<sub>кип.</sub>57-59°/2 мм, ЯМР <sup>1</sup>H: 0,86 и 0,95 (6H, д, J=6,2; C<sub>1</sub>-H, C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,65 (1H, м, C<sub>2</sub>-H), 1,82 (6H, с, C<sub>5</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,01 (1H, т, J=6,5; C<sub>3</sub>-H), 4,73 (1H, д, J=1,2; C<sub>7</sub>-H), 4,91 (1H, д, C<sub>7</sub>-H), 5,21 (1H, д, C<sub>4</sub>-H) [7].

## ԵՆԻՆԱՅԻՆ $\alpha$ -ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՑՄԱՆ-ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԵԹԻԼԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Գ. Ու. ՓԱԼԻԿՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ,  
Ճ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Լիթիումի դիմեթիլկուպրատով 3-բրոմ-1,3-ալկադիեն- և 1-բրոմ-2,3-ալկադիեն-5-ոլերի մեթիլացումը բերում է սինթետիկ տեսակետից կարևոր 3-մեթիլ-1,3(Z)-ալկադիեն-5-ոլերի ստացման եղանակի:

## METHYLATION OF HYDROALUMINATION-BROMINATION PRODUCTS OF ENYNIQUE $\alpha$ -ALCOHOLS

O. A. GHARIBYAN, G. U. PALIKYAN, A. S. SARDARYAN,  
J. A. CHOBANYAN and Sh. H. BADANYAN

Methylation of 3-brom-2,3-alkadiene-5-ols and 1-brom-2,3-alkadiene-5-ols by lithium dimethylcuprate leads to a synthetically important route of obtaining 3-methyl-1,3(Z)-alkadienols.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Posner G.H.* An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents. New York, Wiley, 1980.
- [2] *Corey E.J., Posner G.H.* // J.Am.Chem.Soc., 1967, v.89, p.3911.
- [3] *Corey E.J., Posner G.H.* // J.Am.Chem.Soc., 1968, v.90, p.5615.
- [4] *Posner G.H.*// Org.React. 1975, v.22, p.253.

- [5] *Khrimian A.P., Gharibian O.A., Streinz L., Wimmer Z., Romanuk M., Badanian Sh.O.* // Collect.Czech.Chem.Comm. 1989, v.54, p.3284.
- [6] *Хримян А.П., Гарибян О.А., Макарян Г.М., Паносян Г.А., Баданян Ш.О.* // ЖОрХ, 1992, т.28, с.1148.
- [7] *Хримян А.П., Гарибян О.А., Паносян Г.А., Маилян Н.Ш., Киноян Ф.С., Макарян Г.М., Баданян Ш.О.* // ЖОрХ, 1993, т.29, с.2351.
- [8] *Гарибян О.А., Паликян Г.У., Баданян Ш.О.* // ЖОрХ, 2000, т.36, с.1462.
- [9] *Gharibian H., Palikian G., Badanian Sh., Paulsen K., Melikyan G.* // Helv.Chim.Acta 2000, v.83, p.3291.
- [10] *Eisch J.J., Kaska W.C.* // J. Am. Chem. Soc., 1966, v.88, p. 2213.
- [11] *Zweifel G., Murray R.E., On H.P.* // J. Org. Chem., 1981, v.46, p.1292.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.64+541.49

КОМПЛЕКСЫ АЦЕТАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С СЕТЧАТЫМ СОПОЛИМЕРОМ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА  
С ТРИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОМ В КАЧЕСТВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА К ВИНИЛАЦЕТАТУ

Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

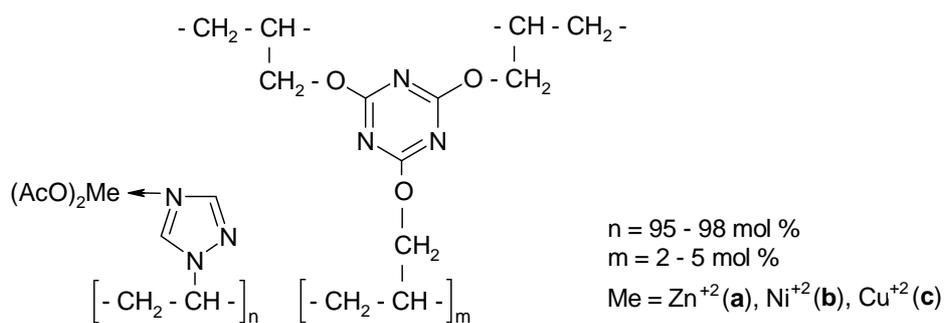
Поступило 26 IV 2005

Установлено, что сетчатый сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизо-циануратом является хорошим комплексообразователем для ацетатов  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$ . Синтезированные комплексы успешно катализируют реакцию присоединения 3(5)-метилпиразола к винилацетату.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Установлено, что сетчатый сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизоциануратом является хорошим комплексообразователем для ацетатов двухвалентных металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ). Комплексы легко получаются при нагревании (60-70°C) сополимера с ацетатами металлов (массовое соотношение 1:1) в смеси уксусной кислоты и метанола.

Строение полученных комплексов **Ia-c** установлено методом ИК спектроскопии. В ИК спектре исходного макролиганда наблюдается полоса поглощения в области  $1510 \text{ см}^{-1}$ , характерная для триазольного кольца, которая в комплексах сдвигается в высокочастотную область ( $1525 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о комплексообразовании между атомами  $\text{N}^4$  триазольного кольца и металла [1,2].



**I a-c**

Физико-химические константы полимерных комплексов приведены в табл. 1.

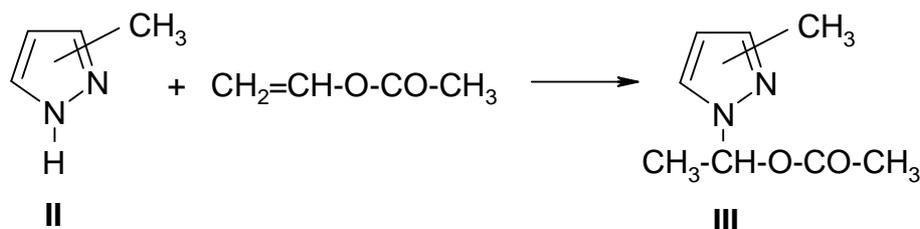
Таблица 1

**Иммобилизация ацетатов двухвалентных металлов на шпите сополимеры  
1-винил-1,2,4-триазола с триаллизиоциануратом  
(количества сополимера и металла – 1 л)**

Содержание кросс-агента, мол. %	Выход комплекса, г	Содержание $\text{Me}(\text{OAc})_2$ в пересчете на комплекс, %
2 <sup>a</sup>	1,70	41,1
5 <sup>a</sup>	1,68	40,04
2 <sup>b</sup>	1,75	42,8
5 <sup>b</sup>	1,70	41,1
2 <sup>c</sup>	1,78	43,8
5 <sup>c</sup>	1,76	43,1

$\text{Me} = \text{Zn}^{+2} \text{ (a)}, \text{Ni}^{+2} \text{ (b)}, \text{Cu}^{+2} \text{ (c)}$

Полученные полимерные комплексы оказались эффективными гетерогенными катализаторами присоединения 3(5)-метилпиразола (II) к винилацетату. Установлено, что оптимальная температура процесса составляет 20-25°C, выход аддукта III за 24 ч – 69-86%.



Без катализатора реакция не идет. Исследования показали, что сокращение времени реакции за счет повышения температуры процесса нежелательно, т. к. при этом ускоряются побочные реакции, в частности, имеет место ацилирование 3(5)-метилпиразола (табл.2).

По окончании реакции катализатор отфильтровывается, промывается и сушится, после чего может использоваться снова.

Таблица 2

**Присоединение 3(5)-метилпиразола к винилацетату в присутствии  
ацетатов двухвалентных металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ),  
закрепленных на поливинилтриазольной матрице**

Катализатор	Температура реакции, °С	Время, ч	Выходы продуктов реакции, %	
			N-( $\alpha$ -Ацетокси-этил)-3(5)-метилпиразол	N-Ацетил-3(5)-метилпиразол
Pyr-Zn(OAc) <sub>2</sub>	20-25	24	70,0	12,0
	75	4	26,0	52,0
Pyr-Ni(OAc) <sub>2</sub>	20-25	24	77,0	8,0
	75	4	48,0	24,0
Pyr-Cu(OAc) <sub>2</sub>	20-25	24	86,6	5,4
	75	4	69,0	12,0

Таким образом, синтезированные комплексы успешно катализируют процесс присоединения 3(5)-метилпиразола к винилацетату при комнатной температуре (20-25°C). Полученный аддукт III, как уже было показано в [3], является ценным продуктом для синтеза 1-винил-3(5)-метилпиразола.

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord 75-JR" в тонком слое и в таблетках с KBr (полимерные образцы). Хроматографический анализ проведен на приборе "ЛХМ-8МД", колонка длиной 1,5 м, заполненная инертном "AW-HMDS" (0,20-0,25 мм), пропитанным 10 % "Carboxax - 20M", скорость газа-носителя (гелий) – 50 мл/мин. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты на спектрометре "Bruker-300" с рабочей частотой 300 МГц в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. Сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом получен по методике [4].

**Комплексы ацетатов двухвалентных металлов с сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом.** В колбу с обратным холодильником помещают 1,0 г сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом (содержание кросс-агента 2-5 %), 1,0 г ацетата соответствующего двухвалентного металла ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ), 10 мл уксусной кислоты и 20 мл метанола. Смесь нагревают в кипящем метаноле (60°C) в течение 1 ч. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, сушат при 60°C/10 мм рт ст до постоянной массы. Получено 1,68-1,78 г комплексов Ia-с, содержащих 40-49% Me(OAc)<sub>2</sub> (табл.1).

**Присоединение 3(5)-метилпиразола к винилацетату.** К 1,75 г катализатора Ia (содержащего 0,75 г ацетата меди) прибавляют 4,1 г (0,05 моля)

3(5)-метилпиразола (II) и 9,3 г (0,11 моль) винилацетата при комнатной температуре. Через сутки катализатор отфильтровывают и промывают эфиром. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получено 7,3 г (86,6 %) 1-( $\alpha$ -ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразола (III) (соотношение изомеров по ГЖХ 3:1) с т.кип. 65-72°C/1 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4770,  $d_4^{20}$  1,0718. ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо), 1740 (C=O). Найдено, %: N 16,80.  $C_8H_{12}N_2O_2$ . Вычислено, %: N 16,60. ЯМР  $^1H$  спектр,  $\delta$ , м.д.,  $J$  (Гц): 1,80 д (3H,  $J=6,2$ , C-CH<sub>3</sub>), 2,12 с (1,8H, 3-CH<sub>3</sub>), 2,32 с (1,2H, 5-CH<sub>3</sub>), 2,25 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 5,92 д (0,4H,  $J=2,0$ , 4-H), 5,92 д (0,6H,  $J=2,3$ , 4-H), 6,52 кв (1H,  $J=6,2$ , N-CH), 7,24 д (0,4H,  $J=2,0$ , 3-H), 7,40 д (0,6H,  $J=2,3$ , 5-H).

Выход N-ацетил-3(5)-метилпиразола 0,32 г (5,4%), т.кип. 75°C/10 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4930,  $d_4^{20}$  1,0701. ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо), 1720 (C=O). Найдено, %: N 22,49.  $C_6H_8N_2O$ . Вычислено, %: N 22,58. ЯМР  $^1H$  спектр  $\delta$ , м.д.,  $J$  (Гц): 2,37 с (3H, 3(5)-CH<sub>3</sub>), 2,62 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 5,93 д (1H,  $J=2,3$ , 4-H), 8,1 д (1H,  $J=2,3$ , 3(5)-H).

Опыты с остальными катализаторами проведены аналогично (табл.2).

### ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱՑԵՏԱՏՆԵՐԻ ԿՈՍՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԸ՝ ՏՐԻԱԼԻԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ԵՎ 1-ՎԻՆԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ՑԱՆՑԱՎՈՐ ՀԱՍՏԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ՀԵՏ ՈՐՊԵՍ 3(5)-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

#### Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Պարզվել է, որ տրիպլիլիզոցիանուրատի հետ 1-վինիլ-1,2,4-տրիազոլի ցանցավոր համապոլիմերը լավ կոմպլեքսագոյացուցիչ է հանդիսանում  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  և  $Ni^{+2}$ -իոնների ագետատների համար: Մինրեզված կոմպլեքսները մեծ հաջողությամբ կատալիզում են 3(5)-մեթիլպիրազոլին վինիլացետատի միացման ռեակցիան:

### COMPLEXES OF BIVALENT METALS' ACETATES WITH NET CO-POLYMER OF TRIALLILIZOCIANURATE AND 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE AS UNIFICATIVE HETEROGEN CATALYZERS OF 3(5)-METHYLPYRAZOLE AND VINYLACETAT

#### G. V. HASRATYAN

It was established, that net co-polymer of triallilizocianurate and 1-vinyl-1,2,4-triazole is a fine complexor for bivalent metals' ( $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  and  $Ni^{+2}$ ) acetates, and these complexes are good catalyzers for unification reaction of 3(5)-methylpyrazole and vinylacetat.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аттарян О.С., Асратян Г.В., Гавалян В.Б., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г.* // Коорд. химия, 1989, т. 15, вып. 5, с. 707.
- [2] *Садименко А.П., Гарневский А.Д., Шейнкер В.Н., Осипов О.А.* // ХГС, 1983, №10, с. 1299.
- [3] *Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 92.
- [4] *Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Разводовский Е.Ф., Берлин Ал.Ал., Ениколопан Н.С., Воронков М.Т.* // А.с. 823386 (СССР) // Б.И. 1981, №15.

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

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541+541.452

**ГЕНЕЗИС “ИНВЕРТИРОВАННОЙ” КИСЛОТНОСТИ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ВОДЕ**

**А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН,  
К. А. ПЕТРОСЯН и Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 2004

В последние годы нам удалось найти версию о регио- и стереохимии органических реакций, предсказания которой почти всегда оправдываются на практике [1-8]. Предпосылкой успеха стал подход, построенный на основе уточненных представлений о движущих силах химической реакции [1-7]. Суть уточнения – замена общепринятых единиц оценки движущей силы химической реакции на стандартные признаки атомов, имеющие также тензорные свойства. Это частичные ионные характеры связей Полинга, а точнее, электроотрицательности атомов. Другое важное положение подхода – необходимость превосходства силы реагента (инициатора реакции) над силами субстрата, противодействующими начатым реагентом изменениям. При ее превосходстве реакция происходит до образования связей со стандартными значениями ионных характеров связей, а при недостатке ведет к остановке процесса на стадии образования донорно-акцепторного комплекса.

Благодаря этим уточнениям удастся сделать адресное (следовательно, более точное) отнесение свойств атомов молекул, чем это возможно при применении классических подходов термодинамики или кинетики. Это чисто электронная версия донорно-акцепторного взаимодействия, в которой мерой сил средств атомов субстрата и реагента служит ионный характер химической связи, т.е. признак, зависящий только от электроотрицательности контактирующих между собой атомов. Как правило, эти принципы не имеют исключения, а их

обнаружение становится путеводителем для поиска новых свойств молекул или переходных состояний.

Среди решенных по этой схеме задач – регио- и стереохимия элиминирования [1,2], присоединение по двойной связи C=C и C=O [3,4], оптическая индукция и рацемизация [5], каталитические свойства молекул и ряд других [6-8].

В свете этих представлений довольно подозрительными показались данные литературы, согласно которым, кислотность безводных галогеноводородов растет параллельно росту ионного характера связи H-галоген, а их водных растворов – в противоположном направлении [9-13].

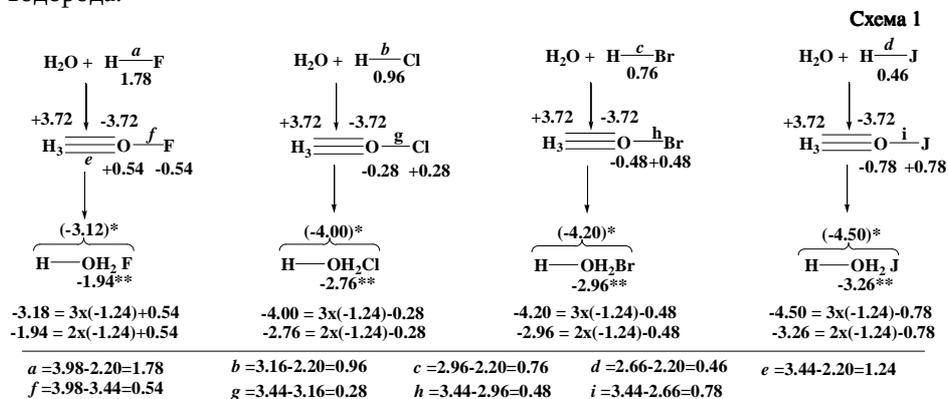
Как известно, эту аномалию принято относить к различию ионных радиусов фтор-, хлор-, бром- и йод-ионов, несмотря на то, что радиусы этих ионов (119, 167, 182 и 206 *пикометр*) отличаются друг от друга не так разительно (1:1.4:1.57:1.8), как кислотности соответствующих галогеноводородных кислот, различие которых достигает многих порядков ( $10^{-4}$ :  $10^7$ :  $10^9$ :  $10^{11}$ , т. е. почти на 1:  $10^{11}$ :  $10^{13}$ :  $10^{15}$ ) [9-13].

Не вдаваясь в тонкости других причин этого противоречия, мы рассмотрели проблему в свете указанной выше версии донорно-акцепторного взаимодействия [1-7]. Выяснилось, что наблюдаемую инверсию кислотности также можно обусловить изменением ионного характера химической связи; до сих пор эту зависимость не удавалось обнаружить лишь потому, что учитывалась только часть той информации, которая носит этот показатель (ионный характер) взаимовлияния атомов, – будь это дискретная молекула или переходное состояние, ведущее к образованию продуктов реакции [10-15].

В этом можно убедиться, если учесть два важных обстоятельства (схема 1). Первое – в водной среде галогеноводороды существуют не как таковые, а только в виде галогенидов оксония [12]. Второе – ионный характер – тензор, который, помимо величины силы взаимного притяжения атомов (величины *e*, *f*, *g*, *h*, *i*), подразумевает также индуцирование на одном из атомов химической связи положительного, а на другом – отрицательного заряда (на схеме они снабжены знаками + и -). Это означает, что при оценке силы взаимовлияния атомов водорода и галогена следует учитывать не ионные характеры связей в галогеноводородах (*a*, *b*, *c*, *d*), которые перестают существовать, как только они соприкасаются с водой, а в соответствующих им галогенидах оксония. Также следует учитывать не только величину полярности, передающейся через оксониевый кислород, но и ее направление (знак заряда, индуцирующийся на атомах молекулы).

Действительно, если учтем, что при таком взаимовлиянии оксониевый атом фтора (первый столбец схемы 1) наводит на кислород положительный заряд, соответствующий (но не равный) +0.54

единицам электроотрицательности  $[-3.44 - (-3.98) = +0.54]$ , то станет ясно, что оно сводится к “окислению” кислорода атомом фтора и к “восстановлению” последнего на такую же величину электроотрицательности ( $-0.54$ ). Это, естественно, приводит к уменьшению плотности электрона на атоме кислорода (величины  $-3.72$  до  $-3.18$ ), а следовательно, и к уменьшению его акцидифицирующего влияния на связанные с ними атомы водорода.



где 2,20, 2,66, 2,96, 3,16, 3,44 и 3,98 – электроотрицательности водорода, йода, брома, хлора, кислорода и фтора, соответственно. \*Суммарный заряд, который по величине и полярности соответствует сумме ионных характеров и полярности, наведенных заместителями кислорода на него. \*\*Суммарный акцидифицирующий эффект дигидрогалогеноксония на водород отдельно взятой связи Н-О.

Такое же частичное “окисление-восстановление” происходит у остальных молекул галогенидов оксония (три следующие столбцы схемы), с той лишь разницей, что на этот раз бо(льшую электроотрицательность (окисляющее свойство) выказывает уже кислород, а не атомы хлора, брома или йода, электроотрицательности которых равны 3,44, 3,16, 2,96 и 2,66, соответственно. По этой причине отрицательные заряды ( $-0,28$ ,  $-0,48$  и  $-0,78$  единиц ионного характера связи – е.и.х.) индуцируются не на атомах хлора, брома или йода, а кислорода; по существу происходит такое же восстановление кислорода (т.е. повышение его акцидифицирующего влияния), какое обнаруживается при взаимодействии тех же атомов кислорода с атомами водорода в оксониевом ионе  $\text{H}_3\text{O}^+$  [всего  $3x(-1,24) = -3,72$  е.и.х.]. В итоге оксониевый кислород, помимо индуцированного на нем атомами водорода избытка электронов ( $-3,72$  е.и.х.), приобретает порцию заряда, индуцированного атомами хлора, брома и йода, повышая свое акцидифицирующее влияние до  $-4,00$ ,  $-4,20$  и  $-4,50$  е.и.х., соответственно. Выходит, на оксониевом атоме кислорода индуцируется заряд, который соответствует алгебраической сумме зарядов, наводящихся всеми его

заместителями – тремя атомами водорода и одним атомом галогена (-3,18<-4,0<-4,20<-4,50). Таким образом, ацидифицирующее влияние, которое испытывает каждый из атомов водорода отдельно взятой связи Н-О оксоний галогенида, падает в соответствии с рядом -1,94<<-2,76<-2,96<<-3,26 (цифры под третьей строкой формул), т.е. в последовательности, совпадающей с экспериментально наблюдающейся кислотностью галогеноводородов в водной среде ( $\text{H}_3\text{O}^+\text{F} << \text{H}_3\text{O}^+\text{Cl} < \text{H}_3\text{O}^+\text{Br} < \text{H}_3\text{O}^+\text{J}$ ), что соответствует ряду:  $\text{HF} << \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$ ) [9-13]. Аналогия между этим и общепринятым подходом оценки влияния заместителей на протонную или гидридную активности водорода связей С-Н в молекулах типа  $\text{H-CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  (галоформов, изобутана, малонового эфира и т.д.) очевидна.

Совокупность этих данных говорит о том, что «водные растворы» галогеноводородов (в сущности, галогениды оксония) обнаруживают не некую аномалию в своих свойствах, как это воспринимается в химической литературе [9-15], а поведение, которое можно предсказать на основе таких признаков, какими являются электроотрицательности вовлеченных в реакцию атомов.

### **ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅՆՈՒԹՅԱՆ «ԴԱՐՁԻ» ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԹՈՐ**

**Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ժ. Լ. ՋԱՆՁՈՒԷՅԱՆ**

Վերջին տարիներին գրականության մեջ ձևավորվել է քիմիական ռեակցիաների շարժիչ ուժերի մեկնաբանման մի վարկած, որի համաձայն ռեակցենտի և սուբստրատի մրցակցող ուժերի բնույթը կարելի է գնահատել կիսաքանակորեն էլնելով ատոմների էլեկտրաբացասականության աղյուսակային արժեքներից: Դա քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմների նկարագրության զուտ էլեկտրոնային վարկած է, որը (որպես կանոն) բացառություններ չունի: Առաջնորդվելով նրա սկզբունքներով հնարավոր է լինում բացահայտել և լուծել սինթեզի և տեսության այնպիսի խնդիրներ, որոնք կարող են անհասանելի մնալ դասական պատկերացումների համար: Այդպիսի մի անումալ դեպք է այն հակասության բացահայտումը, ըստ որի անջուր և ջրային լուծույթներում գտնվող հալոգենաջրածինների թթվայնությունը փոփոխվում է տարբեր օրինաչափություններով:

Առաջին դեպքում՝ նրանց թթվայնությունը աճում է C-հալոգեն կապի իոնական բնույթին զուգընթաց ( $\text{HF} >> \text{HCl} > \text{HBr} >> \text{HJ}$ ), իսկ երկրորդում՝ բոլորովին հակառակ ողորկությամբ ( $\text{HJ} >> \text{HBr} > \text{HCl} >> \text{HF}$ ): Ենթադրվում է, որ վերջին հանգամանքը պայմանավորված է հալոգեն-իոնների շառավիղների տարբերություններով:

Սույն հաղորդման մեջ ցույց է տրվում, որ համընդհանուր ճանաչում գտած վարկածը իրատես չէ. հալոգենաջրածնական թթուների թթվայնության այդ դարձը նույնպես ունի էլեկտրոնային բնույթ: Դրանում համոզվելու համար անհրաժեշտ է միայն նկատի առնել, որ ջրային լուծույթներում հալոգենաջրածինները գտնվում են օքսոնիումի հալոգենիդների ձևով, որոնցում հալոգենի և ջրածնի ատոմների փոխազդեցությունները իրականանում են թթվածնի ատոմի միջնորդությամբ: Դրա հետևանքով տեղի է ունենում թթվածնի բացասական լիցքի լրացուցիչ աճ ոչ միայն ջրածնի (-1.24), այլ նաև քլորի (-0.28), բրոմի (-0.48) և յոդի (-0.78), սակայն՝ ոչ ֆտորի ատոմի հաշվին: Վերջին դեպքում արդեն ինքը ֆտորն է օքսիդացնում թթվածնի ատոմին ( $3.98 - 3.44 = 0.54$ )՝ թթվածնի էլային լիցքը -3.72-ից իջեցնելով -3.18-ի (նվազեցնելով +0.54 միավորով):

Այս ամենի արդյունքում օքսոնիումային H-O կապի ջրածնի թթվայնություն վրա ազդող լիցքերի չափերը փոփոխվում են ըստ  $-1.94 \ll -2.76 \ll -2.96 \ll -3.26$  անհավասարության, պայմանավորելով հալոգենաջրածնական թթուների հանրահայտ փորձական արդյունքները  $H_3O^+F \ll H_3O^+Cl < H_3O^+Br \ll H_3O^+J$ : Այլ խոսքով ասած՝ այդ «անոմալիայի» էությունը մինչև օրս չի հասկացվել զուտ այն պատճառով, որ գրականության մեջ քիմիական ռեակցիաների շարժիչ ուժերի մասին գոյություն ունեցող կարծիքը թյուր է, իսկ նրանց գնահատման չափանիշները՝ սխալ ու անընդունելի:

## THE ORIGIN OF HYDROGEN HALIDES “INVERTED” ACIDITY IN WATER

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN, K. A. PETROSYAN and J. L. DJANJULYAN

Recently we proposed the new version on the driving forces of chemical interactions, according to which the reagent and substrate competing forces may be evaluated in the terms of atoms common electronegativity. It is the purely electronic version, following to which one may reveal and solve the problems of theory and synthesis, which remain even inaccessible for the well recognized principles of organic chemistry. This generalization as a rule has not any exceptions. On that reason any deviation serves as the guidance for the reveal of the new properties of molecules or transition states.

On the basis of this knowledge it seems doubtful, that the hydrohalogens acidity in those pure state and in water solution is ascribed to different indications. More exactly speaking in the first case the observed acidity is ascribed to the H-halogen bond ionic characters ( $HF \gg HCl > HBr \gg HJ$ ), whereas in water solutions – to halide ion radius sizes, which as well as the acidity of acids fall down in the range:  $HJ \gg HBr > HCl \gg HF$ . We can argue, that indeed in both cases the observing acidity has the same origin; the acidity of hydrohalogenic acids in the pure state, as well as in water solutions depends on the ionic character of the bond. For the understanding of the essence of our finding it must be taken into consideration, that in water solutions hydrohalogenic acids exist only as oxonium halides, in which the halogen acidification power is transformed to hydrogen atoms through the oxonium oxygen. Therefore we can show, that in the case of oxonium chloride, bromide and iodide the amounts of electron densities are transformed to oxonium oxygen, which are proportional to the ionic characters of the bonds O-Cl (-0.28), O-Br (-0.48) and O-J (-0.78). This leads to the increasing of the starting state electronic power of oxonium oxygen from the same starting value (-3.72) up to the sizes: -4.00, -4.20 and -4.50 for oxonium chloride, bromide and iodide, correspondingly. Unlike the latter cases, in the oxonium fluoride due to its lower electronegativity (3.44) in comparance with fluorine (3.98), the oxygen, and not the fluorine atom is oxidised (by +0.54 units of electronegativity;  $3.94 - 3.44 = 0.54$ ). It leads to the decreasing of the negative charge on the oxonium oxygen and the subsequent suppression of the acidifying impact of the dihydrofluorooxonium residue on the hydrogen of the H-O bond. Therefore the relation is observed ( $-1.94 \ll -2.76 \ll -2.96 \ll -3.26$ ), which is in full accordance with the experimental data and the experimental reactivity range of hydrohalogenic acid in water (that is:  $H_3O^+F \ll H_3O^+Cl < H_3O^+Br \ll H_3O^+J$ ). In other words, the essence of this anomaly was remained inaccessible just because of the shortcomings or false modes in the evaluation of the chemical interaction driving forces.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, вып 5, с. 776.
- [2] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [3] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* //ЖОХ, 2002, т. 72, вып 5, с. 821.
- [4] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [5] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* 13-th International Symposium on Chirality, 2001, Orlando, US, Abstract book, p. 55.
- [6] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* International Enikolopov's Redings, Yerevan 2003, p. 22.
- [7] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A. Esayan V.A.* International Enikolopov's Redings, Yerevan 2003, p. 25.
- [8] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Авакян О.В., Обосян Н.Г.* // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып 2, с. 315.
- [9] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия, строение вещества и реакционная способность. М. Химия, 1987, 696 с.
- [10] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Наука, 1978, 684 с.
- [11] *Общая химия* // под ред. Соколовской, М., МГУ, 1980, 724 с.
- [12] *Барнард А.* Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 1968, 361 с.
- [13] *Справочник химика*, т. 3, М., Химия, 1954, с. 78.
- [14] *Пирсон Р. Дж.* // Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 7, с. 1259.
- [15] *Pearson R.G.* // J. of Chem. Edu., 1999, v. 76, №2, p. 267.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 546.492. 547.3. 547.442.3

ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТИЛЕН И ПРОПАРГИЛОВЫЙ СПИРТ  
В РЕАКЦИЯХ С СН-КИСЛОТАМИ

Ж. А. ЧОБАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 V 2005

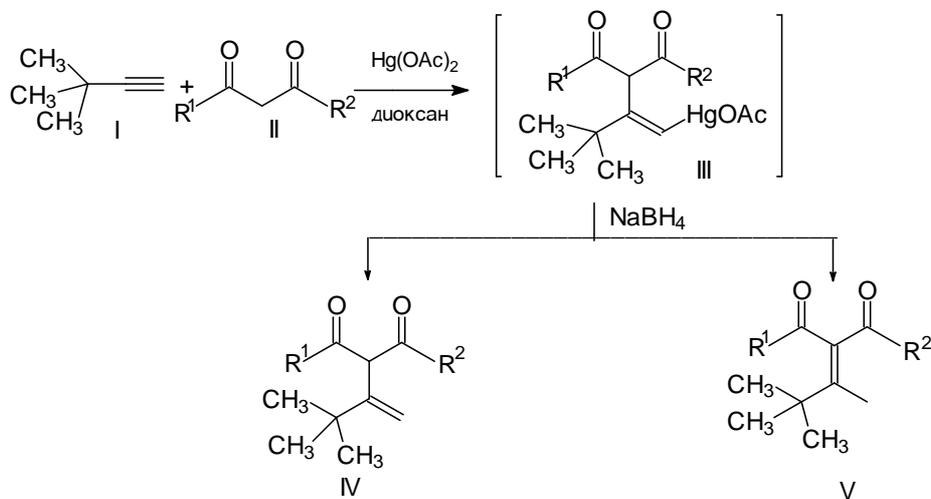
Осуществлено взаимодействие производных ацетиленов с СН-кислотами. Трет-бутилацетилен реагирует с СН-кислотами в диоксане в присутствии ацетата ртути с образованием продуктов винилирования и производных кетонов в соотношении 1:6 (по ГЖХ). Замена диоксана на ДМСО и нагревание реакционной смеси приводят к исключительному получению производных кетонов. Реакция пропаргилового спирта с СН-кислотами приводит к образованию замещенных фуранов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Ранее были разработаны методы функционализации непредельных систем с использованием СН-кислот в реакциях присоединения при электрофильном содействии ацетата ртути II [1-4]. Так, было показано, что некоторые СН-кислоты в диоксане гладко алкенилируются алкинами, а в ДМСО протекает внутримолекулярная циклизация в результате перемещения  $\pi$ -двойной связи в  $\pi$ -положение с образованием производных фурана [1, 2, 5].

Казалось целесообразным вовлечение в реакцию с СН-кислотами и трет-бутилацетиленов I [6], поскольку в нем отсутствуют атомы водорода у углерода, связанного с терминальной ацетиленовой группой, что исключает возможность вышеуказанной прототропии. Реакцию проводили в диоксане при 60-65°C, используя в качестве СН-кислоты ацетилацетон IIa, этиловый эфир ацетоуксусной кислоты IIб и диэтиловый эфир малоновой кислоты IIв. Восстановление промежуточного ртутьорганического соединения III боргидридом натрия привело к образованию продуктов винилирования IV и производных кетонов V в соотношении 1:6 (по ГЖХ), что объясняется большой термодинамической устойчивостью V вследствие сопряжения дикарбонильной

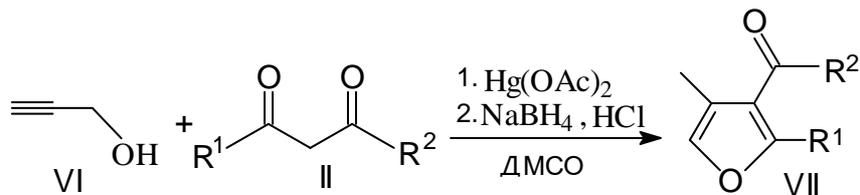
системы с  $\alpha,\beta$ -двойной связью. Вышеприведенные структурные ограничения ацетиленового субстрата, препятствующие дальнейшей изомеризации экзометиленовой двойной связи в  $\beta,\gamma$ -положение, как это наблюдалось в случае с пропил- и бутилацетиленами [1,2], исключают возможность внутримолекулярной циклизации и образования производных фурана.



где в II, III, IV, V а)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ , б)  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ , в)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$

При применении ацетилацетона IIа в качестве СН-кислоты получается смесь производных кетонов IVа, Va, которая разделена с помощью колоночной хроматографии. Указанная смесь при нагревании в течение 18 ч превращается в сопряженный диенон Va. Аналогичная картина наблюдается и при вовлечении в реакцию этилового эфира ацетоуксусной кислоты IIб как в полярном, так и в неполярном растворителях. Исключительное образование продуктов Va,б,в достигается заменой неполярного диоксана на полярный ДМСО. Все попытки ввести в реакцию с трет-бутилацетиленом димедон и диэтиловый эфир малоновый кислоты в диоксане не увенчались успехом. В ДМСО в реакцию удалось вовлечь лишь диэтиловый эфир малоновый кислоты и выделить смесь изомерных диэтил-2-(1,2,2-триметилпропилиден)- Vв и диэтил-2-[1-(трет-бутил)винил]Vв малонатов, которая разделена с помощью колоночной хроматографии. Дальнейшее нагревание смеси производных кетонов приводит к индивидуальному продукту Vв.

Как и ожидалось, пропаргиловый спирт VI, не имеющий структурных ограничений для дальнейшей изомеризации, как в случае трет-бутилацетилена I, легко реагирует с СН-кислотами II в полярном ДМСО с образованием фурановых производных VII.



где в II, VII а)  $R^1=R^2=CH_3$ , б)  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=OC_2H_5$ .

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1H$  сняты на спектрометре “Mercury-300” (Varian, 300 МГц), ИК спектры – на “UR-20”. ГЖХ анализ осуществлен на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м x 0,2 мм, с SE-30, газ-носитель–азот, скорость газа – 30 мл/мин.

**Взаимодействие СН-кислот с трет-бутилацетиленом.** К 8,0 г (0,025 моля) ацетата ртути в 50 мл диоксана прибавляют по каплям 4,1 г (0,025 моля) трет-бутилацетилена I [6]. Смесь перемешивают 1 ч и прибавляют 0,05 моля соли соответствующей СН-кислоты в 100 мл диоксана. Реакционную массу нагревают при 60-65°C, перемешивают 5 ч и оставляют на 16 ч при комнатной температуре. После этого порциями добавляют 1,0 г (0,026 моля) порошкообразного боргидрида натрия. Смесь перемешивают еще 2 ч, добавляют 100 мл эфира, а через 30 мин – 50 мл воды. Экстрагируют 2x100 мл эфира, сушат сульфатом магния. После удаления эфира сырую смесь разделяют с помощью колоночной хроматографии (силикагель 40/100 мкм, элюент – гептан : эфир, 10:1). Выделено:

1) из 2,3 г (50,0%) смеси IVа и Vа (соотношение по ГЖХ 1:6) 0,28 г 3-[1-(трет-бутил)винил]-2,4 пентандиона (IVа),  $R_f$  0,35 и 1,7 г 3-(1,2,2-триметилпропилиден)-2,4 пентандиона (Vа),  $R_f$  0,65; элюент – гептан : эфир, 1 : 1;

2) из 1,85 г (35,0%) смеси IVб и Vб (соотношение по ГЖХ 1:6), 0,22 г этил-(2-ацетил-3-трет-бутил)-3-бутеноата (IVб),  $R_f$  0,25 и 1,32 г этил-2-ацетил-3,4,4-триметил-2-пентеноата (Vб),  $R_f$  0,75; элюент – гептан : эфир, 1 : 1;

3) 1,39 г (23,0%) смеси IVв и Vв (соотношение по ГЖХ 1:7), 0,15 г диэтил-2-[1-(трет-бутил)винил] малоната (IVв),  $R_f$  0,35 и 1,12 г диэтил-2-(1,2,2-триметилпропилиден)малоната (Vв),  $R_f$  0,65; элюент – гептан : эфир, 1:1. Спектральные характеристики кетоновых производных приводятся в таблице.

**Получение фуранов из пропаргилового спирта.** 16,0 г (0,05 моля) ацетата ртути растворяют в 60 мл ДМСО, медленно добавляют 2,8 г (0,05 моля) пропаргилового спирта. Смесь перемешивают, добавляют

свежеприготовленную натриевую соль соответствующей СН-кислоты (0,05 моля) в 20 мл ДМСО и нагревают при 65-70°C в течение 8-10 ч. Промежуточное ртутьорганическое соединение восстанавливают порошкообразным боргидридом натрия (0,055 моля), перемешивают 2 ч, добавляют водно-эфирную смесь (2:1), экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя перегонкой получают 3,0 г (43,3%) 2,4-диметил-3-ацетилфурана (VIIa) с т.кип. 83°/11 мм рт ст и 3,1 г (36,9%) 2,4-диметил-3-этоксикарбонилфурана (VIIб) с т.кип. 85°/15 мм рт ст. Спектральные характеристики фурановых производных приводятся в таблице.

Таблица

Спектральные характеристики производных фуранов и кетонов

Соединение	Спектр ИК, $\nu$ , $см^{-1}$	Спектр ЯМР $^1H$ , $\delta$ , м.д. (J, Гц )
IVa	1580-1625, 3310-3455	1,03с (9H, CH <sub>3</sub> ), 2,08с (6H, COCH <sub>3</sub> ), 4,98 уш.с. и 5,53уш.с (2H, =CH <sub>2</sub> ), 13,45с (1H, OH)
IVб	1590-1630, 3300-3450	1,15с (9H, CH <sub>3</sub> ), 1,20г (3H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8), 2,37с (3H, COCH <sub>3</sub> ), 3,96уш.с. и 5,53уш.с (2H, =CH <sub>2</sub> ), 4,12кв (2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8), 12,97с (1H, OH)
IVв	1595-1630, 3325-3445	1,17с (9H, CH <sub>3</sub> ), 1,20г (6H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8), 3,86уш.с. и 5,63уш.с (2H, =CH <sub>2</sub> ), 4,17кв (4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J= 6,8), 14,07с (1H, OH)
Va	1625, 1710	1,05с (9H, CH <sub>3</sub> ), 1,95с (3H, =CCH <sub>3</sub> ), 2,35с (6H, COCH <sub>3</sub> )
Vб	1620, 1705, 1725	1,10с (9H, CH <sub>3</sub> ), 1,17г (3H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8) 2,09с (3H, =CCH <sub>3</sub> ), 2,36с (3H, COCH <sub>3</sub> ), 4,11кв (2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8)
Vв	1620, 1710	1,17с (9H, CH <sub>3</sub> ), 1,25г (6H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8), 2,22с (3H, =CCH <sub>3</sub> ), 4,19кв (4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=6,8)
VIIa	1560, 1590, 1660	2,13с (3H, OCH=CCH <sub>3</sub> ), 2,35 с (3H, OCCH <sub>3</sub> ), 2,53 с (3H, COCH <sub>3</sub> ), 7,02с (1H,CH)
VIIб	1580, 1620, 1720	1,31г (3H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7,0), 2,2с (3H, CH <sub>3</sub> ), 2,47с (3H, OCCH <sub>3</sub> ), 4,22 кв (2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7,0), 6,98 с (1H, CH)

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՓՈԽԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՆ-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Մշակվել է կետոնների ածանցյալների սինթեզի ՇՆ-թթուների և ացետիլենի ածանցյալների փոխազդեցության հիման վրա: Երրորդային բուտիլացետիլենի և ՇՆ-թթուների փոխազդեցությունը դիօքսանում՝  $Hg(OAc)_2$  ներկայությամբ բերում է վինիլացման արգասիքների և կետոնների ածանցյալների առաջացմանը 1:6 հարաբերությամբ: Դիօքսանը փոխարինելով ԴՄՍՕ-ով և ռեակցիոն խառնուրդը տաքացնելով, իրականացվել է բացառապես զուգորդված կետոնային ածանցյալների սինթեզ: Պրոպարգիլ սպիրտը ՇՆ-թթուների հետ փոխազդելով առաջացնում է տեղակալված ֆուրաններ:

THE INTERACTION OF TERT-BUTYLACETYLENE AND PROPARGYL ALCOHOL WITH CH-ACIDS

J. A. CHOBANYAN

New method for the synthesis of derivatives of ketones on the basis of CH-acids and acetylene derivatives has been elaborated. Interaction of tert-butylacetylene with CH-acids in dioxane in presence of  $Hg(OAc)_2$  provides vinylation products and derivatives of ketones in ratio 1:6 (by GLC). This may be explained by thermodynamic stability of derivatives of ketones due to conjugation of dicarbonyl system with  $\alpha,\beta$ -double bond. Exceptional formation of derivatives of ketones is achieved by the change of dioxane by DMSO and heating of the reaction mixture. As was expected, propargyl alcohol not having structural limitation for further isomerization, as in case of tert-butylacetylene, easily interacts with CH-acids affording furane derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ЖОрХ, 1997, т.33, вып.1, с.27.
- [2] Чобанян Ж.А., Обосян Н.Г., Асланян Г.Х., Даниелян А.О. // Хим. ж. Армении, 2004, т.56, №4, с.91.
- [3] Давтян С.Ж., Алексанян М.Ж., Чобанян Ж.А., Баданян Ш.О. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №4, с.208.
- [4] Давтян С.Ж., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1988, т.24, вып.1, с.92.
- [5] Чобанян Ж.А., Баданян Т.Л., Тиракян М.Р., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1993, т.29, вып.5, с.1067.
- [6] Collier W.L., Macomber R.S. // J.Org.Chem., 1973, v.38, №7, p.1367.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.69 + 547.435

СИНТЕЗ 1-(П-ЭТИЛФЕНИЛ)-1-АЛКИЛ-2-ФЕНИЛ-3-АМИНОПРОПАНОЛОВ И ИХ  
ГИДРОХЛОРИДОВ

А. У. ИСАХАНЯН

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

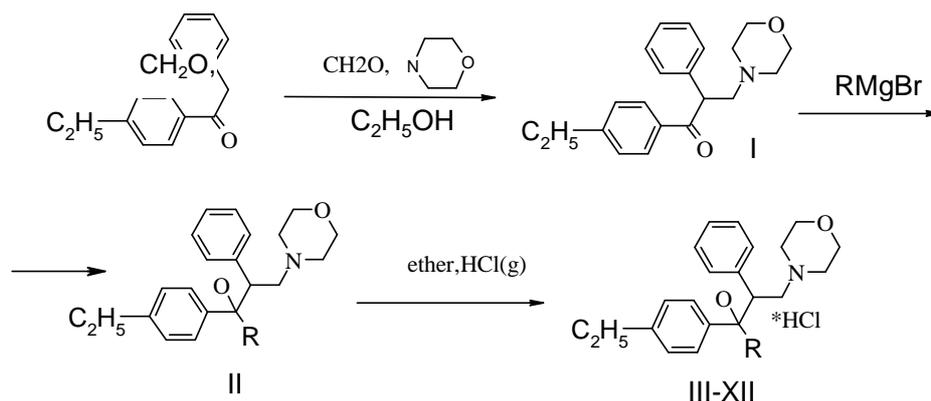
Поступило 9 III 2005

Аминометилированием п-этилфенилбензилкетона синтезирован  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -морфолино-4-этилпропиофенон. Показано, что если при аминометилировании аминный компонент используется в виде гидрохлорида (pH 1-2), то реакция протекает с 5-10% выходом; в случае же использования амина в виде основания (pH 8-9) выходы составляют 65-80%. Взаимодействием  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -морфолино-4-этилпропиофенона с различными реактивами Гриньяра получены 1-(*п*-этилфенил)-1-алкил-2-фенил-3-морфолинопропанола и их гидрохлориды.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

В продолжение исследований [ 1,2 ] в области связи структура- биологическая активность среди аналогов циклодола взаимодействием  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -морфолино-4-этилпропиофенона (I) с различными реактивами Гриньяра нами получен ряд 1-(*п*-этилфенил)-1-алкил-2-фенил-3-морфолинопропанола II.

Необходимый для синтеза морфолинопропанола II  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -морфолино-4-этилпропиофенон I получен конденсацией п-этилфенилбензилкетона с параформальдегидом и морфолином в среде этанола [3]. Показано, что если при аминометилировании морфолин используется в виде его гидрохлорида (pH 1-2), то реакция протекает с 5-10% выходом; в случае же использования морфолина в виде основания (pH 8-9) выходы составляют 65-80%. Взаимодействием аминокетона I с реактивами Гриньяра получены третичные аминоспирты II – производные циклодола, представляющие собой густые масла. Последние действием эфирного раствора хлористого водорода переведены в соответствующие гидрохлориды III-XII. Некоторые из гидрохлоридов хорошо растворимы в воде, а другая часть растворяется в воде при нагревании.



R = CH<sub>3</sub> – C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, включая и изо-радикалы

Соединения III-XII – кристаллические вещества. Строение последних подтверждено методами ИК спектроскопии, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, чистота – тонкослойной хроматографией.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР <sup>1</sup>H – на приборе “Mercury-300”, Varian (300, 077 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе *n*-бутанол–этанол–уксусная кислота–вода (8:2:1:3), проявитель – пары йода или кислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Температуры плавления определены на приборе “Voetius”.

***п*-Этилфенилбензилкетон** получен по описанной методике [3].

***α*-Фенил-*β*-морфолино-4-этилпропиофенон (I)**. Смесь 2,24 г (0,1 моля) этилфенилбензилкетона, 3,0 г (0,1 моля) параформальдегида и 8,71 г (0,1 моля) морфолина в среде этанола нагревают на водяной бане в течение 6-8 ч. Затем отгоняют этанол, остаток при охлаждении подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой до pH 1 (по универсальной индикаторной бумаге) и экстрагируют эфиром (2x100 мл) для удаления не вступившего в реакцию этилфенилбензилкетона. К водному слою добавляют 40% раствор едкого натра до pH 8-9 и экстрагируют эфиром (3x100 мл). Эфирные вытяжки сушат над сухим сульфатом натрия. Затем отгоняют эфир и не вступивший в реакцию морфолин под пониженным давлением. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 24 г (80% теории), т. пл. 92-93°C, R<sub>f</sub> 0,48 (бутанол–этанол–уксусная кислота–вода, 8:2:1:3), проявитель – пары йода или кислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина.

Таблица 1

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					С	Н	N	Cl		С	Н	N	Cl
III	CH <sub>3</sub>	50,4	178-179	0,68	70,34	8,03	3,70	9,43	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> ClNO <sub>2</sub>	70,30	8,00	3,73	9,45
IV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76,7	189-191	0,65	70,80	8,19	3,64	9,12	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> ClNO <sub>2</sub>	70,86	8,21	3,60	9,11
V	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58,8	218-220	0,68	71,31	8,37	3,42	8,83	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> ClNO <sub>2</sub>	71,37	8,42	3,47	8,80
VI	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48,7	гигроскоп.	0,64	71,27	8,33	3,36	8,71	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> ClNO <sub>2</sub>	71,37	8,42	3,47	8,80
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68,8	216-218	0,68	71,87	8,65	3,40	8,56	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> ClNO <sub>2</sub>	71,85	8,62	3,35	8,50
VIII	i C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54,2	206-208	0,65	71,81	8,67	3,42	8,43	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> ClNO <sub>2</sub>	71,85	8,62	3,35	8,50
IX	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	79,7	178-180	0,68	72,35	8,72	3,31	8,20	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> ClNO <sub>2</sub>	72,30	8,80	3,24	8,23
X	i C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	72,5	199-201	0,64	72,36	8,73	3,27	8,21	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> ClNO <sub>2</sub>	72,30	8,80	3,24	8,23
XI	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	81,6	180-182	0,69	72,64	8,88	3,23	8,05	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> ClNO <sub>2</sub>	72,73	8,98	3,14	7,97
XII	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	80,2	198-200	0,70	73,21	9,03	3,16	7,63	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> ClNO <sub>2</sub>	73,12	9,14	3,05	7,72

Характеристики соединений III-XII

Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для растворов  $\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4:1/3$ 

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м.д., КССВ (J) Гц
III	1,20т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,6с(3H, $\text{CH}_3$ ), 2,57к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,65ш(1H), 2,99ш(2H, ) и 3,20м(1H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ) 3,37ш(1H) и 3,6-4,1ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,25ш(1H, OH), 6,89-6,93м(2H) и 7,09-7,12м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,95с(4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 12,03ш(1H, HCl)
IV	0,69т(3H, 7,2, $\text{CH}_3$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,92м(2H, $\text{OCCCH}_2$ ), 2,59к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,59ш(1H) и 3,03ш(3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,40ш(1H, ), 3,6-4,1ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,09ш(1H, OH), 6,86ш(2H) и 7,10-7,17м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,88д(2H, 8,3) и 6,97д(2H, 8,3, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,84ш(1H, HCl)
V	0,80м(3H, $\text{CH}_3$ ), 0,86м(1H) и 1,41м(1H, $\text{CH}_2$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,83 м(2H, $\text{CH}_2$ ), 2,59к(2H, 7,6 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3,02ш(4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,40ш(1H) и 3,6-4,1ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,06ш(1H, OH), 6,85ш(2H) и 7,11-7,17м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,87д(2H, 8,3) и 6,96д(2H, 8,3, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,88ш(1H, HCl)
VI	0,55д(3H, 6,6, $\text{CH}_3$ ), 1,25т(3H, 7,5, $\text{CH}_3$ ), 1,28д(3H, 6,6, $\text{CH}_3$ ), 2,00сп(1H, 6,6, CH), 2,62к(2H, 7,5, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,45ш(1H) и 2,96ш(3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,41ш(1H), 3,61-4,04м(5H) и 4,13ш,д(1H, 5,1, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 4,80ш(1H, OH), 6,88-7,01м(6H) и 7,15-7,21м(3H, $\text{C}_6\text{H}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 11,98ш(1H, HCl)
VII	0,82м(1H) и 1,41-1,44м(3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0,82т(3H, 7,2, $\text{CH}_3$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,85уш т(2H, 8,0, $\text{CH}_2$ ), 2,60к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,99ш(4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,40ш(1H) и 3,6-4,1ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,06ш(1H, OH), 6,84ш(2H) и 7,11-7,17м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,86д(2H, 8,3) и 6,97д(2H, 8,3, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,88ш(1H, HCl)
VIII	0,62д(3H, 6,6, $\text{CH}_3$ ), 0,93д(3H, 6,6, $\text{CH}_3$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,47м(1H, CH), 1,81дд(1H, 14,3, 6,9) и 1,86дд(1H, 14,3, 4,6, CH2), 2,60к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,65ш(1H) и 3,00ш(3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,44ш(1H) и 3,65-4,05ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,12ш(1H, OH), 6,83ш(2H) и 7,12-7,19м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,87д(2H, 8,3) и 6,97д(2H, 8,3, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,73ш(1H, HCl)
X	0,68м(1H) и 1,32м(1H, $\text{CH}_2$ ), 0,85д(3H, 6,5, $\text{CH}_3$ ), 0,78д(3H, 6,5, $\text{CH}_3$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,86м(2H, $\text{CH}_2$ ), 2,60к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3,00ш(4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,41ш(1H) и 3,65-4,10ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,05ш(1H, OH), 6,84ш(2H) и 7,11-7,18м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,85 уш,д (2H, 8,2) и 6,96 уш,д (2H, 8,2, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,85ш(1H, HCl)
XI	0,79м(1H) и 1,40м(1H, $\text{CH}_2$ ), 0,84т(3H, 6,8, $\text{CH}_3$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,14-1,30м(6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,83м(2H, $\text{CH}_2$ ), 2,60к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,65ш(1H) и 3,01ш(3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,40ш(1H) и 3,6-4,1ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,05ш(1H, OH), 6,84ш(2H) и 7,11-7,17м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,86д(2H, 8,2) и 6,97д(2H, 8,2, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,85ш(1H, HCl)
XII	0,79м(1H) и 1,40м(1H, $\text{CH}_2$ ), 0,84т(3H, 6,8, $\text{CH}_3$ ), 1,23т(3H, 7,6, $\text{CH}_3$ ), 1,14-1,30м(8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,83м(2H, $\text{CH}_2$ ), 2,60к(2H, 7,6, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,63ш(1H) и 3,03ш(3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,40ш(1H) и 3,65-4,10ш(6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , $\text{CHCH}_2$ ), 5,04ш(1H, OH), 6,84ш(2H) и 7,11-7,17м(3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,86 уш,д (2H, 8,3) и 6,97 уш,д (2H, 8,3, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11,85ш(1H, HCl)

ИК спектр,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680 (C=O, жетонная). ЯМР  $^1\text{H}$  спектры,  $\delta$ ,  $\text{м.д.}$ : я1,22я2я(3H, яCH<sub>3</sub>); я2,41 – 2,54ямя(4H, яN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); я2,57яддд(1H, я12,5, я4,6)яия3я4яддд(1H и 12я8я8яNCH<sub>2</sub>); я3я1яуш.2я(4H и 8я8я O(CH<sub>2</sub>)); я5я0ддд(1H и 1я8я8яJ<sub>2я4я</sub>CH); я7яу – 7яу2ямя(7H и 1я – H<sub>Ar</sub>яPh); я7я1ддд(2H и 8я8я2я – яH<sub>Ar</sub>). Я Найдено я%: яСя82я01; яНя8я1яу; яНя4я5. яС<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO. Я Вычи ялен я%: яСя82я0; яНя8я1я4; яНя4я56. я

**Гидрохлорид  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -морфолино-4-этилпропиофенона.** К эфирному раствору  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -морфолино-4-этилпропиофенона медленно по каплям прикапывают эфирный раствор хлористого водорода до слабо-кислой реакции (по универсальной индикаторной бумаге). Выпавший осадок отфильтровывают. Промывают сухим эфиром. Перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Т. пл. 190-192°C. Найдено, %: Cl 10,45. C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO(HCl). Вычислено, %: Cl 10,32

**Общая методика синтеза 1-(п-этилфенил)-1-алкил-2-фенил-3-морфолино-пропанолов II.** К реактиву Гриньяра, приготовленному из 2,4 г (0,1 моля) магния, 0,11 моля алкилгалогенида в 50 мл абсолютного эфира прикапывают 0,01 моля (-фенил-(-морфолино-4-этилпропиофенона (I) в 30 мл абс. эфира. Содержимое колбы нагревают на водяной бане 12 ч. Охлаждают содержимое колбы и прикапывают медленно 10 мл воды. Сливают эфирный слой, остаток промывают эфиром (2x20 мл). Объединенные эфирные слои сушат над безводным карбонатом натрия. Отгоняют эфир. Полученные соединения II с помощью эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлориды III-XII

**Гидрохлориды 1-(п-этилфенил)-1-алкил-2-фенил-3-морфолинопропанолов III-XII.** К эфирному раствору аминокпропанолов II медленно прикапывают эфирный раствор хлористого водорода. Осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Физико-химические характеристики и данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров приведены в табл. 1,2.я

я

**1-(պ-էթիլֆենիլ)-1-ԱԼԿԻԼ-2-Ֆենիլ-3-ԱՄԻՆԱՊՐՈՊԻՈՒՆՈԼԵՆԻ  
ԵՎ ՆԸԱՆՑ ՀԻՂԸՆԴՐՈՒՄՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

**Ա. 2. ԻՍԱՄԱՆՑԱՆ**

*1-պ-էթիլֆենիլը բենզիլկետոնի ամինամէթիլացմամբ ստացվել է  $\alpha$ -ֆենիլ- $\beta$ -մորֆոլինա-4-էթիլպրոպիլոֆենոն: Վերջինս փոխազդեցութեան մէջ դնելով Գրինյարի տարբեր ռեակտիվները հետ սինթեզված են 1-(պ-էթիլֆենիլ)-1-ալկիլ-2-ֆենիլ-3-մորֆոլինապրոպանոլներ:*

## SYNTHESIS OF 1-(P-ETHYLPHENYL)-1-ALKYL-2-PHENYL-3-AMINAPROPANOLS AND THEIR HYDROCHLORIDES

A. H. ISAKHANYAN

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -morpholino-4-ethylpropiophenon was prepared by aminomethylation of 1-(p-ethylphenyl)methyl ketone. 1-(p-Ethylphenyl)-1-alkyl-2-phenyl-3-morpholinopropanols were synthesized by interaction of above-mentioned compounds with Grignard reagents.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Амазаспян Г.С., Паносян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 85.
- [2] *Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Паносян Г.А.* // Хим.ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 78.
- [3] *Геворгян Г.А., Пахлеванян М.З., Асратян С.Н., Мнджоян О.Л.* // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №7, с. 32.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.859.3

СИНТЕЗ И ПРОТИВОСУДОРОЖНАЯ АКТИВНОСТЬ 2'-ОКСО-(5'-БРОМ)ИНДОЛИН-3'-СПИРО-1-/(1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО)-β-КАРБОЛИНОВ И 3'-СПИРО-1-/(1,2,3,4,5,10-ГЕКСАГИДРО) ИНДОЛО(2,3-С)/АЗЕПИНОВ

Н. П. ГРИГОРЯН, С. А. ПОГОСЯН и Р. Г. ПАРОНИКЯН

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

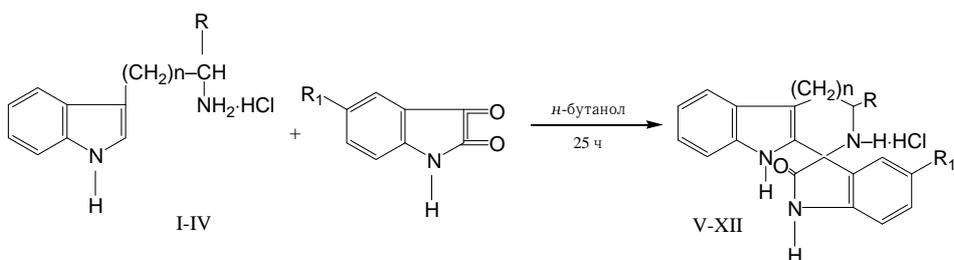
Поступило 20 XII 2004

Конденсацией триптамина, α-метил-, гомо- и α-метилгомотриптаминов с изатинами в *n*-бутаноле получены 2'-оксо-(5'-бром)индолин-3'-спиро-1-/(1,2,3,4-тетрагидро)- и 3-метил-β-карболины, а также 2'-оксо-(5'-бром)индолин-3'-спиро-1-/(1,2,3,4,5,10-гексагидро)индоло(2,3-с)/азепины. Установлено, что гидрохлориды полученных соединений проявляют противосудорожную активность и могут служить полупродуктами для синтеза дигидрохлоридов спиро-β-карболинов и индоло(2,3-с)азепинов.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

В литературе известны спиро-β-карболины [1,2] и индолоазепины [3] разного строения.

Целью настоящего исследования является синтез новых спироконденсированных гетероциклических систем, содержащих новое сочетание известных типов связей между карболиновыми (азепиновыми) и индолиновыми ядрами. Для изучения противосудорожной активности спироконденсированных систем на основе индола синтезированы триптамин, α-метил-, гомо- и α-метилгомотриптамины [4,5]. Конденсацией гидрохлоридов последних I-IV с изатинами в *n*-бутаноле при кипячении в течение 25 ч получены спиро-β-карболины и индоло (2,3-с) азепины V-XII. На основе последних получены гидрохлориды.



I-n=1, R=H, II-n=1, R=CH<sub>3</sub>, III-n=2, R=H, IV-n=2, R=CH<sub>3</sub>, V-n =1, R=R<sub>1</sub>=H, VI-n=1, R=H, R<sub>1</sub>=Br, VII-n=1, R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, VIII-n=1, R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> =Br, IX-n=2, R=R<sub>1</sub>=H, X-n=2, R=H, R<sub>1</sub> =Br, XI-n=2, R= CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, XII-n=2, R= CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=Br.

Биологические исследования полученных гидрохлоридов как спиро-β-карболина, так и индолоазепина показали, что некоторые из них обладают противосудорожной активностью. Соединения изучали по тестам коразоловых судорог, максимального электрошока, ареколинового тремора и никотиновых судорог. У соединения V выявлена слабая антикоразоловая активность, а у соединения XI – антагонизм с максимальным электрошоком. 50% эффективная доза соединения XI составляет 105(84÷131) мг/кг при 50% летальной дозе – 370(346÷390) мг/кг веса животного.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе “UR-20”, спектры ПМР – на “Varian T-60” с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ТМС). ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254”. Проявление – парами йода.

**2'-Оксоиндолин-3'-спиро-1-(1,2,3,4-тетрагидро)-β-карболин(V).** Смесь 3,93 г (0,02 моля) гидрохлорида триптамина I и 2,94 г (0,02 моля) изатина в 200 мл *n*-бутанола кипятят 25 ч. Растворитель отгоняют, остаток обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия, экстрагируют этилацетатом и высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя кристаллы промывают эфиром и перекристаллизовывают из абс. этанола с углем. Получают 4,2 г (70%) соединения V, т.пл. 175-177°C. R<sub>f</sub> 0,44 (хлороформ-этанол, 9:1). Масс-спектр, m/z: 289(75), 261(100), 246(12), 233(13), 201(44), 193(31), 182(38), 168(31), 142(93), 115(50).

**2'-Оксо-5'-броминдолин-3'-спиро-1-(1,2,3,4-тетрагидро)-β-карболин(VI).** Аналогично из 3,93 г (0,02 моля) гидрохлорида триптамина I и 4,5 г (0,02 моля) 5-бромизатина в 200 мл *n*-бутанола получают 4,72 г (64%) соединения VI, т.пл. 262°C. R<sub>f</sub> 0,41 (хлороформ-этанол, 9:1). Спектр ПМР, δ, м. д.: 2,6-3,2м (H, 3-CH<sub>2</sub> и 4-CH<sub>2</sub>), 3,4м(H, 2'-NH), 6,6-7,2м (7H, аром.), 9,4м (H, 1-NH и 9-NH).

**2'-Оксоиндолин-3'-спиро-1-(1,2,3,4-тетрагидро)-3-метил-β-карболин (VII).** Аналогично из 10,5 г (0,05 моля) гидрохлорида α-метилтриптамина II и 7,35 г (0,05 моля) изатина в 500 мл *n*-бутанола получают 11,5 г (73%) соединения VII, т.пл. 220-222°C. R<sub>f</sub> 0,45 (хлороформ-этанол, 8:2). Масс-спектр, m/z: 303(58), 275(60), 260(100), 232(5), 151(8).

**2'-Оксо-5'-броминдолин-3'-спиро-1-(1,2,3,4-тетрагидро)-3-метил-β-карболин (VIII).** Смесь 7,78 г (0,037 моля) гидрохлорида α-метилтриптамина II и 8,36 г (0,037 моля) 5-бромизатина кипятят в течение 25 ч в 170 мл *n*-бутанола. Получают 9 г (63,5%) соединения VIII, т.пл. 201-202°C. R<sub>f</sub> 0,48 (хлороформ-этанол, 9:1). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>), **d**, м.д.: 1,25д (3H, CH<sub>3</sub>), 2,7м (2H, 4-CH<sub>2</sub>), 3,3м (2H, 2'-NH и 3-CH), 6,8-7,4м (7H, аром), 9,3м (2H, 1-NH и 9-NH). Масс-спектр, m/z: 382(48), 353(80), 340(100), 325(12), 312(6), 289(6), 260(33), 232(14), 204(10), 144(50), 150(12).

**2'-Оксоиндолин-3'-спиро-1-(1,2,3,4,5,10-гексагидро)индоло(2,3-с)/азепин (IX).** Смесь из 4,21 г (0,02 моля) гидрохлорида гомотриптамина III и 2,92 г (0,02 моля) изатина в 200 мл *n*-бутанола кипятят в течение 25 ч. После перекристаллизации из абс. этанола получают 4 г (66%) соединения IX, т.пл. 268-269°C. R<sub>f</sub> 0,68 (хлороформ-этанол, 9:1). Спектр ПМР (пиридин-d<sub>5</sub>), **d**, м.д.: 1,16-4,40м (7H, 2-NH, 3-CH<sub>2</sub> и 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>), 6,84-8,86м (8H, аром), 9,20 у.с (1H, NH), 9,86-10,06м (1H, NH-амид).

**2'-Оксо-5'-броминдолин-3'-спиро-1-(1,2,3,4,5,10-гексагидро)индоло(2,3-с)/азепин(X).** Аналогично из 4,21 г (0,02 моля) гидрохлорида гомотриптамина III и 4,52 г (0,02 моля) 5-бромизатина в 200 мл *n*-бутанола получают 5,35 г (70%) соединения X, т.пл. 262°C. R<sub>f</sub> 0,45. Спектр ПМР (пиридин-d<sub>5</sub>), **d**, м.д.: 1,18-4,60м (7H, 2-NH, 3-CH<sub>2</sub> и 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>), 6,82-8,74м (7H, аром), 9,2у, с (1H NH), 9,70-10,00м (1H NH амид).

**2'-Оксоиндолин-3'-спиро-1-(3-метил-1,2,3,4,5,10-гексагидро)индоло(2,3-с)/азепин(XI).** Аналогично из 4,49 г (0,02 моля) гидрохлорида α-метилгомотриптомина IV и 2,92 г (0,02 моля) изатина, в 200 мл *n*-бутанола получают 4,47 г (70%) соединения XI, т.пл. 219-220°C. R<sub>f</sub> 0,64 (хлороформ-этанол, 9:1). Спектр ПМР (пиридин-d<sub>5</sub>), **d**, м.д.: 1,45д(3H 3-CH<sub>3</sub>), 1,16-4,50м(6H, 2-NH, 3-CH, 4-CH<sub>2</sub> и 5-CH<sub>2</sub>) 6,83-8,83м(8H аром), 9,3у, с(1HNH), 9,83-10,06м(1HNH амид). Масс-спектор, m/z: 317(92,9), 289(100), 275(21), 261(24), 260(71), 247(42), 232(20), 219(12), 185(35), 149(50), 144(17).

**2'-Оксо-5'-броминдолин-3'-спиро-1-(3-метил-1,2,3,4,5,10-гексагидроиндоло(2,3-с)/азепин (XII).** Аналогично из 4,49 г (0,02 моля) гидрохлорида α-метилгомотриптамина IV и 4,52 г (0,02 моля) 5-бромизатина получают 5 г (64%) соединения XII, т.пл. 252-253°C. R<sub>f</sub> 0,72 (хлороформ-этанол, 9:1). Спектр ПМР (пиридин-d<sub>5</sub>), **d**, м.д.: 1,48 д (3-CH<sub>3</sub>), 1,18-8,83 м (8H, аром), 9,2у.с (1H NH), 9,80-10,00м (1H, NH амид).

**Данные элементного анализа и ИК спектроскопии 2'-оксо-(5'-броминдолин)-3'-спиро-1-/(1,2,3,4-тетрагидро)-β-карболина и 2'-оксо-(5'-броминдолин)-3'-спиро-1-/(3-метил-1,2,3,4,5,10-гексагидро)индоло(2,3-с)/азепина (V-XII)**

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
		C	H	Br	N		C	H	Br	N
V	1600(C=C, аром), 1700(C=O, амид), 3200-3350(NH амин, NH инд.)	75,30	5,10	–	14,13	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	74,72	5,22	–	14,52
VI	1615(C=C, аром), 1725(C=O, амид), 3270-3350(NH инд., NH амид)	59,45	3,31	22,05	11,00	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O	58,70	3,83	21,70	11,41
VII	1615(C=C, аром), 1700(C=O, амид), 3180-3330(NH амин, NH инд.)	74,90	6,18	–	14,30	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	75,24	5,61	–	13,85
VIII	1615(C=C, аром), 1720(C=O, амид), 3250-3350(NH инд., NH амид)	59,69	4,21	20,90	10,61	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>3</sub> O	59,68	4,21	20,94	10,99
IX	1590, 1630(C=C, аром), 1710(C=O, амид), 3100-3350(NH амин, NH инд., NH амид)	74,92	6,38	–	12,84	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	75,24	5,61	–	13,85
X	1620(C=C, аром), 1700(C=O, амид), 3200-3300(NH амин, NH инд., NH амид)	58,86	4,60	19,56	9,78	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>3</sub> O	59,68	4,21	20,94	10,99
XI	1590, 1620(C=O, аром), 1660(C=O, амид), 3100-3350(NH амин, NH инд., NH амид)	76,20	7,01	–	13,10	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	75,68	6,03	–	13,24
XII	1590(C=C, аром), 1700(C=O, амид), 3200-3370(NH амин, NH инд., NH амид)	61,51	5,12	20,60	9,7	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	60,60	4,54	20,20	10,60

Гидрохлориды 2'-оксо- (5'-бром)индолин-3'-спиро-1-/(1,2,3,4-тетрагидро)-β-карболина (3-метил-β-карболина) и 2'-оксо-(5'-бром)индолин-3'-спиро-1-(3-метил-1,2,3,4,5,10-гексагидро)индоло(2,3-с)/азепина. К раствору 0,05 моля спиро-β-карболинов V-VIII и индоло (2,3-с)азепинов IX-XII в 50 мл абс. этанола при перемешивании по каплям прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до кислой реакции. Осадок отфильтровывают, несколько раз промывают эфиром и сушат в эксикаторе над пятиокисью фосфора. Получают гидрохлориды с 90-95% выходами.

Данные элементного анализа и ИК спектроскопии синтезированных соединений V-XII приведены в таблице.

**2α-ՕՔՍՈ-(5'-ԲՐՈՄ)ԻՆԴՈԼԻՆ-3'-ՍՊԻՐՈ-1-/(1,2,3,4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈ)-β-ԿԱՐԲՈԼԻՆ ԼԻՆԵՐԻ ԵՎ 3'-ՍՊԻՐՈ-1-/(1,2,3,4,5,10-ՀԵՔՏԱՀԻԴՐՈ) ԻՆԴՈԼՈ (2,3-Ց) /ԱԶԵՊԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՑՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՊՈԳՈՍՅԱՆ և Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ**

*Տրիպտամինի, α-մեթիլ-, հոմո- և α-մեթիլհոմոտրիպտամինների կոնդենսացմամբ իզատինի հետ ն-բուտանոլի միջավայրում ստացվել են 2'-օքսո-(5'-բրոմինդոլին)- 3'-սպիրո-1-(1,2,3,4-տետրահիդրո)-β-կարբոլիններ և 2'-օքսո-(5'-բրոմինդոլին)-3'-սպիրո-1-(1,2,3,4,5,10-հեքսահիդրո)ինդոլո(2,3-ս)ազեպիններ: Ցույց է տրված, որ ստացված միացությունների հիդրոքլորիդները ցուցաբերում են հակացնցումային ակտիվություն: Նրանք կարող են ծառայել որպես միջանկյալ նյութեր սպիրո-β-կարբոլինների և ինդոլազեպինների դիհիդրոքլորիդների սինթեզի համար:*

**SENTHESSES AND ANTI-SPASMODIC ACTIVITY OF HIDROCHLORIDS**

**2'-OXO-(5'-BROMINDOLIN)-3'-SPIRO-1-(1,2,3,4-TETRAHIDRO)-β- CAR-BOLINS AND INDOLO-ASEPINS**

**N. P. GRIGORYAN, S. A. POGOSYAN and R. G. PARONIKYAN**

By means of condensation of tryptamins, α-methyltryptamins, homotryptamins and α-methylhomotryptamins with izatins in n-butanol are received 2'-oxo-(5'-bromindolin)- 3'-spiro-1-/(1,2,3,4-tetrahidro)-β -carbolins, β-carbolins, 3'-methyl-β-carbolins and 2'-oxo-(5'-bromindolin)-3'-spiro-1-/(1,2,3,4,5,10-hexahydro)indolo(2,3-c)/azepins. It is established, that hydrochlorids of the received compounds show anti-spasmodic activity. They can serve as a semi-product for syntheses of dihydrochlorids spiro-β-carbolins and indolo (2,3-c) azepins.

**ЛИТЕРАТУРА**

[1] Hozvath-Dora K., Clauder O., Sander P. // Acta chimica Academiae Scientarum Hungaricae, 1973, v. 79, p. 105.  
 [2] Corzagco N., Urzua A., Casseis B. // J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 4342.  
 [3] Noe E, Seraphin D. // Tetrahedron Lett., 1996, v. 37 (32), p. 5701.  
 [4] Young E.H.P. // J. Chem. Soc., 1958, p. 3493  
 [5] Nenitzescu C. D., Raileanu D. // Chem. Ber., 1958, v. 91, p. 1141.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.493

СИНТЕЗ  $\alpha,\beta$ -ДЕГИДРОПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ *p*- И *m*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ  
КИСЛОТЫ

В. О. ТОПУЗЯН, А. А. ОГАНЕСЯН, М. В. МКРТЧЯН,  
М. С. ОВСЕПЯН и С. С. МАМЯН

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

Центр исследования структуры молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 XII 2003

Осуществлен синтез три-, тетра- и пентапептидов, состоящих из остатков  $\alpha,\beta$ -дегидроаминокислот, а также *p*- и *m*-аминобензойных кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылки 6.

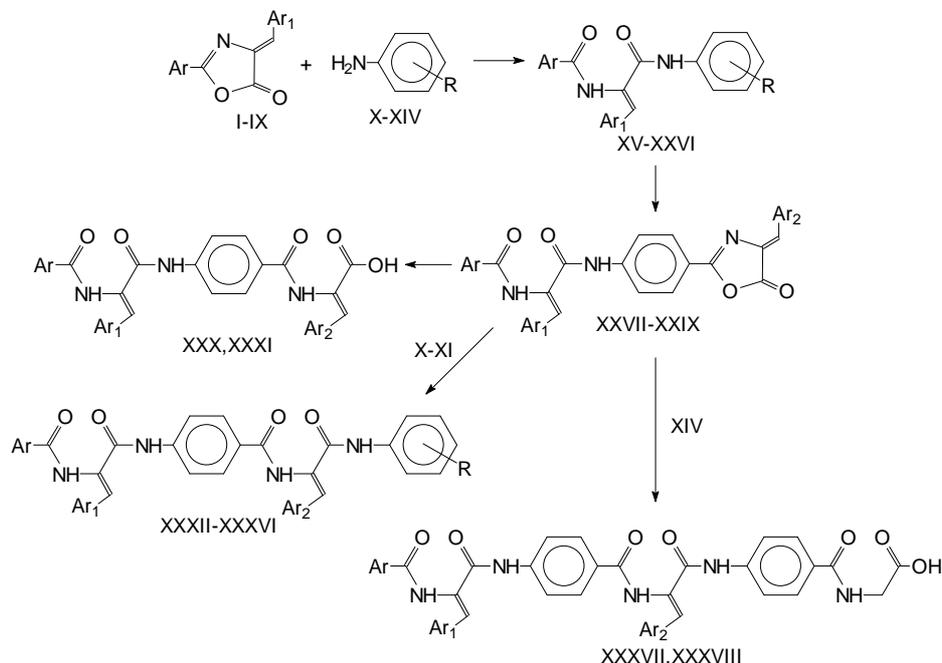
Известно, что производные как  $\alpha,\beta$ -дегидроаминокислот [1,2], так и аминокислот [3] представляют интерес в качестве физиологически активных соединений.

Ранее [4] нами был разработан метод ацилирования производных аминокислоты 5(4Н)-оксазолонами. Настоящее сообщение посвящено синтезу три-, тетра- и пента- $\alpha,\beta$ -дегидропептидов, содержащих остатки *p*- и *m*-аминобензойных кислот.

Синтез трипептидов XV-XXI осуществлен взаимодействием ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов I-VII с *p*-аминогипшуровой кислотой XIV, а соединений XXII-XXIV – взаимодействием оксазолонов VIII и IX с *m*-аминобензойной кислотой XI или метиловым XII и этиловым эфирами *p*-аминобензойной кислоты XIII. Ацилирование производных аминокислоты ненасыщенными 5(4Н)-оксазолонами проводили в среде бензол-уксусная кислота (Б-УК) или этилацетат-уксусная кислота (ЭА-УК) в условиях кипячения реакционной смеси в течение 1-5 ч (табл.). Сравнение данных таблицы по синтезу *N*-бензоил- $\alpha,\beta$ -дегидрофенилаланил-*p*-аминобензоилглицина XV показывает, что наилучший выход целевого продукта получается при кипячении реагентов в течение 5 ч в среде ЭА-УК 5:1. Синтез же тетрапептидов XXV и XXVI

осуществлен аналогичной реакцией ненасыщенных 5(4H)-оксазолонов VIII, IX с арилзамещенным амином XIV.

Полученные трипептиды XV, XVII и XX реакцией Эрленмейера были превращены в соответствующие ненасыщенные 5(4H)-оксазолонны XXVII-XXIX. Основным гидролизом оксазолонов XXVII и XXVIII синтезированы  $\alpha,\beta$ -дегидротрипептиды XXX и XXXI.



I Ar=Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; II Ar= 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; III Ar= 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IV Ar= 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; V Ar=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; VI Ar= 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; VII Ar=C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-3; VIII Ar=4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IX Ar=4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OCONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl; X R=4-COOH; XI R=3-COOH; XII R=4-COOMe; XIII R=4-COOEt; XIV R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XV Ar=Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R= 4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XVI Ar=2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XVII Ar=2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XVIII Ar=2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XIX Ar= 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XX Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XXI Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-3, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XXII Ar=4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=3-COOH; XXIII Ar=4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-COOMe; XXIV Ar=4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-COOEt; XXV Ar=4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CONHCH<sub>2</sub>COOH; XXVI Ar=4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4, R=4-CO-NHCH<sub>2</sub>COOH; XXVII Ar=Ar<sub>1</sub>=Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XXVIII Ar=2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4; XXIX Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>=Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XXX Ar=Ar<sub>1</sub>=Ar<sub>2</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XXXI Ar=2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4; XXXII Ar=Ar<sub>1</sub>=Ar<sub>2</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-COOH; XXXIII Ar=2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4, R=4-COOH;

XXXIV Ar=2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>1</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4, R=3-COON; XXXV Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>= Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-COON; XXXVI Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>= Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=3-COON; XXXVII Ar= Ar<sub>1</sub>= Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XXXVIII Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, Ar<sub>1</sub>= Ar<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Взаимодействием оксазолонов XXVII-XXIX с производными аминокислоты X или XI получены тетрапептиды XXXII-XXXVI. Реакцией оксазолонов XVII или XXIX с *p*-аминогиппуровой кислотой синтезированы пентапептиды XXXVII и XXXVIII. Отметим, что реакции высших 5(4H)-оксазолонов XXVII-XXIX с производными аминокислоты протекают медленнее, чем с оксазолонами I-IX. В отмеченных условиях реакция ненасыщенных 5(4H)-оксазолонов с *m*-аминобензойной кислотой протекает сравнительно быстрее, чем с *p*-производным той же кислоты X.

В таблице приведены также данные, относящиеся к синтезу и характеристикам тетра- и пентапептидов.

В ИК спектрах синтезированных  $\alpha,\beta$ -дегидропептидов наблюдаются полосы поглощения при 3240-3260 и 3330-3350  $см^{-1}$ , относящиеся к NH-группам, а также 1700-1710 и 1640-1650  $см^{-1}$ , относящиеся к карбоксильным и амидным карбонильным группам, соответственно. В ИК спектрах соединений XXVII-XXIX наблюдаются характерные для оксазолонов поглощения при 1750 и 1770  $см^{-1}$ .

В спектрах ЯМР синтезированных соединений протон в  $\beta$ -положении дегидроаминокислотного остатка проявляется в области 6,91-7,23 м.д., что свидетельствует о Z-конфигурации синтезированных  $\alpha,\beta$ -дегидропептидов [5].

Исследованы УФ спектры синтезированных три-, тетра- и пентапептидов. Установлено, что как структурные особенности N-заместителя (Ar), так и число  $\alpha,\beta$ -аминокислотных остатков оказывают влияние на область и форму поглощения исследованных пептидов.

## Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре "Specord M-40", спектры ЯМР – на "Varian Mercury 300", УФ спектры – на спектрофотометре "Specord UV-VIS". Ненасыщенные 5(4H)-оксазоланы I-IX получены аналогично [6].

**Три-, тетра- и пентапептиды XV-XXVI и XXXII-XXXVIII.** К суспензии 0,02 моля соответствующего ненасыщенного 5(4H)-оксазолона в смеси этилацетат-уксусная кислота (соотношения приведены в табл.) добавляют 0,02 моля производного аминокислоты и кипятят 1-18 ч. После охлаждения смесь фильтруют, промывают этилацетатом и перекристаллизовывают из соответствующего растворителя (табл.).

Таблица

Условия синтеза и физико-химические данные три- (XV-XXIV, XXX,XXXI), тетра- (XXV,XXVI, XXXII-XXXVI), пентапептидов (XXXVII,XXXVIII) и 5(4Н)-оксазолонов (XXVII-XXIX)

Соединение	Реакционная среда		Время кипячения, ч	Выход, %	Т. пл., °С	Рстворитель перекрис.	УФ спектр, λ, (logε)	δ HC=C в ЯМР <sup>1</sup> H, м.д.	N,%	
	состав	соотношение							Найдено	Вычислено
XV	ЭА/УК	5:1	5	90,2	151-153	Этанол	295 (4,58)	7,12	9,21	9,48
XV	ЭА/УК	5:1	4	77,9	150-153	Этанол	-	-	-	-
XV	Б/УК	2,5:1	1	68,9	154-157	Этанол	-	-	-	-
XVI	ЭА/УК	6:1	3	78,6	248-250	Этанол	296 (4,57)	7,11	8,27	8,04
XVII	ЭА/УК	6:1	4	78,3	245-247	Этанол	295 (4,70)	-	8,91	8,79
XVII	ЭА/УК	5:1	3	87,6	247-249	50% Этанол	293 (4,57)	6,91	8,95	8,87
XIX	ЭА/УК	5:1	5	56,3	164-166	50% Этанол	286 (4,53)	7,07	8,59	8,87
XX	ЭА/УК	5:1	5	75,0	160-161	Этанол	293 (4,59)	7,11	9,93	9,69
XXI	ЭА/УК	5:1	2	96,1	175-177	Этанол	273 (4,51)	7,23	12,34	12,12
XXII	ЭА/УК	4:1	3	57,0	250-252	УК	-	7,11	9,09	9,48
XXIII	ЭА/УК	4:1	3	60,0	257-260	УК	-	7,04	9,11	9,18
XXIV	ЭА/УК	4:1	4	54,7	253-255	70% Этанол	-	-	9,07	8,91
XXV	ЭА/УК	5:1	2	50,0	188-190	УК	-	7,08	11,00	11,19
XXVI	ЭА/УК	5:1	2	69,4	243-246	Этанол	289 (4,99)	-	10,09	10,47
XXVII	-	-	-	74,8	236-238	УК	294 (4,64); 362(4,74)	7,09 и 7,16	8,31	8,18
XXVIII	-	-	-	75,3	255-258	УК	294 (4,61); 362(4,72)	-	7,40	7,21
XXIX	-	-	-	61,9	298-301	Этанол	294 (4,60); 362(4,73)	7,09 и 7,16	8,50	8,34
XXX	-	-	-	68,0	167-169	Этанол	294 (4,81)	7,12 и 7,22	8,11	7,90
XXXI	-	-	-	50,0	146-148	50% Этанол	-	-	7,54	7,25
XXXII	ЭА/УК	2,5:1	6	51,6	253-256	Этанол	-	7,05 и 7,12	8,73	8,61
XXXIII	-	-	5	62,6	280-283	УК	-	7,05 и 7,11	7,95	7,78
XXXIV	-	-	5	67,7	285-287	УК	-	-	8,00	7,78
XXXV	ЭА/УК	5:1	8	87,3	268-270	УК	298 (4,51)	7,07 и 7,11	8,64	8,75
XXXVI	ЭА/УК	2,5:1	5	70,7	252-253	УК	298 (4,61)	7,12 и 7,13	8,90	8,75
XXXVII	ЭА/УК	2,5:1	14	66,6	223-226	Этанол	299 (5,78)	7,09 и 7,13	14,00	13,85
XXXVII I	ЭА/УК	5:1	18	83,3	277-280	УК	299 (4,95)	7,11 и 7,12	10,21	10,04

**Ненасыщенные 5(4Н)-оксазолонь XXVII-XXIX.** Смесь 0,02 моля трипептида XV, XVII или XX, 0,03 моля соответствующего альдегида, 0,82 г (0,01 моля) ацетата натрия и 6 мл уксусного ангидрида перемешивают при 35-45°C 24 ч. К реакционной смеси добавляют 100 мл воды, выделившийся оксазолон отфильтровывают, промывают водой (3x150 мл), 100 мл 50% водного этанола, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из соответствующего растворителя (табл.).

**Трипептиды XXX и XXXI.** К раствору 0,002 моля ненасыщенного 5(4Н)-оксазолонь XXVII или XXVIII в 50 мл ацетонь добавляют 4 мл 1 н раствора едкого натра и смесь перемешивают при комнатной температуре 24 ч. Реакционную смесь разбавляют 100 мл воды, отфильтровывают непрореагировавший оксазолон и водный раствор подкисляют 1 н раствором соляной кислоты до pH 1. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этанола (табл.).

**Ա՛ ԵՎ ԱԿ-ԱՄԻՆԱԲԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄՆԱՅՈՐԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ  
α,β-ԴԵԶԻԴՐՈՍՊԵՊՏԻՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

**Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ, Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Մ. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ,  
Մ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Ս. ՄԱՄՅԱՆ**

Իրականացված է *Ա՛* և *ԱԿ*-ամինաբենզոյական թթուների ածանցյալների ացիլացում չհագեցած 5(4Н)-օքսազոլոններով, որի արդյունքում ստացված են *Ա՛* և *ԱԿ*-ամինաբենզոյական թթվի մնացորդ պարունակող տրի-, տետրա- և պենտապեպտիդներ:

**SYNTHESIS OF α,β-DEHYDROPEPTIDES CONTAINING  
m- AND p-AMINOBENZOIC ACID RESIDUES**

**V. O. TOPUZYAN, A. A. HOVHANNISYAN, M. V. MKRTCHYAN,  
M. S. HOVSEPYAN and S. S. MAMYAN**

By the acylation of derivatives of aminobenzoic acids with unsaturated 5-(4H)-oxazolones have been synthesized tri-, tetra- and pentapeptides containing *m*- or *p*-aminobenzoic acid residues. The physicochemical properties of them has been investigated.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Топузян В.О., Несунц Н.С., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В.* // Хим.-фарм.ж., 1992, т. 26, №7-8, с.31.
- [2] *Топузян В.О., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Пароникян Р.Г., Пароникян Р.В., Тер-Захарян Ю.З.* // Хим.-фарм.ж., 1995, т.29, №3, с.42.
- [3] The Merk Index. An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Eleventh Edition.. Edt. S.Budavari. Published by Merck & Co., Inc. 1989 Rahway, N.J., USA
- [4] *Топузян В.О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Овсепян М.О., Хачванкян Г.Ю., Паносян Г.А.* // Хим.ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с.119.
- [5] *Morgenstern A.P., Schutig C., Nanta Th.H.* // Chem.Comm., 1969, №7, p.321.
- [6] *Cornforth J.W.* The Chemistry of penicillin. Clarke H.T., Johnson J.R., Sir R. Eds., Princeton University, Princeton N.J., 1949, p.743.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

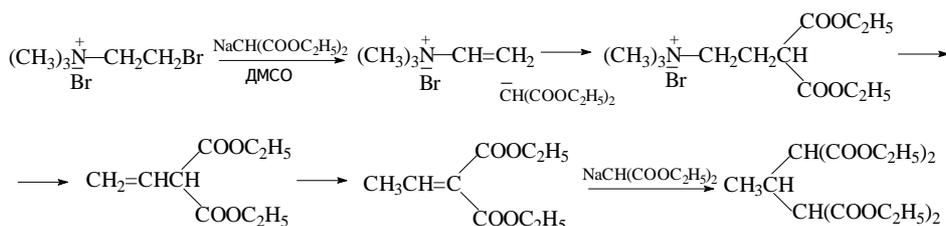
УДК 547. 333.4

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ АНИОНА МАЛОНОВОГО ЭФИРА  
ПО  $\alpha,\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ СВЯЗИ ТРИМЕТИЛВИНИЛАММОНИЙБРОМИДА**

В отличие от винилфосфониевых и винилсульфониевых солей присоединение нуклеофилов к виниламмониевым солям, насколько нам известно, не изучено.

Нами найдено, что триметилвиниламмонийбромид, промежуточно образующийся из  $\beta$ -бромэтильного аналога, взаимодействует с натриймалоновым эфиром с образованием 2-метил(тетраэтоксикарбонил)пропана с выходом ~42%.

Реакция, по всей вероятности, протекает по схеме:



Альтернативный путь с промежуточным образованием в результате  $\beta$ -распада ацетилена и его последующим реагированием с натриймалоновым эфиром нам кажется менее вероятным.

**Взаимодействие триметил(2-бромэтил)аммонийбромида с натриймалоновым эфиром.** К смеси 9 г малонового эфира и 13 мл ДМСО добавляли 1,3 г натрия. Реакционную смесь перемешивали при 35-40°C до практически полного растворения натрия, после чего порциями добавляли 7,4 г триметил(2-бромэтил)аммонийбромида и продолжали перемешивание при 45-50°C в течение 4 ч. Затем добавляли диэтиловый эфир и воду, эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты сушили над сульфатом магния и перегоняли. Получили( 0,6 г (11,5%) этилового эфира этилиденмалоновой

кислоты. Т. кип. 97-100°C/1 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4330. ИК спектр,  $\gamma$ ,  $cm^{-1}$ : 1640, 3030, 3070 (CH=C), 1070, 1130, 1735 (COO). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (J, Гц) 1,83д(3H, CH<sub>3</sub>CH=, J8,2), 1,28т(6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, J7,1), 4,03к(4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 5,90-6,02м(1H, CH=). Найдено, %: С 57,53; Н 8,07. С<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 58,06; Н 7,53; и 4 г (41,6%) 2-метил(тетраэтоксикарбонил)пропана с т. кип. 170-173°C/4 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4420. ИК спектр,  $\gamma$ ,  $cm^{-1}$ : 1075, 1130, 1735 (COO). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (J, Гц) 2,31д(3H, CH<sub>3</sub>CH, J9,0), 1,17т(12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, J7,1), 2,80к(1H, CH<sub>3</sub>CH, J7,2), 3,45д(2H, CHCOOEt, J7,2), 4,03к(3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, J7,1). Найдено, %: С 56,04( Н 8,00. С<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 55,49; Н 7,51.

ИК спектры записаны на спектрометрах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР<sup>1</sup>H ползчены на Япек2роме2ре Varian "Mercury-300" Я рабочей чаЯ2о2ой 300,075 МГц.

**ՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ԱՆԻՈՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՏՐԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ  $\alpha,\beta$ -ՉՆԱԳԵՑԱԾ ԿԱՊԻՆ**

**Ս. Ս. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ տրիմեթիլ- $\beta$ -բրոմլեթիլամոնիումի բրոմիդից միջանկյալ առաջացած տրիմեթիլվինիլամոնիումի բրոմիդը փոխազդում է մալոնաթթվի դիմեթիլէթերի հետ, և որպես ռեակցիայի արգասիք առաջանում է 2-մեթիլ(տետրաէթօքսիկարբոնիլ)պրոպան:

**THE JOINING OF THE MALONIC ETHER ANION TO THE  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED LINK OF TRIMETHYL VINYLAMMONIUM BROMIDE**

**S. T. KOCHARYAN, V. S. HOVSEPYAN,  
A.V. BABAKHANYAN and S. A. HOVAKIMYAN**

It is shown that trimethylvinylammonium bromide, intermediately formed from  $\beta$ -bromethyl analogue, interacts with natriummalonic ether with the formation of 2-methyl(tetraethoxycarbonyl)propan.

Институт органической химии НАН  
Республики Армения, Ереван  
Армянский государственный педагогический  
университет им. Х. Абовяна( Ереван

**Ս. Թ. ԿՈՉԱՐՅԱՆ  
Վ. Ս. ՕՎՏԵՍՅԱՆ  
Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ  
Ս. Ա. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ**

Поступило 26 IV 2005



ванием ацетальдегида и бетаина, продукты разложения которого нам пока не удалось идентифицировать.

Спектры ЯМР сняты на спектрометре Varian "Mercury-300" с рабочей частотой 300,077 и 75,463 МГц, соответственно для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Хим.сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС.

**Исходная аммониевая соль I** синтезирована согласно [1]. К раствору 3 г (0,0051 моля) соли I в 25 мл воды при 25° добавляли 4,16 мл (0,015 моля) 3,7 N водного раствора гидроксида кали. Через 2 ч отгонкой под умеренным вакуумом (40-50 мм рт ст) отгоняли образовавшийся триметиламин. Обратным титрованием титрованного раствора соляной кислоты в поглотителях определено образование  $\approx 0,005$  моля (99%) триметиламина. Реакционный остаток экстрагировали диэтиловым эфиром. Из эфирного экстракта количественно осаждено 0,92 г (80,5%) 2,4-ДНФГ ацетальдегида с т.пл. 145°C. Лит. 146°C (*i*-форма) [2]. Спектр ЯМР,  $\delta$ , м.д., J (Гц);  $^1\text{H}$ : 2,08 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J=5,4), 7,93 д (1H,  $\text{CH}=\text{CNH}$ , J=9,6), 7,98 к (1H,  $\text{CHCH}_3$ , J=5,4), 8,24 д.д. (1H,  $\text{NO}_2\text{C}=\text{CNO}_2$ , J=2,6), 11,33 ш (1H, NH);  $^{13}\text{C}$ : 18,209, 116,00, 122,52, 128,16, 128,81, 136,40, 144,53, 149,79.

### ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ 1,4-ԲԻՍՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2,3-ԴԻԲՐՈՄ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՋՐԱ-ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

S. Ա. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ.ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՇԱՐՅԱՆ

*Ցույց է տրվել ,որ 1,4-բիստրիմեթիլամոնիում-2,3-դիբրոմ-2-բուտենի ջրա-հիմնային ճեղքման արդյունքում անսպասելիորեն որպես ոչ ազոտային արգասիք առաջանում է ացետալդեհիդ, որը նույնացվել է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի տեսքով: Առաջարկվել են ացետալդեհիդի ստացման հնարավոր մեխանիզմները:*

### FORMATION OF ACETOALDEHYDE UPON AQUEOUS-ALKALINE CLEAVAGE OF 1,4-BISTRIMETHYLAMMONIUM-2,3-DIBROMO-2-BUTENEDIODIDE

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

Upon aqueous-alkaline cleavage of 1,4-bistrimethylammonium-2,3-dibromo-2-butenediiodide as a nitrogen-free reaction product was unexpectedly isolated acetaldehyde identified as 2,4-dinitrophenyl hydrazone. Possible mechanisms of its formation have been proposed.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т. // Хим.ж.Армении. 2004, т. 57, №1-2, с. 154.  
[2] Словарь органических соединений, М., ИЛ, 1949, т. 1, с.4.

Институт органической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

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

Поступило 26 IV 2005

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.64.534

**О НАЛИЧИИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ В ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ЦЕПЯХ**

Полианилин в качестве дешевого материала нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях. Однако установлено, что полимеры, полученные в различных условиях синтеза, отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью, молекулярно-массовым распределением, конформацией, термостабильностью и целым рядом других характеристик.

Так, например, если проводимость полианилина, полученного обычными методами синтеза, достигает значения  $1 \text{ S/cm}^1$ , а более регулярных структур – до  $300 \text{ S/cm}^1$ , то теоретические расчеты позволяют предсказывать возможность получения полимеров с проводимостью до  $10^5 \text{ S/cm}^1$  [1]. С химической точки зрения такие различия в поведении полианилина можно понять, если учесть, что даже в мягких условиях при окислении анилина и других аминов протекает более десятка реакций. Получающиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, тем самым образуя множество дефектов, которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства конечного продукта.

Принятая в настоящее время линейная структура полимера не отражает все те неоднородности, которые влияют на свойства полианилина.

В этом сообщении мы обсуждаем возможность образования разветвленной структуры полианилина.

Наши термохимические измерения кинетики окислительной поликонденсации анилина позволили установить три стадии реакции. На начальной, слабо-эндотермической стадии происходит образование полизамещенных растворимых производных хинониминных, которые далее присоединяют анилин с выделением тепла. На первой стадии реакции нами выделены три промежуточных продукта с температурами плавления 151, 220 и 238°C. Возможность образования замещенных хинониминных соединений, таких, как 2-анилино-N-фенилхиноидимин, 2,5-дианилино-N-фенилбензохинондиимин, "эмералдин-тетрамер" и дру-



Образование неидентифицированных промежуточных продуктов с потенциалами окисления 0,2 и 0,6 V в продуктах электрохимического окисления анилина обнаружено в работе [5]. Наличие в полианилиновой структуре разветвлений объясняет легкость образования феназиновых структур при повышении температуры синтеза и наличии катализаторов. Гидролиз боковых хинониминных, олигомерных групп позволяет инициировать рост новых макромолекул при потенциалах более низких, чем потенциал окисления анилина, и объясняет влияние полианилина на скорость окислительной поликонденсации анилина.

Таким образом, наши исследования позволяют предположить, что структура полианилина, вопреки принятой, в основном разветвленная.

## ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ԳՈՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ ՇՂԹԱՆԵՐՈՒՄ

### Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

*Կատարվել են ջրային միջավայրում անիլինի օքսիդային պոլիկոնդենսացման թերմոքիմիական, պոտենցիոմետրիկ և քրոմատոգրաֆիկ հետազոտություններ, որոնք թույլ են տալիս ենթադրելու ռեակցիայի առաջին փուլում պոլիտեղակայված խիտնիմինների ածանցյալների գոյությունը:*

*Ցույց է տրվել, որ պոլիմերի պերնիգրոանիլինային և էմիրալդինային ձևերը փոխազդում են անիլինի հետ ջերմության անջատումով և այս պրոցեսի արագությունը համեմատելի է պոլիանիլինի առաջացման արագության հետ:*

*Տարբեր պայմաններում ստացված պոլիկոնդենսացման արգասիքների IR անալիզը պոլիմերի կառուցվածքում ցույց է տվել տրի- և տետրա-տեղակայված արոմատիկ օղակի առկայությունը, որի քանակը աճում է ռեակցիայի միջավայրի pH-ը բարձրացնելով: Մեր կողմից ստացված արդյունքները թույլ են տալիս ենթադրելու, որ պոլիանիլինի կառուցվածքը, ի հակադրություն գրականության սվյալներին, գլխավորապես ճյուղավորված է:*

## EXISTANCE OF BRANCHING IN PLOYANILINE CHAINS

### H. A. MATNISHYAN

Have been performed thermo-chemical, potentiometric and chromatographic investigations on the oxidation polycondensation of aniline in the aqueous media which has given opportunity to offer how the formation of polysubstituted derivatives of quinonimines appeared in the initial stage of reaction.

It have bee shown that the polymer forms of pernigraniline and emeraldine react with aniline by releasing temperature and the rate of this process is comparable with the rate of polymer formation.

IR analysis of the polycondensation products which have been obtained in different conditions has shown tri- and tetra-substituted aromatic nuclei in the structure of which quantity enhanced by increasing pH in the reaction medium.

Analysis of literature data and our obtainde results allowed suggest that in spite of accepted literature, the structure of polyaniline in general is branched.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mac Diarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 100, p. 131.
- [2] *Dyer J.R.* "Applications of absorption spectroscopy" // INC NY, 1969.
- [3] *Wijayan M., Triweddi D.C.* // Synthetic Metals, 1999, v.107, №1, p. 57.
- [4] *Goldschmidt S., Strohmenger* // Ber., 1922, v. 55B, p. 3216.
- [5] *Wei Y., Tag X., Sun Y.* // Polymer Chemistry, 1989, v. 27, p. 2385.

Ереванский научно-исследовательский  
институт оптико-физических измерений

**А.А.МАТНИШЯН**

Поступило 31 III 2005

## 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, использо-

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

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

### **Примерные образцы библиографических описаний**

#### **Книги, монографии**

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

#### **Статьи из журналов**

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

#### **Авторские свидетельства и патенты**

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

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

#### **Авторефераты диссертаций**

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

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

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

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

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

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

Հորեյաններ

Քոչարյան Ս.Տ. .... 3

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Ավետիսյան Ա.Ս. Մեթանի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի միջավայրում ծծմբի օքսիդների՝ SO<sub>2</sub> և SO<sub>3</sub>, փոխարկման կինետիկական վերլուծություն մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով..... 5

Վարդանյան Լ.Ռ., Վարդանյան Ռ.Լ., Ղազարյան Ս.Հ., Գրիգորյան Կ.Պ., Բաջինյան Ս.Ա. Մալիցիլիդեն-DL-տիրոզինի էթիլ էսթերի և նրա խեյատների ինհիբիթրացնող հատկությունների ուսումնասիրումը կումուլի և պոլիօքսիէթիլացված հեքսադեկանոլի հարուցված օքսիդացման ընթացքի վրա..... 11

Գրիգորյան Ա.Շ. Կրիչի և Իբ ենթախմբի մետաղների ազդեցությունը տարբեր կրիչների վրա նստեցված պալադիումական կատալիզատորների ակտիվության վրա նոսր շերտերում..... 17

Մարտիրոսյան Ս.Հ., Ավագյան Ն.Ա. Ոչ ստացիոնար լիցքավորման հոսանքի և էլեկտրոդային հավաքույթի ազդեցությունը միկրոժակոտկեն սեպարատորով նիկել-ցինկային ակումուլյատորների ներքին կարճ միացումների վրա 29

Անօրգանական քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա., Երիցյան Ն.Բ. Թելրավոր ոչ հիմնային ֆտորսիլիկատի պինդ ֆազային սինթեզը արհեստական սիլիկատային հումքից ..... 36

Օրգանական քիմիա

Մարգարյան Մ.Ս., Կոնկովա Ս.Գ. Օդակա-զծային տաուտոմերիան β- կամ γ-դիրքում հիդրօքսիլ խումբ պարունակող իմիններում..... 45

Բաբախանյան Ա.Վ., Հովսեփյան Վ.Ս., Գրիգորյան Ջ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. Հիդրիդային տեղաշարժը 2-պրոպինիլ կամ 4-պենտեն-2-ինիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման արգասիքներում ..... 57

Սադյան Ա.Ս., Դադայան Ս.Ա., Հովհաննիսյան Ա.Խ., Բկոննիկով Ն.Ս., Բելոկոն Յու.Ն., Նորթ Ս. Շու<sup>II</sup> իոնի նոր քիրալային կոմպլեքսները որպես α-ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի միջֆազային կատալիզատորներ..... 65

Ղարիբյան Հ.Ա., Փալիկյան Գ.Ու., Մարդարյան Ա.Ս., Չոբանյան Ժ.Ա., Բադանյան Շ.Հ. Ենինային α-սպիրտների հիդրոալյումինացման-բրոմացման արգասիքների մեթիլացումը..... 74

Հասարայան Գ.Վ. Երկվայենտ մետաղների ացետատների կոմպլեքսները՝ տրիալիլիզոցիանուրատի և 1-վինիլ-1,2,4-տրիազոլի ցանցավոր համապոլիմերի հետ որպես 3(5)-մեթիլպիրազոլին վինիլացետատի միացման ռեակցիայի հետերոգեն կատալիզատորներ..... 79

Գևորգյան Ա.Հ., Առաքելյան Ա.Ս., Պետրոսյան Կ.Ա., Ջանջուրյան Ժ.Լ. Ջրային լուծույթներում հալոգենաջրածինների թթվայնության «դարձի» էլեկտրոնային բնույթը ..... 83

Չոբանյան Ժ.Ա. Երրորդային բուտիլացետիլենի և պրոպարգիլ սպիրտի փոխազդեցությունը CH-թթուների հետ..... 89

Բսախանյան Ա.Հ. 1-(պ-էթիլֆենիլ)-1-ալկիլ-2-ֆենիլ-3-ամինապրոպանոլների և նրանց հիդրոքլորիդների սինթեզ..... 94

Գրիգորյան Ն.Պ., Պողոսյան Ս.Ա., Պարոնիկյան Ռ.Գ. 2'-Օքսո-(5'-բրոմ)ինդոլին-3'-սպիրո-1-(1,2,3,4-տետրահիդրո)-β-կարբոլինների և 3'-սպիրո-1-(1,2,3,4,5,10-

<i>հեքսահիդրո)ինդոլ(2,3-C)/ազեպինների սինթեզը և հակացնցումային ակտիվությունը.....</i>	<i>100</i>
<i>Թովուզյան Վ.Օ., Հովհաննիսյան Ա.Ա., Մկրտչյան Մ.Վ., Հովսեփյան Մ.Ս., Մամյան Ս.Ս. և պամինաբենզոյական թթվի մնացորդ պարունակող <math>\alpha,\beta</math>-դեհիդրապեպտիդների սինթեզը.....</i>	<i>105</i>
<i>Նամակներ խմբագրությանը</i>	
<i>Քոչարյան Ս.Տ., Հովսեփյան Վ.Ս., Բաբախանյան Ա.Վ., Հովակիմյան Ս.Ա. Մալոնաթթվի էթիլէսթերի անիոնի մացումը տրիմեթիլվինիլամոնիումի բրոմիդի <math>\alpha,\beta</math>-չհագեցած կապին.....</i>	<i>110</i>
<i>Սահակյան Տ.Ա., Գյուլնազարյան Ա.Խ., Քոչարյան Ս.Տ. Ացետալդեհիդի առաջացումը 1,4- բիստրիմեթիլամոնիում-2,3-դիբրոմ-2-բուտենի ջրա-հիմնային ճեղքման ժամանակ .....</i>	<i>112</i>
<i>Մատնիշյան Հ.Ա. Ճյուղավորումների գոյությունը պոլիանիլինային շղթաներում .....</i>	<i>114</i>
<i>Կանոններ հեղինակների համար .....</i>	<i>118</i>

## СОДЕРЖАНИЕ

### Юбилей

<i>Кочарян С.Т.</i> .....	3
---------------------------	---

### Общая и физическая химия

<i>Аветисян А.М.</i> Кинетический анализ превращения оксидов серы SO <sub>2</sub> и SO <sub>3</sub> в среде цепной реакции окисления метана методом математического моделирования.....	5
<i>Варданян Л.Р., Варданян Р.Л., Казарян С.А., Григорян К.П., Баджиян С.А.</i> Исследование ингибирующего действия этилового эфира салицилиден –DL- тирозина и его хелатов на процесс иницированного окисления кумола и полиоксиэтилированного гексадеканола.....	11
<i>Григорян А.Ш.</i> Влияние металлов Ib подгруппы и рода носителя на активность нанесенных на различные носители палладиевых катализаторов в разведенных слоях.....	17
<i>Мартirosян С.А., Авакян Н. А.</i> Влияние нестационарного зарядного тока и компоновки электродного блока на внутренние короткие замыкания в никель-цинковых аккумуляторах с микропористым сепаратором.....	29

### Неорганическая химия

<i>Хачатрян Л.А., Ерицян Н.Б.</i> Твердофазный синтез волокнистого бесщелочного фторсиликата из синтетического силикатного сырья.....	36
---	----

### Органическая химия

<i>Саргсян М.С., Конькова С.Г.</i> Кольчато-цепная таутомерия в ряду β или γ-гидроксилсодержащих иминов.....	45
<i>Бабахаян А.В., Овсепян В.С., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.</i> Гидридный перенос в продуктах 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих 2-пропинильную или 4-метил-4-пентен-2-инильную группы.....	57
<i>Сагиян А.С., Дадаян С.А., Оганесян А.Х., Иконников Н.С., Белоконь Ю.Н., Норт М.</i> Новые хиральные селеновые комплексы Cu <sup>II</sup> как катализаторы для асимметрического синтеза α-замещенных α-аминокислот в условиях межфазного катализа.....	65
<i>Гарибян О.А., Паликян Г.У., Сардарян А.С., Чобанян Ж.А., Баданян Ш.О.</i> Метилирование продуктов гидроалюминирования-бромирования ениновых (-спиртов).....	74
<i>Асратян Г.В.</i> Комплексы ацетатов двухвалентных металлов с сетчатым сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом в качестве гетерогенных катализаторов в реакции присоединения 3(5)-метилпиразола к винилацетату.....	79
<i>Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Джанджулян Ж.Л.</i> Генезис “инвертированной” кислотности галогеноводородов в воде.....	83
<i>Чобанян Ж.А.</i> Трет-бутилацетилен и пропаргиловый спирт в реакциях с СН-кислотами.....	89
<i>Исаханян А.У.</i> Синтез 1-(п-этилфенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропанолов и их гидрохлоридов.....	94
<i>Григорян Н.П., Погосян С.А., Пароникян Р.Г.</i> Синтез и противосудорожная активность 2'-оксо-(5-бром)индолин-3'-спиро-1'-(1,2,3,4-тетрагидро)-β-карболинов и 3'-спиро-1'-(1,2,3,4,5,10-гексагидро) индоло(2,3-с)/азепинов.....	100

*Топузян В. О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Овсепян М.С., Мамян С.С.* Синтез  $\alpha,\beta$ -дегидропептидов, содержащих остатки *p*- и *m*-аминобензойной кислоты 105

#### **Письма в редакцию**

*Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабаханян А.В., Овакимян С.А.* Присоединение аниона малонового эфира по  $\alpha, \beta$ -непредельной связи триметилвиниламмонийбромиды ..... 110

*Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т.* Образование ацетальдегида при водно-щелочном расщеплении 1,4-бистриметиламмоний-2,3-дибром-2-бутендийодида 112

*Матнишян А.А.* О наличии разветвления в полианилиновых цепях ..... 114

**Правила для авторов** ..... 118

## CONTENTS

### Anniversaries

<i>Kocharyan S.T.</i> .....	3
-----------------------------	---

### General and Physical Chemistry

<i>Avetisyan A.M.</i> Kinetic analysis of sulphur oxides – SO <sub>2</sub> and SO <sub>3</sub> transformation in the medium of methane oxidation chain reaction by the mathematical simulation method ...	5
<i>Vardanyan L.R., Vardanyan R.L., Ghazaryan S.H., Grigoryan K.P., Bajinyan S.A.</i> The research of inhibiting effect of salicylidenyl-dl-tirosin ethyl ester and its chelates on the process of initiated oxidation by kumene and polioxyethylic ceanol.....	11
<i>Grigoryan A.Sh.</i> The influence of supporters and Ib subgroup metals on the activity of supported palladium catalysts in diluted layers .....	17
<i>Martirosyan S.H., Avagyan N.A.</i> Non-stationary charging and new configuration to overcome the short-circuiting in nickel-zinc accumulators with microporous separators .....	29

### Inorganic Chemistry

<i>Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B.</i> The solid-phase synthesis of fibrous alkali-free fluorosilicate from synthetic silicate raw material .....	36
--	----

### Organic Chemistry

<i>Sargsyan M.S., Konkova S.G.</i> The ring-chain tautomerism in the series of the β- or γ-hydroxylcontaining imines .....	45
<i>Babakhanyan A.V., Hovsepyan V.S., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.</i> 1,5-Hydrate shift in the products of 3,2-stevens rearrangement of ammonium salts, containing 2-propynyl or 4-methyl-4-penten-2-ynyl groups.....	57
<i>Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Hovhannisyan A.Kh., Ikonnikov N.S., Belokon' Yu.N., North M.</i> Chiral Cu <sup>II</sup> salen-metal complexes as novel catalysts for the asymmetric synthesis of α-substituted α-amino acids under phase-transfer catalysis conditions	65
<i>Gharibyan O.A., Palikyan G.U., Sardaryan A.S., Chobanyan J.A., Badanyan Sh.H.</i> Methylation of hydroalumination-bromination products of enynique α-alcohols .....	74
<i>Hasratyan G.V.</i> Complexes of bivalent metals' acetates with net co-polymer of triallilzocianurate and 1-vinyl-1,2,4-triazole as unificative heterogen catalyzers of 3(5)-methylpyrazole and vinylacetate .....	79
<i>Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A., Djanjulyan J.L.</i> The origin of hydrogen halides "inverted" acidity in water .....	83
<i>Chobanyan J.A.</i> The interaction of tert-butylacetylene and propargyl alcohol with CH-acids .....	89
<i>Isakhanyan A.H.</i> Synthesis of 1-(p-ethylphenyl)-1-alkyl-2-phenyl-3-aminopropanoles and their hydrochlorides.....	94
<i>Grigoryan N.P., Pogosyan S.A., Paronikyan R.G.</i> Syntheses and anti-apasmodic activity of hydrochlorids 2'-oxo-(5'-bromindolin)-3'-spiro-1-(1,2,3,4-tetrahydro)-β-carbolins and indoloasepins .....	100

<i>Topuzyan V.O., Hovhannisyan A.A., Mkrtchyan M.V., Hovsepyan M.S., Mamyan S.S.</i> Synthesis of $\alpha,\beta$ -dehydropeptides containing <i>m</i> - and <i>p</i> -aminobenzoic acid residues.....	105
---	-----

#### Letters to Editors

<i>Kocharyan S.T., Hovsepyan V.S., Babakhanyan A.V., Hovakimyan S.A.</i> The joining of the malonic ether anion to the $\alpha,\beta$ -unsaturated link of trimethylvinylammonium bromide .....	110
<i>Sahakyan T.A., Gyulnazaryan A.Kh., Kocharyan S.T.</i> Formation of acetaldehyde upon aqueous-alkaline cleavage of 1,4 bistrimethylammonium-2,3-dibromo-2-butenediiodide .....	112
<i>Matnishyan H.A.</i> Existence of branching in polyaniline chains .....	114

<b>Rules for Authors</b> .....	118
--------------------------------	-----