

Издается с 1947 г.

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

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ԹՎԱՂՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԻՐԱԿՅԱՆ Մ.Ա.

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ 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., ВАРДАНЫАН И.А. (ответств. редактор), ДЖАБАДЯН В.Г., КОСТАНЫАН К.А. (ответств. редактор), КУРТИКЯН Т.С., МАРКАРЯН Э.А., МАРКАРЯН Э.Р., МАТНИШЯН А.А., МИРЗОЯН Ф.В., НЕРСЕСЯН С. , ОВАКИМЯН М.Ж. (ответств. редактор), ПАНОСЯН Г. , САГИАН А.С., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., БЕЛЕЦКАЯ И.П. (Россия), БЕРЛИК А.А. (Россия), БОРИСОВ А.А. (Россия), ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., ДАВТЯН С.П., ДОВЛАТЯН В.В., НОРАВЯН А.С., САРКИСОВ О.М. (Россия), ТАВАДЯН Л.А.

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

EDITORIAL BOARD

HAYRAPETYAN S.M., VARDANYAN I.A. (executive editor), JAVADYAN V.G., KOSTANYAN K.A. (executive editor), KURTIKYAN T.S., MARGARYAN E.A., MARGARYAN E.R., MATNISHYAN A.A., MIRZOYAN F.V., NERSISYAN S. , HOVAKIMYAN M.Zh. (executive editor), PANOSYAN G. , SAGYAN A.S., KHACHATRYAN A.G.

EDITORIAL COUNCIL

AVETISYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., BELETSKAYA I.P. (Russia), BERLIK A.A. (Russia), BORISOV A.A. (Russia), GEVORKYAN A.A., GRIGORYAN S.K., GYULNAZARYAN A.Kh., DAVTYAN S.P., DOVLATYAN V.V., NORAVYAN A.S., SARKISOV O.M. (Russia), TAVADYAN L.A.

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

©Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2005

ЮБИЛЕИ

ВЕРГИНЕ МАКАРОВНА ТАРАЯН

Исполнилось 100 лет со дня рождения члена-корреспондента Академии наук Армянской ССР, профессора Вергине Макаровны Тараян. Она родилась и получила свое образование в Тбилиси. Научная и педагогическая деятельность Тараян развернулась в Ереванском государственном университете, где она работала всю жизнь.

С ее именем связана целая эпоха развития аналитической химии в Армении. Большой интерес представляют исследования, проведенные В.М.Тараян в области редуктометрических методов объемного анализа с применением меркуросолей. Ею были разработаны оригинальные методы определения ряда элементов и ионов. Всесторонне разработанный ею метод меркуроредуктометрии вошел в практику аналитической химии и нашел широкое применение как в заводских, так и в научно-исследовательских лабораториях. Данные, полученные В.М.Тараян, были обобщены в монографии “Меркуроредуктометрия”, выдержавшей два издания.

В дальнейшем круг научных интересов Вергине Макаровны Тараян расширился и охватил также вопросы аналитической химии редких и рассеянных элементов. Высокую оценку специалистов получили ее исследования в области аналитической химии рения, которые легли в основу другой монографии “Аналитическая химия рения”.

С 1967 г. научная деятельность Тараян связана с разработкой экстракционно-фотометрических, экстракционно-флуориметрических, амперометрических методов определения редких и рассеянных элементов с использованием в качестве реагентов основных органических красителей.

В.М.Тараян была инициатором создания специальных аналитических лабораторий в Институте геологических наук и Институте общей и неорганической химии Академии наук Армении, в которых разрабатываются вопросы выявления природных источников минерального сырья республики и создания технологических основ его рациональной переработки.

В.М.Тараян умело сочетала свою научную деятельность с педагогической. Она заведовала кафедрой аналитической химии, была деканом химического факультета Ереванского государственного универси-

тета, воспитала целую плеяду талантливых химиков-аналитиков. Она создала свою научную школу, которая пользовалась заслуженным уважением выдающихся ученых-аналитиков страны (СССР).

Все, кому довелось работать под ее руководством, заражались ее трудолюбием, целенаправленностью, умением определять наиболее важные современные направления развития науки вообще и аналитической химии в частности.

Наряду с научно-педагогической деятельностью Вергине Макаровна Тараян вела активную общественную работу. Она избиралась депутатом Ереванского городского совета депутатов трудящихся, была членом Научного совета АН СССР по аналитической химии, членом редколлегии Армянской советской энциклопедии, журналов “Доклады АН АрмССР”, “Армянского химического журнала”, “Ученые записки ЕГУ”. Долгие годы она была членом Ученого совета химического факультета ЕГУ и Ученого совета ЕГУ.

Вергине Макаровна Тараян награждена орденом “Знака Почета”, медалями СССР, Почетной грамотой Верховного Совета АрмССР. Ей было присвоено звание “Заслуженный деятель науки АрмССР”.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.27 + 541.614

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ 2,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-N-МЕТИЛТЕТРАГИДРО-1,3- ОКСАЗИНОВ

А.В.МХИТАРЯН и А.А.АВETИСЯН

Ереванский государственный университет

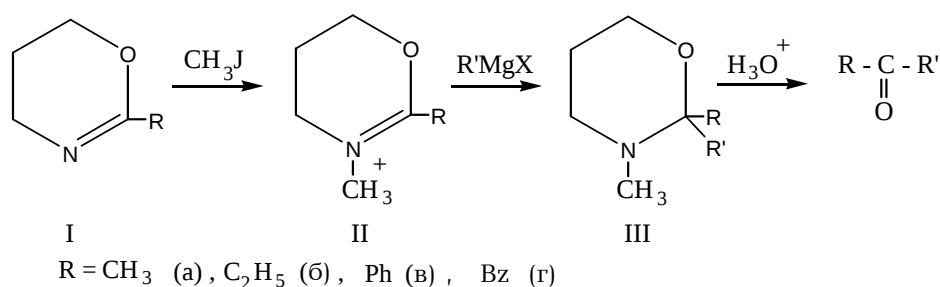
Поступило 20 XII 2004

2-Замещенные-дигидро-1,3-оксазины(I) через их N-метилчетвертичные соли (II) образуют 2,2-дизамещенные N-метилтетрагидро-1,3-оксазины (III), гидролиз которых приводит к синтезу кетонов. Выходы кетонов, полученных из оксазинов I в реакциях *in situ*, колеблются от низкого (12-20%) до высокого (50-85%). Один и тот же продукт III можно получить из двух разных солей II, содержащих соответственно заместители R₁ и R₂, при их взаимодействии с металлоорганическими соединениями, которые содержат заместитель R₂ в первом случае и заместитель R₁ – во втором. Выходы кетонов, полученных в реакциях *in situ*, зависят в основном от скоростей образования их предшественников. Для выявления наиболее рационального способа получения данного соединения III методом MNDO проведены расчеты относительных констант скоростей реакций альтернативного образования некоторых соединений III, содержащих разные заместители R₁ и R₂. Расчеты показывают, что эти константы, в зависимости от структур исходных реагентов, изменяются от одного до четырех порядков. Исходя из относительных скоростей реакций альтернативного образования данного соединения III можно сделать правильный выбор исходных реагентов для его синтеза с наибольшим выходом. При синтезе кетонов в реакциях *in situ* можно сделать наиболее выгодный выбор исходного оксазина I, который приведет к максимально высоким выходам данного соединения III, и полученного из него кетона.

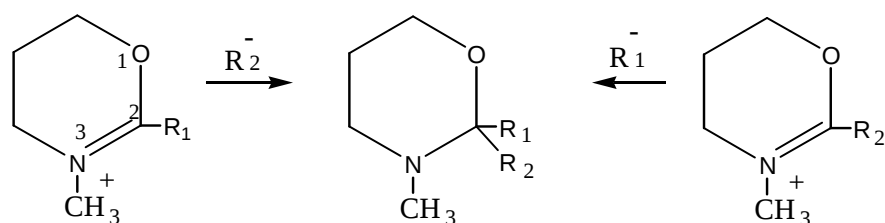
Табл. 2, библи. ссылок 5.

В основе одного из методов синтеза кетонов лежит алкилирование 2-замещенных-дигидро-1,3-оксазинов (I), которые сами по себе инертны к алкилирующим агентам, однако их N-метилчетвертичные соли (II) при

взаимодействии с реактивом Гриньяра или с литийорганическими соединениями образуют 2,2-дизамещенные-N-метилтетрагидро-1,3-оксазины (III), гидролиз которых приводит к кетонам. Выходы кетонов, полученных из оксазинов I в реакциях *in situ*, колеблются от низкого (12-20%) до высокого (50-85%) [1,2]. Скорости гидролиза соединений III зависят только от концентрации гидроксониевых ионов [3], и потому выходы кетонов в реакциях *in situ* должны быть обусловлены в основном скоростями образования их предшественников.



Каждое из соединений III с разными заместителями R₁ и R₂ может быть образовано двумя альтернативными способами. Один и тот же продукт III может получиться из двух разных солей II, содержащих соответственно заместители R₁ и R₂, при их взаимодействии с металлоорганическими соединениями, которые содержат заместитель R₂ в первом случае и заместитель R₁ – во втором.



III : R₁=CH₃, R₂=C₂H₅ (а); R₁=CH₃, R₂=Ph (б); R₁=CH₃, R₂=Bz (в);

R₁=C₂H₅, R₂=Ph (г); R₁=C₂H₅, R₂=Bz (д); R₁=Ph, R₂=Bz (е)

Поскольку выход данного кетона, полученного в реакции *in situ*, зависит от скорости образования его предшественника, то для химической практики очень важно выявить наиболее рациональный способ его получения. Поэтому в данной работе определены относительные скорости реакций альтернативного образования некоторых соединений III, содержащих разные заместители R₁ и R₂ в молекуле.

Для большинства практических задач необходимо знать лишь характер изменения констант скорости в ряду сходных реакций. Допустим, что один и тот же продукт III может быть получен из двух разных солей иминия II. Тогда

необходимо предсказать, как будет изменяться скорость образования данного соединения III при изменении структур реагентов, участвующих в двух разных реакциях. Так как реакции солей II с металлоорганическими соединениями протекают в растворах и идут через образование ионов, то сольватация этих ионов должна привести к понижению их энергий. Однако при рассмотрении относительных скоростей двух реакций альтернативного образования данного соединения III можно считать, что сольватационные вклады в скорости сходных реакций являются одинаковыми. Если реакции сходны, то можно ожидать также, что соответствующие энтропии активации должны быть близкими. Тогда отношение скоростей двух реакций альтернативного образования данного соединения III с константами скорости k_1 и k_2 соответственно можно представить в следующем виде:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{(\Delta E_2^\ddagger - \Delta E_1^\ddagger)/RT},$$

где $\Delta E_1^\ddagger$ и $\Delta E_2^\ddagger$ – соответствующие энергии активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Ряд реакций, в том числе и реакции солей иминия II с металлоорганическими соединениями, можно представить в виде процессов независимого разрыва и образования связей. Для таких реакций, согласно принципам Белла-Эванса-Поляни (БЭП), существует почти линейная зависимость между энергией активации и теплотой реакции [4]. Это позволяет рассчитать относительные скорости реакций из соответствующих теплот реакций:

$$\Delta E^\ddagger = A + B\Delta H,$$

где A и B – постоянные, а ΔH – теплота реакции.

Отношение констант скоростей k_1 и k_2 для двух реакций альтернативного образования данного соединения III можно записать в следующем виде:

$$-RT \ln \frac{k_1}{k_2} = \Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger = B(\Delta H_1 - \Delta H_2),$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – соответствующие теплоты реакций, B – фактор пропорциональности.

Из принципов БЭП также следует, что константа B имеет тенденцию к уменьшению с повышением экзотермичности реакции. Чем более экзотермична реакция, тем ближе структура переходного состояния к структуре реагентов и тем меньше ее энергия активации. Эти выводы широко используются в литературе для интерпретации разнообразных аспектов химической реакционной способности.

Для вычисления относительных скоростей реакций альтернативного образования соединений III и выявления причины повышенной реакционной способности ионов II методом MNDO [5] проведены расчеты структур I а-г, II а-г и III а-е.

Изменение реакционной способности соединений I при их переходе в соответствующие N-метилчетвертичные соли II, очевидно, связано с особенностями геометрического и электронного строения ионов II. Действительно, при переходе от оксазинов I а-г к соответствующим солям иминия II а-г длины связей O(1)-C(2) укорачиваются, а связи C(2)-N(3) удлиняются (табл. 1). Отрицательные заряды как в соединениях I а-г, так и в ионах II а-г сосредоточены на атомах O(1) и N(3). Однако заряд на N(3) меняется лишь незначительно, тогда как заряд на O(1) при переходе от оксазинов I а-г к соответствующим ионам II а-г заметно уменьшается. Наибольшему изменению подвергается заряд на атоме C-2, который резко возрастает в ионах II а-г (табл. 1). Указанные изменения, в особенности сильное увеличение положительного заряда на атоме C(2), являются причиной повышенной реакционной способности ионов II.

Таблица 1

Длины связей (нм) и заряды на атомах в структурах I а-г и II а-г.

N	1-2	2-3	1	2	3
Ia	0.1363	0.1298	−0.302	0.193	−0.343
Iб	0.1363	0.1298	−0.302	0.203	−0.343
Iв	0.1336	0.1297	−0.297	0.254	−0.335
Iг	0.1360	0.1299	−0.297	0.204	−0.350
IIa	0.1316	0.1355	−0.225	0.404	−0.336
IIб	0.1317	0.1358	−0.229	0.414	−0.337
IIв	0.1317	0.1356	−0.221	0.494	−0.340
IIг	0.1314	0.1359	−0.217	0.408	−0.348

Примем в качестве экспериментального факта, что один и тот же продукт III, содержащий разные заместители R₁ и R₂, может образоваться двумя альтернативными способами. В зависимости от выбора структуры реагентов, участвующих в реакциях образования данного соединения III, одна из двух реакций будет протекать быстрее. Отношение констант скоростей k₁ и k₂ для двух таких реакций укажет на наиболее рациональный способ получения данного соединения III. Чем больше будет это отношение, тем медленнее должна протекать реакция соли иминия II, содержащей заместитель R₂, с реагентом, который содержит заместитель R₁. Разность энергий активации для двух разных реакций образования данного соединения III определяется разностью их теплот реакций ($\Delta \Delta H$). Изменения скорости при изменении $\Delta \Delta H$ будет тем меньше, чем меньше фактор пропорциональности В между

энергией активации и теплотой реакции. Расчеты ΔH двух реакций альтернативного образования каждого из соединений III а-е показывают, что обе эти реакции являются сильно экзотермическими. Из принципов БЭП следует, что с повышением экзотермичности реакции фактор пропорциональности В между $\Delta E^\ddagger$ и ΔH уменьшается. Поэтому значение В для двух сильно экзотермических реакций альтернативного образования каждого из соединений III а-е принято равным 0,1.

В табл. 2 приведены относительные константы скоростей для двух реакций альтернативного образования каждого из соединений III а-е, рассчитанные на основе разности их теплот реакций. Из этой таблицы следует, что в зависимости от структур реагентов, участвующих в двух разных реакциях, относительные скорости образования данного соединения III изменяются от одного до четырех порядков (табл. 2). Исходя из этого следует ожидать, что при альтернативном выборе солей IIа и IIб для образования соединений IIIа и IIIг, соответственно, их выходы будут более низкими. Попытка синтеза соединений IIIв и IIIд из соответствующих солей IIа и IIб не приведет к заметному успеху, т. к. скорости таких реакций должны быть несравненно ниже, чем скорости их реакций альтернативного образования. Количества соединений IIIб и IIIе, образованных из солей IIа и IIв, соответственно, будут в лучшем случае незначительными по сравнению с их выходами при альтернативном синтезе (табл. 2).

Таблица 2

Относительные константы скорости для двух реакций альтернативного образования соединений III а-е, рассчитанные на основе разности их теплот реакций $\Delta \Delta H$, (ккал/моль).

III	R ₁	R ₂	$\Delta \Delta H$	k ₁ /k ₂
а	C ₂ H ₅	CH ₃	– 15,0	12,7
б	Ph	CH ₃	– 28,16	1,2·10 ²
в	Bz	CH ₃	– 60,71	2,9·10 ⁴
г	Ph	C ₂ H ₅	– 13,16	9,3
д	Bz	C ₂ H ₅	– 45,71	2,3·10 ³
е	Bz	Ph	– 32,55	2,5·10 ²

Выходы кетонов, приведенные в работе [2], не могут быть связаны только со скоростями образования данного соединения III, т. к. в реакциях *in situ* необходимо учесть также скорости реакций образования исходной иминиевой соли II. Известно, что выходы солей IIб-г составляют 74, 33 и 99%, соответственно [1]. Выходы кетонов, полученных из их предшественников IIIб и IIIг в реакциях *in situ*, равны 55 и 20%, соответственно. В этих реакциях

соединение IIIб было образовано из исходного оксазина Ib, а соединение IIIг – из оксазина Ib [2]. Оба соединения IIIб и IIIг должны быть образованы из исходной соли IIв, т. к. скорости их реакций альтернативного образования значительно ниже (табл.2). Поэтому выход кетона, полученного в реакции *in situ* из исходного оксазина Ib, при альтернативном синтезе соединения IIIг должен быть заметно выше 20%. Вместе с тем, синтезы любых соединений III из исходного оксазина Ib нецелесообразно проводить в условиях реакций *in situ*, т. к. выход соли IIв является довольно низким [1]. По этой причине соединения IIIб и IIIг должны быть получены из предварительно выделенной соли IIв и лишь затем гидролизваны до кетонов.

Таким образом, исходя из относительных скоростей реакций альтернативного образования данного соединения III, можно сделать правильный выбор исходных реагентов для его синтеза с наибольшим выходом. При синтезе кетонов в реакциях *in situ* можно сделать наиболее выгодный выбор исходного оксазина I, который приведет к максимально высоким выходам данного соединения III и полученного из него кетона.

2,2-ՂԻՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-N-ՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻՂԻՈՆ-1,3-ՕՔՍԱԳԻՆՆԵՐԻ ԵՐԿԸՆՏՐԱՆՔԱՅԻՆ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄԵԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

2-Տեղակալված -ղիհիդրո-1,3-օքսագինները (I) իրենց N-մեթիլ չորրորդային աղերի (II) վրայով առաջացնում են 2,2-ղիտեղակալված-N-մեթիլտետրափղիդրո-1,3-օքսագիններ (III), որոնց հիդրոլիզը բերում է կետոնների սինթեզին: I Օքսագիններից *in situ* ռեակցիաներում ստացված կետոնների ելքերը տատանվում են ցածրից (12-20%) մինչև բարձր (50-85%): Մինևույն III արգասիքը կարելի է ստանալ համապատասխանորեն R₁ և R₂ տեղակալիչներ պարունակող երկու տարբեր իմինիումական աղերից (II), առաջին դեպքում R₂ և երկրորդ դեպքում R₁ տեղակալիչ պարունակող մետաղօրգանական միացությունների հետ փոխազդեցության ժամանակ: Ստացված *in situ* ռեակցիաներում կետոնների ելքերը կախված են հիմնականում նրանց նախորդների առաջացման արագություններից: Տվյալ III միացության ամենից ավելի նպատակահարմար ստացման եղանակի բացահայտման համար MNDO մեթոդով կատարվել են որոշ III միացությունների երկրնորանքային առաջացման արագությունների հարաբերական հաստատունների հաշվարկներ: Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ այդ հաստատունները, կախված ելային ռեագենտների կառուցվածքից, փոփոխվում են մեկից մինչև չորս կարգ: Ելնելով տվյալ III միացության երկրնորանքային առաջացման ռեակցիաների հարաբերական արագություններից կարելի է անել ելակետային ռեագենտների ճիշտ ընտրություն նրա ամենամեծ ելքով սինթեզի համար: *In situ* ռեակցիաներում կետոնների սինթեզի ժամանակ կարելի է անել ելային I օքսագինի ամենից ավելի շահավետ ընտրություն, որը կբերի տվյալ III միացության և նրանից ստացված կետոնի ամենաբարձր ելքերին:

RELATIVE RATES OF ALTERNATIVE FORMATION OF 2,2-DISUBSTITUTED-N-METHYLTETRAHYDRO-1,3-OXAZINE

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

2-Substituted-dihydro-1,3-oxazines (I) through their quaternary salts (II) form 2,2-disubstituted-N-methyltetrahydro-1,3-oxazines (III) hydrolysis of which leads to the synthesis of ketones. The yields of ketones obtained from oxazines (I) during the reactions *in situ* vary from low (12-20%) to high (50-85%). The same product III may be obtained from two different salts (II) containing correspondingly substituents R_1 and R_2 as a result of interaction with metal-organic containing substituent R_2 in the first case and substituent R_1 in the second case.

The yields of ketones obtained during the reactions *in situ* depend mainly on the rates of formation of their predecessors (precursors). Calculations of relative rate constants of alternative formation of some compounds III containing different substituents R_1 and R_2 have been carried by means of MNDO method aiming to reveal the most rational way for synthesis of these compounds III. It has been shown that these constants depending on the structure of the initial compounds vary from one to four orders. One can make correct choice of the initial reagents for synthesis of the given compound III with higher yield issuing from the relative rate constant of its alternative formation. It is possible to make most accessible choice of the initial oxazine I which will lead to the maximal higher yield of the given compound III and the ketone obtained from in course of the synthesis of ketones during the reactions *in situ*.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Meyers A.J., Smith E.M. // J.Am.Chem.Soc., 1970, v. 92, №5, p. 1084.
- [2] Meyers A.J., Smith E.M. // J.ORG.chem., 1972, v. 37, №26, p.4289.
- [3] Марч Дж. // Органическая химия, М., Мир, 1987, т.1, с. 265.
- [4] Дьюар М., Догерти Р. // Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии, М., Мир, 1977, с. 265.
- [5] Dewar M.J., Thiel W. // J.Am.Chem.Soc., 1977, v. 99, №15, p. 4899.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.128+546.55+541.49

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛИЗИНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ (II) И
ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В
ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, Г. Г. ПЕТРОСЯН, Г. С. ГРИГОРЯН и Е. Я ВАРДАНИЯ

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VII 2000

Исследовано комплексообразование лизина с ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II) в водной среде методами ЭПР, электронной спектроскопии и кинетическим методом. Установлено образование двух типов комплексов с соотношением лиганда и иона металла $L:M^{2+} = 1:1$ и $2:1$. Показано, что из полученных комплексов превалирует комплекс состава $1:1$, проявляющий себя как модельный гомогенный катализатор для распада гидропероксида кумола (ГПК) в водной среде. Определен кинетический закон каталитического распада ГПК (ROOH) под действием комплекса $[MLиз]^{2+}$:

$$W_o = K_{кат}[M^{2+}]_o[Лиз]_o[ROOH]_o = K_{эфф}[ROOH]_o,$$

где $K_{эфф} = K_{кат}[M^{2+}]_o[Лиз]_o$

Температурная зависимость $K_{эфф}$ каталитического распада ГПК выражается уравнениями:

$$K_{эфф} = (4,28 \pm 0,04) 10^{10} \exp[-74000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1} \text{ (для Cu}^{2+}\text{)},$$

$$K_{эфф} = (3,68 \pm 0,04) 10^9 \exp[-71000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1} \text{ (для Co}^{2+}\text{)}.$$

Определены также зависимости скоростей реакций каталитического распада ГПК от pH среды, вида иона металла и других факторов. Установлено, что максимальную активность при каталитическом распаде ГПК комплекс $[MLиз]^{2+}$ проявляет при pH 9,7.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 25.

Системы, состоящие из аминокислот (АК), ионов металлов $M(II)$ и гидропероксидов (ГП) в водных средах, представляют теоретический и практический интерес, т.к. являются модельными, аналогичны биоферментам, составной частью которых являются аминокислоты, ионы металлов переходного ряда, участвующие в процессах, протекающих в живом организме.

На основании нами ранее полученных данных [1-3] сделано заключение, что эффективными лигандами для образования гомогенных модельных катализаторов при взаимодействии с $M(II)$ являются те аминокислоты, которые образуют комплексы с металлами.

которые в воде непосредственно не реагируют с ГП и не окисляются ими, каковыми являются также природные аминокислоты (в частности, лизин).

Из литературных данных [4-13] известен ряд закономерностей, связанных между устойчивостью и характером или полидентантностью лиганда, числом хелатных звеньев, цикличностью, числом активных центров в молекуле аминокислоты. Однако, согласно литературе [14-17], полученные результаты не всегда однозначны, и некоторые данные о составе, устойчивости, способе координационных аминокислот в комплексах противоречивы.

Некоторыми спектроскопическими методами и кинетически установлены составы и структуры образовавшихся комплексов при выбранных нами условиях между ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II) с лизином (Лиз). Изучена кинетика каталитической активности полученных комплексов в процессе распада ГПК: определены зависимости скорости распада ГПК от исходных концентраций реагентов, pH среды и температуры.

Экспериментальная часть

Комплексообразование между лизином и ионами металлов Cu(II), Co(II), Ni(II) в водной среде. Исследовано комплексообразование между M(II) и Лиз спектроскопическими методами ЭПР, СФ и кинетически. Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре в специальных ампулах для водных растворов на спектрометре типа «SE/X-2543» фирмы «Radiapan» в X-диапазоне на частоте 9,4 ГГц с высокочастотной модуляцией 100 К Гц.

На рис. 1 приведен спектр ЭПР комплексов Cu^{2+} -лизин при pH 9,70 для стехиометрии 1:1. Аналогичная форма спектра получается и при стехиометрии 1:2, однако интегральная интенсивность во втором случае больше. Спектр состоит из четырех хорошо разрешенных компонент сверхтонкой структуры (СТС), обусловленной взаимодействием неспаренного электрона Cu^{2+} в $3d^9$ конфигурации с магнитным моментом ядра $\text{Cu}^{2+}(I=3/2)$. Значение константы СТС равно ~ 70 гаусс, а величина $g=2,121$. Согласно работе [9], такая форма спектра с приведенными данными константы СТС и g-фактора соответствует комплексам Cu^{2+} -лизин, причем данные ЭПР не только доказывают образование комплексов Cu^{2+} -лизин, но и позволяют представить их состав.

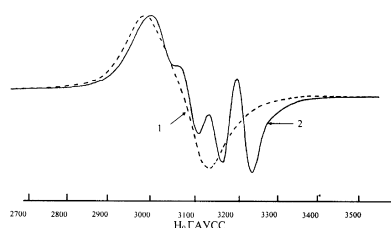


Рис. 1. Спектры ЭПР гидратированной Cu^{2+} (пунктир) и комплексов Cu^{2+} -лизин в водной среде при pH 9,7 (сплошная линия).

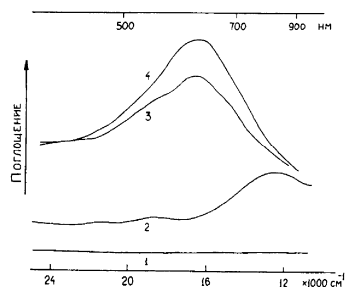


Рис. 2. Электронные спектры, полученные на спектрофотометре «М-40» при длине волн 400-900 нм: 1 – водный раствор лизина; 2 – водный раствор ацетата меди; 3 – водный раствор лизина с ацетатом меди при соотношении 1:1; 4 – водный раствор лизина с ацетатом меди при соотношении 2:1.

Оптические спектры зарегистрированы на спектрофотометре «М-40» в ячейках толщиной 1 см, в интервале длин волн 400-900 нм.

Анализ полученных нами электронных спектров водных растворов ацетата меди, лизина и смеси растворов в области 40-900 нм показал (рис.2), что раствор лизина не имеет поглощения в указанном интервале (кр. 1 рис. 2), а раствор ацетата меди имеет поглощение с максимумом $\lambda=786$ нм (кр. 2 рис. 2). В спектрах смеси лизин-купри-ион с соотношением $L/M=1:1$ и $2:1$ наблюдается новая полоса поглощения с максимумом 614,88 нм, с разными интенсивностями (кр. 3 и 4 рис. 2). При этом коэффициент поглощения в случае соотношения $L:M^{2+}=2:1$ значительно больше.

Приведенные данные свидетельствуют о комплексообразовании между лизином и купри-ионом. Стехиометрический состав комплексов определен методом молярных отношений, который часто дает ценную информацию о системах, в которых образуются прочные одноядерные комплексы. Определение констант устойчивости комплексов проведено графическим методом [20, 21]. С этой целью построены кривые насыщения указанных систем (рис. 3), т.е. зависимости D от соотношения C_L / C_M . Как видно из диаграммы, на кривых насыщения имеются два излома при $C_L / C_M = 1$ и $C_L / C_M = 2$, свидетельствующие об образовании комплексов составов 1:1 и 1:2. Для определения прочности комплексов были выбраны две концентрационные области C_L и C_M , в каждой из которых существует только один вид комплекса (с соотношением 1:1 и 1:2). Составлением графиков зависимости в координатах C_L / D от $1/C_L$ из выражений наклона прямых и отрезков ординат были определены $K_{уст}$ комплексов $K_1=2,43 \cdot 10^{-4}$ (для соотношения 1:1) и $K_2=3,3 \cdot 10^{-3}$ (для соотношения 1:2).

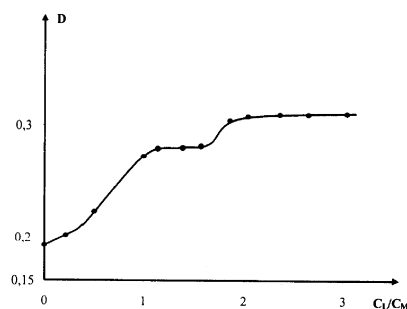


Рис. 3. Зависимость оптической плотности комплекса лизин-медь (II) от концентрационного соотношения лизин-медь (II).

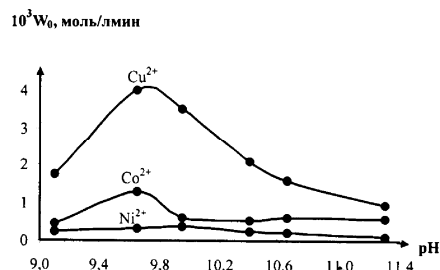


Рис. 4. Зависимость начальной скорости W_0 распада ГПК от pH среды в присутствии М(II) при 50°C. $[ГПК]_0=0,05$, $[Лиз]=0,2$, $[KOH]_0=0,1-0,35$, $[M^{2+}]_0=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Каталитическое влияние комплексов лизина-М (II) при распаде гидропероксида кумола. Факторы, влияющие на активность этих комплексов. Экспериментальные данные показывают, что в интервале температур 30-60°C в водной среде при наличии щелочи в совместном присутствии лизина и ионов металлов происходит распад ГПК с высокой скоростью. За расходом гидропероксида следили методом йодометрии [24]. Исследовано влияние pH, исходных концентраций реагентов и температуры на скорость каталитической реакции. Выведен закон скорости каталитического распада и температурная зависимость эффективных констант скоростей реакций.

а) Зависимость скорости каталитического распада гидропероксида кумола от pH среды и вида ионов исследовалась при 50°C с варьированием концентрации щелочи (KOH) в интервале 0,1-0,35 моль/л при постоянных концентрациях реагентов. По полученным экспериментальным данным определены начальные скорости W_0 распада ГПК в зависимости от pH (табл. 1), на основании которых составлена графическая зависимость W_0 -pH (рис. 4). Как видно из рисунка, активность комплексов М(II) с лизином повышается в основной среде и достигает максимума при pH 9,7, после чего происходит постепенное понижение (рис. 4), причем активность комплекса лизина с купри-ионом больше, чем в случае иона кобальта или никеля.

Влияние pH на каталитический распад ГПК в присутствии комплексов M(II) с лизином при 50°C.

[ГПК]₀=0,05, [Лиз]₀=0,2, [M²⁺]₀=10⁻³, [KOH]₀=0,1–0,35 *моль/л*.

pH	W ₀ 10 ³		
	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)
9,10	1,75	0,45	0,25
9,65	4,00	1,30	0,33
9,95	3,50	0,62	0,37
10,40	2,10	0,52	0,23
10,65	1,60	0,60	0,20
11,30	0,95	0,58	–

б) Зависимость скорости каталитического распада ГПК от исходных концентраций реагентов изучалась при 50°C. Показано, что порядок реакции каталитического распада гидропероксида по отдельным компонентам равняется единице. Таким образом, начальная скорость реакции выражается следующим общим кинетическим уравнением:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]/dt = K_{\text{кат}} [M^{2+}]_0 [\text{Лиз}]_0 [\text{ROOH}]_0 K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0, \quad (1)$$

где $K_{\text{эфф}}$ а $K_{\text{кат}} [M^{2+}]_0 [\text{Лиз}]_0$, M^{2+} а Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

в) Температурная зависимость эффективных констант скоростей каталитических реакций определена в интервале температур 35–50 (для Cu^{2+}) и 30–60°C (для Co^{2+}). (из-за малой скорости в случае Ni^{2+} ее температурная зависимость не определена). Кинетические данные приведены в табл. 2, по данным которой составлен график зависимости в аррениусовских координатах $\lg K_{\text{эфф}} - 1/T$ и рассчитаны значения энергии активации (*Дж/моль*) и предэкспоненты. Температурные зависимости эффективных констант скоростей выражаются уравнениями:

$$K_{\text{эфф}}^{\text{Cu}^{2+}} = (4,28 \pm 0,04) 10^{10} \exp[-74000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1}, \quad (2)$$

$$K_{\text{эфф}}^{\text{Co}^{2+}} = (3,68 \pm 0,04) 10^9 \exp[-71000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1}. \quad (3)$$

Таблица 2

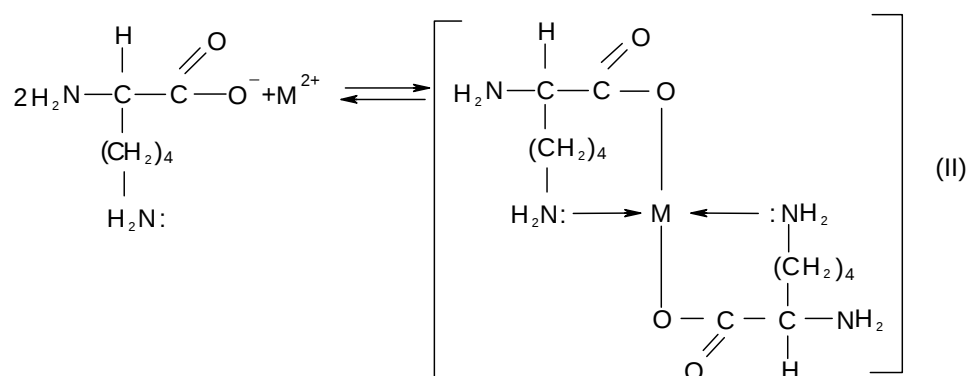
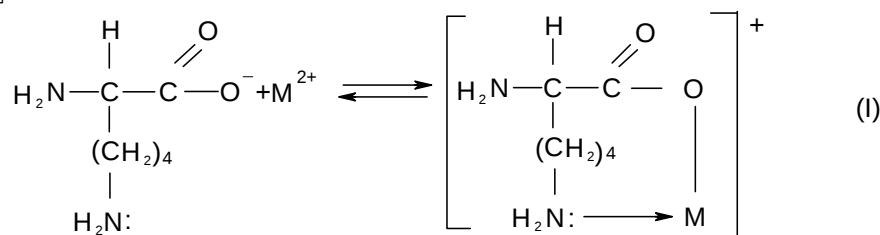
Температурная зависимость $K_{\text{эфф}}$ для реакций распада ГПК под действием комплексов меди и кобальта с лизином.

$[\text{ГПК}]_0=0,05$, $[\text{Лиз}]_0=0,2$, $[\text{M}^{2+}]_0=10^{-3}$, $[\text{KOH}]_0=0,2 \text{ моль/л}$.

ГПК+[CuЛиз] ²⁺				ГПК+[CoЛиз] ²⁺			
t, °C	T, K	10 ⁴ /T	K _{эфф} , мин ⁻¹	t °C	T, K	10 ⁴ /T	K _{эфф} , мин ⁻¹
35	308	32,47	0,0124	30	303	33,00	0,0018
40	313	31,95	0,0172	40	313	31,95	0,0045
45	318	31,45	0,0314	50	323	30,96	0,0116
50	323	30,96	0,0440	60	333	30,03	0,0230

Обсуждение результатов

Как известно, аминокислоты в водной среде образуют внутримолекулярные соли (цвиттер-ионы), с которыми ионы металлов переменной валентности комплексов не образуют [4, 5]. В работах [7, 9, 22] показано, что в щелочной среде устраняется цвиттерионное состояние и ион металла может координироваться не только с атомами кислорода карбоксильной группы (электростатическое взаимодействие), но и с атомами азота аминокислоты. Исходя из наших спектроскопических данных и из общей теории ступенчатого образования комплексов в водных растворах (при наличии щелочи), между лизином и M^{2+} - Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} происходит образование комплексов (I) и (II) [4-8, 22]:



Методом тонкослойной хроматографии и кинетически нами показано [5,7,9], что аминокислоты в указанных реакциях играет только роль комплек-

сообразователя-лиганда и в ходе реакции распада гидропероксида практически не подвергаются окислению в отличие от метионина [25]. После полного расходования ГП аминокислота и М(II) количественно и качественно не изменяются, а в конце реакции комплекс, оставшийся в растворе, способен многократно вызывать распад ГП при непрерывном добавлении новых порций последнего в реакционную систему (без добавления Ас и M^{2+}). При этом распад ГПК идет с одной и той же скоростью, а продукты реакции (фенилизопропанол и кислород) не влияют на скорость (рис. 5). Отметим, что ионы металлов и лизин в отдельности в отсутствие и в присутствии щелочи практически не вызывают распад гидропероксидов в воде [7, 8].

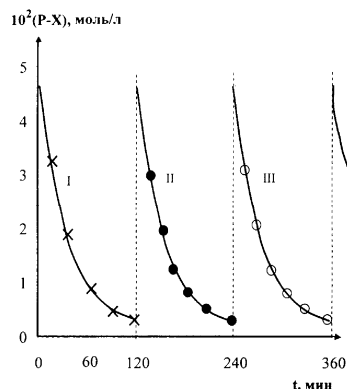


Рис. 5. Многократное действие гомогенного катализатора-комплекса $[CuЛиз]^{2+}$ и влияния продуктов реакций (I, II, III и т.д.) при $60^\circ C$. $[ГПК]_0 = 0,05$, $[Лиз]_0 = 0,2$, $[KOH]_0 = 0,2$, $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Р-Х – текущая концентрация гидропероксида, в моль/л .

В сильноокислых средах лизин выступает в качестве монодентатного лиганда и координируется с ионом металла через карбоксильную группу [9, 22, 23], т.к. увеличение концентрации протонов конкурирует с ионами металлов при связывании с аминными группами. Эти комплексы каталитически не активны. В сильнощелочной среде (табл.1 и рис.4), наоборот, происходит образование кинетически активных комплексов, катализирующих распад гидропероксида. Методом ЭПР и кинетически показано, что для протекания реакции необходимо сохранение оптимального $pH \sim 9,5$ (точнее, 9,7). Кинетически активным является комплекс 1:1, т.к. порядок по аминокислоте и иону металлов один, что вытекает из уравнения (1). Из сравнения значений констант устойчивости комплексов (I и II) лизина с купри-ионом, рассчитанных методом СФ ($K_1 = 2,43 \cdot 10^{-4}$ и $K_2 = 3,3 \cdot 10^{-3}$), заметно, что комплекс (I) состава 1:1 менее устойчив, чем комплекс (II) состава 2:1. Поэтому только комплекс (I) кинетически активен, и каталитический распад гидропероксида кумола протекает именно под действием этого комплекса.

**ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԼԻԶԻՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ՄԵՏԱԴ-
ԻՈՆՆԵՐԻ (II) ՀԵՏ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՀԻՂՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ**

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. ԹԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է լիզինի կոմպլեքսացոյացումը ջրային միջավայրում պղնձի (II), կոբալտի (II) և նիկելի (II) հետ ԷՊՌ, ՍՖ և կինետիկական եղանակներով: Հաստատված է երկու տեսակի կոմպլեքսների առաջացումը նշված համակարգում հիմնային միջավայրում՝ լիզանդի և մետաղ-իոնի $L:M^{2+}=1:1$ և $2:1$ հարաբերությամբ: Հաշվարկված են այդ կոմպլեքսների գոյացման հաստատունները՝ $K_1=2,34 \cdot 10^{-4}$ և $K_2=3,3 \cdot 10^{-3}$: Ցույց է տրված, որ ստացված կոմպլեքսներից իր կինետիկական ակտիվությամբ գերակայում է (I) կոմպլեքսը, որը որպես մոդելային հոմոգեն կատալիզատոր ջրային միջավայրում քայքայում է հիդրոպերօքսիդը: Ուսումնասիրված է նաև հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության կախվածությունը ելանյութերի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից, մետաղ-իոնների տեսակից և ռեակցիոն միջավայրի pH-ից: Որոշված է հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության օրենքը՝ $W_o=K_{\text{cat}}[ROOH]_o$:

**COMPLEX FORMATION OF LYSINE WITH METAL (II) IONS
AND THE ACTION OF COMPLEXES ON CUMENE HYDROPEROXIDE
DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTION**

S. K. GRIGORYAN, G. G. PETROSYAN, G.S. GRIGORYAN and E. Ja. VARDANYAN

Complex formation of Lysine with Cu (II), Co (II) and Ni (II) in aqueous solutions has been investigated by ESR, ES and kinetic methods.

Two types of complexes are determined, where $L:M^{2+}=1:1$ and $2:1$. The constants of complex formation are $K_1=2,34 \cdot 10^{-4}$ and $K_2=3,3 \cdot 10^{-3}$. The $1:1$ ration complex is more unstable and thus is catalytically more active complex than $2:1$ raion one. It has been shown that complex $1:1$ ratio predominates in the system and is known as a homogen catalyzator model for Cumene Hydroperoxide decomposition. The law of Cumene Hydroperoxide decomposition under the influence of complex has been determined:

$$W_o=K_{\text{cat}}[M^{2+}]_o[Lys]_o[ROOH]_o=K_{\text{eff}}[ROOH]_o,$$

where $K_{\text{eff}}=K_{\text{cat}}[M^{2+}]_o[Lys]_o$.

The temperature dependence of effective constant rate (K_{eff}) of Cumene Hydroperoxide catalytic decomposition's reaction expressed by the Arrhenhaus equation:

$$K_{\text{eff}}=(4,28 \pm 0,04)10^{10} \exp[-74000 \pm 500/RT], \text{ min}^{-1} \text{ (for Cu}^{2+}\text{)}$$

$$K_{\text{eff}}=(3,68 \pm 0,04)10^9 \exp[-71000 \pm 500/RT], \text{ min}^{-1} \text{ (for Co}^{2+}\text{)}.$$

The influence of pH on the Cumene Hydroperoxide catalytic decomposition has been investigated. The catalytic activity of $[M^{2+} \text{ Lys}]$ complex increases in basic solutions and runs his maximum at $\text{pH}=9,7$. It has been shown that the complex of Cu (II) is more active than complex of Co (II) and Ni (II).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян С.К. // Успехи химии, 1983, т. 52, вып. 6, с. 936
- [2] Григорян С.К. // Уч. зап. ЕГУ, 1975, т. 3, с. 58
- [3] Григорян С.К. // Уч.зап. ЕГУ, 1983, т. 2, с. 92
- [4] Григорян С.К., Чимаритян Дж. Г., Варданян Е.Я. // Арм.хим.ж., 1982, т.35, №7, с.429
- [5] Григорян С.К., Григорян К.Р. // Уч.зап.ЕГУ, 1990, т. 1, с. 73, 74.
- [6] Григорян С.К., Варданян Е.Я. // Арм. хим. ж., 1992, т.43, № 4, с. 217.
- [7] Григорян С.К., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Арм.хим.ж.,1994.т.47, №1-3, с.117
- [8] Григорян С.К., Григорян К.Р., Григорян Г.С., Варданян Е.Я., Маркарян Ш.А. // Арм.хим.ж., 1992, т. № 3-4, с. 284
- [9] Асатурян Р.А. // Биол. ж. Армении, 1988, т. 41, с. 283; Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Арм.хим.ж., 1995, т. 48, № 1-3, с.117
- [10] Griesser R., Rijs B., Eigel H. // Inorg. Chem. Lett., 1968, v. 4, p. 443.
- [11] Россети Ф. Современная химия координационных соединений / под ред Дж. Льюиса и Р. Уилкинсона, М., ИЛ, 1968, p.11.
- [12] Nancollas G.H. Interactions in Electrolyte Solutions, Elsevier Publishing Go., Amsterdam, 1966, p.23.
- [13] Gabbiness D.K., Margerum D.W. // J.Am.Chem.Soc., 1969, v. 91, p. 6540.
- [14] Lehn J.M. // Structure and Bonding, 1973, v. 16, p. 3.
- [15] Гринштейн Дж., Виноц М. Химия аминокислот и пептидов, М., Мир, 1965, гл.6.
- [16] Aciand C.B. // Chem. Commun., 1965, p. 4016.
- [17] Костромина Н.А., Тихонов В.П. // Теоретическая и экспериментальная химия, 1989, т.16, №4, с. 511.
- [18] Васильев В.П., Зайцев Г.А // Журнал неорганической химии, 1989, т.34, с. 3082.
- [19] Антина Е.В., Вьюгин А.И., Лебедева Н.Ш., Крестов Г.А. // Журнал физической химии, 1995, т.69, с. 506.
- [20] Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / под ред. В.М. Вдовенко. М.-Л., Химия, 1964, гл. 2, с. 54; Dwek R.A. Nuclear magnetic resonance in biochemistry, Oxford, Clarendon Presse, 1973.
- [21] Schwarzenbach G., Heller I. // Helv. Chem. Acta, 1976, p. 34.
- [22] Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим.ж.Армении, 1997, т.50, №3-4, с. 15.
- [23] Wilson E.W., Ir.Martin R.B. // Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 528.
- [24] Григорян С.К., Варданян Е.Я., Мелконян Л.Г. // Уч. зап. ЕГУ (естеств.науки), 1973, т. 3, с.70
- [25] Григорян С.К., Григорян К.Р., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №1-2, с.44.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+535.2+549.27+668.814

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДНОГО АНИОННОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ(III) С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТИАЗИНОВОГО РЯДА ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Н. О. ГЕОКЧЯН, М. Ж. ГЕГЧЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН,
А. А. ЕГИАЗАРЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 2004

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса родия(III) с основным красителем тиазинового ряда тетраметилтионином (метиленовым голубым – МГ) в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан(ДХЭ)–четырёххлористый углерод(CCl_4) в объёмном соотношении 1:1 (по 2,5 мл). Установлены оптимальные условия образования ИА с МГ и его экстракции в органическую фазу для кислотной водной фазы, концентрации красителя, диапазон определяемых содержаний родия(III) и избирательность экстракции. Определён состав образующегося ИА.

Табл. 1, библи. ссылок 15.

Усовершенствование методов определения платиновых металлов возможно при сочетании эффективных способов их концентрирования, разделения, высокочувствительного и селективного определения. При анализе объектов, содержащих большие количества других элементов, необходимо предварительное концентрирование. Наиболее часто используют экстракцию, которая является более экспрессной.

Развитие аналитической химии благородных металлов связано с поисками новых, особенно органических реагентов, главным образом, азот- и серусодержащие. Однако последние имеют недостаточно высокую чувствительность и избирательность, а также небольшой диапазон определяемых содержаний платиновых металлов. Из серусодержащих органических реагентов для опреде-

ления платиновых металлов и золота в аналитической химии в последние годы с большим успехом применяются основные красители тиазинового ряда.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения основного красителя тиазинового ряда тетраметилтионина для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств родия(III), который для этой цели используется нами впервые. Поэтому поиск новых чувствительных и селективных реагентов на родий(III) весьма актуален. Из основных красителей тиазинового ряда метиленовый голубой был применен для определения микрограммовых количеств золота(III) [1-5], палладия(II) [6, 7], осмия(IV) [8] и платины(IV) [9] экстракционно-абсорбциометрическим методом. Известна также работа по определению осмия в виде роданидного комплекса с использованием метиленового синего [10]. Разработана новая экстракционно-абсорбциометрическая методика для определения микроколичеств родия(III) с тиозиновым красителем диметилтионином [11].

Экспериментальная часть

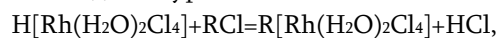
Стандартный запасной раствор гексахлорродиата(III) готовили растворением навески $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 6*M* HCl , нагревая раствор до 110°. Разбавляя раствор получаем рабочие растворы родия(III) необходимой концентрации. Водный раствор красителя МГ готовили растворением точной навески препарата марки “ч.д.а.” в соответствующем объеме дистиллированной воды. Разбавленные растворы соляной кислоты готовили из 0,1*N* фиксанала HCl соответствующим разбавлением. Концентрированные растворы соляной кислоты готовили из продажных концентрированных растворов, концентрацию проверяли аэрометром.

Использованные органические растворители квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.” дополнительной очистке не подвергались. В качестве экстрагента были применены также бинарные смеси растворителей. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH -метра “ pH-121 ” со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов измеряли спектрофотометром “СФ-16”. Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективным оказалась бинарная смесь дихлорэтана (ДХЭ) с четыреххлористым углеродом (CCl_4) в объемном соотношении (2,5+2,5 *мл*), соответственно. Объемное соотношение водной и органической фаз 2:1 (10-5 *мл*), соответственно. После экстракции наблюдается осаждение ИА с МГ между водной и органической фазами в твердом состоянии. После разделения органической фазы полученный осадок флотируется на стенках и дне делительной воронки. Осторожно разделяем и водную фазу. Полученный осадок, находящийся в делительной воронке, растворяется в ацетоне. Оптимальный объем ацетона 3,0 *мл*. Таким образом, в качестве экстрагента применили тринарную смесь ДХЭ+ CCl_4 +ацетон

(2,5+2,5+3,0 мл). После растворения осадка в 3,0 мл ацетона перед измерением ОП экстрактов ИА и “холостого” добавляется еще 2,0 мл ацетона, чтобы обеспечить соотношение водных и органических фаз 2:1 (10-5,0 мл).

Были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА, «холостого» опыта и водного раствора красителя. Во всех трех случаях максимум светопоглощения идентичный. Максимум наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda=650$ нм ($A_{\text{«хол»}}=0,04$). Таким образом, тетраметилтионин оказался реакционноспособным по отношению к хлорродиату(III). В основе взаимодействия лежит образование солеобразных соединений, называемых ионным ассоциатом или трехкомпонентным комплексом. Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале pH 4,0 до 2,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальные значения ОП экстрактов, следовательно, и максимальное извлечение ИА тетрахлорродиата(III) тетраметилтионина наблюдаются при pH 1,0 по соляной кислоте. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается при концентрации 1,0-1,4 мл 0,05% раствора МГ. Образующийся ИА практически количественно извлекается в органическую фазу однократной экстракцией, а экстракционное равновесие создается в течение 1,0 мин. Фактор извлечения $R=95,5\%$. ОП экстрактов ИА тетрахлорродиата(III) с МГ сохраняется в течение 25 мин. Диапазон определяемых содержаний родия(III) составляет с МГ 2,74–43,88 мкг Rh/10 мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}_{650} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. ОП рассчитан по 3S-критерию, $C_{\min}=0,02 \text{ мкг/мл}$. Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса). Функция прямолинейна при $n=1$ с МГ. Следовательно, молярное отношение компонентов в образующемся ИА тетрахлорродиата к катиону МГ равно 1:1.

По литературным данным, комплексный анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается аква-тации, при концентрации хлорид-иона меньше 6М [12–14] хлороаквокомплексы родия(III) обладают кислотными свойствами [15]. Следовательно, в установленных оптимальных условиях растворов существует $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ -форма, которая в водной фазе как слабая кислота взаимодействует с катионом основного красителя тиазинового ряда МГ, который имеет +1 заряд, образуя ионный ассоциат. Реакция взаимодействия идет по уравнению:



где RCl – молекула МГ. Поэтому молярное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате тетрахлорродиата(III) к катиону МГ равно 1:1, т.е.

$$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^- : [\text{МГ}]^+ = 1:1.$$

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия(III) с МГ 43,8 мкг/10 мл, не мешают 10^4 -кратное количество Al(III), 10^3 -кратные коли-

чества Co(II), Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), а из анионов $C_2O_4^{2-}$ определению мешают Au(III), Pt(IV), Pd(II), Os(IV) и Fe(III).

Таблица

Математическая обработка результатов. $n=5$, $P=0,95$, $t_0=2,78$, $\lambda=650$ нм

Содержание родия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
A	$\bar{A}$			
0,43 0,42 0,423 0,41 0,415	0,419	0,0077	$0,419 \pm 0,01$	1,83

ՌՈՂԻՈՒՄԻ(III) ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ
ՓՈՆԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ
ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻ ՀԵՏ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԻԿ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ն. Օ. ԳԵՈՎԶՅԱՆ, Մ. Ժ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ
Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Հետազոտված է ռողիումի(III) փոխազդեցությունը թիագինային շարքի հիմնային ներկանյութ տետրամեթիլթիոնինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է ($R=95,5\%$) դիքլորէթան-տետրաքլորադիսածին-ացետոն (համապատասխանաբար $2,5+2,5+3$ մլ) տրինար խառնուրդով pH 1,0 աղաթթվային միջավայրից: Առավելագույն լուսակլանումը դիտված է $\lambda=650$ նմ ալիքի երկարության տակ: Ներկանյութի օպտիմալ քանակությունն ապահովվում է $1,0-1,4$ մլ 0,05% լուծույթի ավելացմամբ: Իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության արժեքի և ռողիումի(III)-ի կոնցենտրացիայի միջև ուղղագծային կախումը դիտվում է $2,74-43,88$ մկգRh/10 մլ սահմանում: Հաստատվել է առաջացած իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը $\bar{\varepsilon}_{(650)} = 2,0 \cdot 10^4$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹:

**STUDY OF INTERACTION OF RHODIUM(III) CHLORIDE ANIONS
COMPLEX WITH THIAZINE RAW ORGANIC BASIC
TETRAMETHYLTHIONINE**

**N. O. GEOKCHYAN, M. J. GEGCHYAN, J. A. MICKAELIAN,
A. A. EGHAZARYAN and H.G. KHACHATRYAN**

An interaction between rhodium(III) chloride acidocomplex and thiazine raw organic basic dye tetramethylthionine has been studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroethane-carbon tetrachloride-acetone tri-component mixture (correspondingly 2,5+2,5+3ml) from pH 1,0 by hydrochloric medium. The maximal light absorption is observed at 650nm wavelength. The optimal concentration of dye may be provided by addition of 1,0–1,4ml of 0,05% solution. Linear dependence of the ionic associate optimal absorption on the rhodium(III) concentration is observed within 2,74–43,88mgRh per 10ml solution range. The molar coefficient of extinction $\bar{\epsilon}_{650} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The influence of a series of interfering and accompanying elements on the determination of the rhodium(III) has been studied. An extraction-absorptiometric method for determination of rhodium by tetramethylthionine has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ducret Z., Maurel H.* // Anal. Chem. Acta, 1959, v. 21, № 7, p. 74.
- [2] *Ганчев Н., Атанасова Б.* // ЖАХ, 1967, т. 22, вып. 2, с. 274.
- [3] *Тараян В.М., Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 10, с. 829.
- [4] *Тараян В.М., Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 338.
- [5] *Микаелян Дж.А.* Автореф. дисс. «Экстракционно-абсорбциометрическое определение золота(III) в рудах основными красителями» канд. хим. наук, Ереван, 1971, 19с.
- [6] *Тараян В.М., Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 9, с.720.
- [7] *Xu Q., Gu J., Xu X., Zhou Z.* // Anal. Chem., 1986, v. 14, №10, p. 721.
- [8] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 1999, № 2, с. 126.
- [9] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2003, № 1, с. 75.
- [10] *Marczenko Z., Uscinska V.* // Anal. Chem. Acta, 1981, v. 123, p. 271.
- [11] *Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2005, № 2, с. 144.
- [12] *Ледерер М.* // Журнал неорганической химии, 1958, № 3, с. 1799.
- [13] *Preetz W., Blasius E.Z.* // Anorg. Allgem. Chem., 1964, v. 332, p. 140.
- [14] *Van Loon J., Page J.* // Canad. J. Chem., 1961, v. 44, p. 515.
- [15] *Беляев А.Б., Птицын Б.В.* // Изв.СО АН СССР, сер. хим., 1966, вып. 3, №1, с. 130.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №4, 2005** Химический журнал Армении

УДК 546.98 + 543.25 + 668.8

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) N,N-ДИФЕНИЛ- И N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ

А. Р. МКРТЧЯН, Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступил 25 VI 2004

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие палладия(II) с N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами. Электронные спектры светопоглощения реагирующих компонентов и продуктов реакции свидетельствуют об образовании индивидуального химического соединения. Определены оптимальные для определения палладия(II) концентрации соляной (рН 1,0-7,0 *моль/л*) и серной (рН 1,0-5,0 *моль/л*) кислот. Градуировочные графики линейны в интервале содержаний Pd(II) $3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ М. Молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon_{330} = 1,6 \cdot 10^4$ *л/моль·см*⁻¹). Разработан метод спектрофотометрического определения палладия(II) указанными производными тиомочевины, который был применен для анализа электролита палладирования.

Рис. 3, библиограф. ссылок 10.

В аналитической химии палладия достаточно большое место занимают окрашенные комплексные соединения, образование которых положено в основу спектрофотометрических определений. В последние годы предложены также иные оригинальные методы. Так, например, описан высокочувствительный метод определения палладия с предварительным концентрированием на пене, содержащей триоктиламин [1] (возможно определение 0,1-1000 *нг/г* палладия).

Сорбция палладия кремнеземом, модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, положена в основу спектрофотометрического определения палладия в медно-никелевых рудах и промпродуктах [2]. Кремнезем с привитыми N-пропил-N'-[1-(тиобензилтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами применен для сорбционно-фотометрического определения палладия [3].

Палладий(II) в виде комплекса с 1(5-бром-2-пиридилазо)-2-нафтол-6-сульфоновой кислотой определяют при 690 и 800 *нм* методом "твердофазной" спектрофотометрии [4].

Предложен новый метод двухволновой спектрофотометрии с β -коррекцией, которая позволяет устранить влияние избытка оптически активного реагента [5].

Серусодержащие реагенты довольно успешно применяются при определении палладия(II). В качестве аналитической формы предложен ионный ассоциат меркаптобензимидазолат палладия(II) с однозарядным анионом бромкрезолового пурпурного [6]. Диэтилдитиокарбаминат в присутствии поверхностно-активных веществ был использован для определения палладия в стали и сплавах [7].

Для экстракционно-фотометрического определения палладия применены вновь синтезированные хромогенные реагенты – тиосемикарбазоны фталевого ангидрида [8] и N-аллил-N¹(натрий-*л*-аминобензолсульфонат) тиомочевины [9]. Изучено использование тиомочевины и фенилтиомочевины для спектрофотометрического определения палладия [10]. Представляет определенный интерес изучение взаимодействия палладия(II) с производными тиомочевины – N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевинами с целью разработки спектрофотометрического метода его определения, чему и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор палладия(II) готовили согласно методике [10]. Рабочие растворы N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевин готовили растворением точных навесок перекристаллизованных реагентов в смеси ацетона и этанола (2:3). Оптическую плотность полученных окрашенных соединений измеряли на спектрофотометре “СФ-16”.

Предварительно было установлено, что палладий(II) реагирует с N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевинами в среде соляной или серной кислот с образованием желто-красных нерастворимых соединений. Для получения гомогенных растворов использовали этанол. Спектры светопоглощения реагирующих компонентов приведены на рис. 1, из которого можно заключить, что образуется новое индивидуальное соединение с двумя максимумами светопоглощения при 330-340 и 400 нм.

Изучение влияния кислотности среды на взаимодействие палладия(II) с указанными реагентами показало, что образование комплексного соединения отмечается в широком диапазоне концентраций соляной (рН 1,0-7,0 *моль/л*) и серной (рН 1,0-5,0 *моль/л*) кислот. Растворы с рН выше 1,0 не использовались из-за возможного гидролиза солей палладия(II), а повышение кислотности вышеуказанных значений нецелесообразно. В дальнейшем все измерения проводили при средних концентрациях кислот (1,0-2,0 *моль/л*).

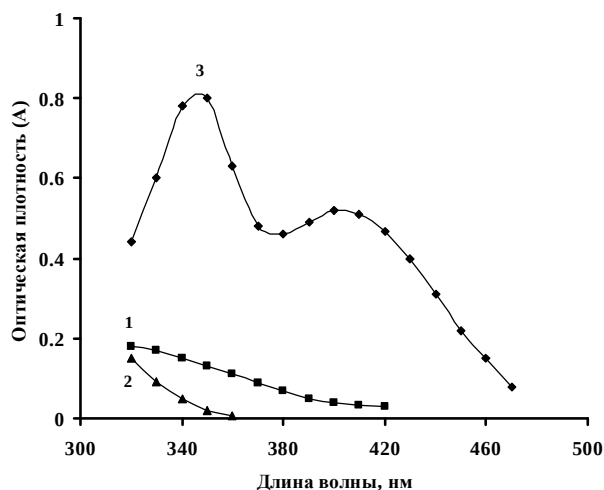


Рис. 1. Спектры светопоглощения: 1 – 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II); 2 – 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины; 3 – 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II) + 5,0 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины + 19,5 мл 2,0 М HCl.

Изучение пределов подчиняемости закону Бэра показало, что градуировочные графики линейны в интервале содержаний палладия(II) $3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ М (3,20–0,32 мг/мл) как в солянокислой, так и в сернокислой средах ($\lambda_{\text{макс.}} = 330$ нм, $l = 1,0$ см). Градуировочный график, построенный при $\lambda_{\text{макс.}} = 400$ нм ($l = 5,0$ см), линеен в интервале содержаний палладия(II) $2,1(10^{-4}$ – $7,5(10^{-6}$ М (2,25–0,80 мг/мл).

Средние значения кажущихся молярных коэффициентов светопоглощения ($l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) равны: $\epsilon_{330} = 1,73 \cdot 10^4$ (H_2SO_4); $\epsilon_{330} = 1,58 \cdot 10^4$ (HCl) и $\epsilon_{400} = 4,50 \cdot 10^3$ (HCl). При сравнении с соответствующими значениями для тиомочевины $\epsilon_{330} = 4,0(10^3)$ и фенилтиомочевины ($\epsilon_{330} = 5,0 \cdot 10^3$) отмечается увеличение чувствительности определения палладия(II), что следует объяснить появлением в молекулах изученных реагентов второй фенильной группы, повышающей интенсивность окраски.

Состав образующихся комплексных соединений палладия(II) с N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевинами был определен методами молярных отношений (рис. 2) и сдвига равновесия (рис. 3). В сернокислых растворах оба метода однозначно фиксируют образование комплексного соединения при молярном отношении Pd(II):R=1:2. Что касается солянокислых растворов, то регистрируется образование двух комплексов различного состава с $\lambda_{\text{макс.}} = 330$ и 400 нм. При 330 нм оба метода дают Pd(II):R=1:2, а при 400 нм наблюдается соотношение Pd(II):R=1:4. Данные, полученные при использовании N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевин, аналогичны.

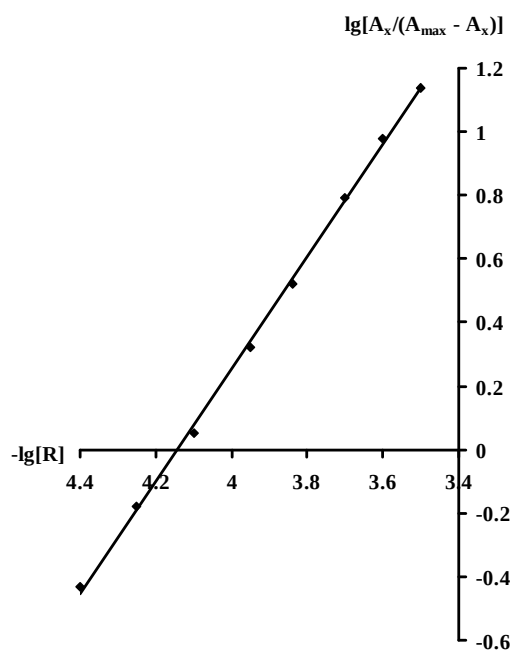


Рис. 2. Определение состава комплексного соединения Pd(II) с N,N-дифенилтиомочевинной методом "сдвига равновесия", $\lambda = 330$ нм. 0(5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II) + переменные объемы $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины; 2,0 М раствор HCl до $V = 25,0$ мл.

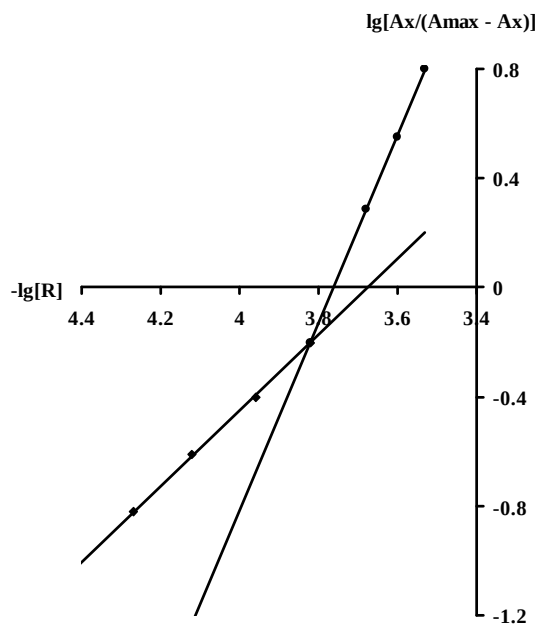


Рис. 3. Определение состава комплексного соединения Pd(II) с N,N-дифенилтиомочевинной методом "сдвига равновесия", $\lambda = 400$ нм. 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II) + переменные объемы $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины; 2,0 М раствор HCl до $V = 25,0$ мл.

На основании полученных данных разработан спектрофотометрический метод определения палладия(II) в электролите палладирования.

Ход анализа. К аликвотному объему пробы электролита добавляют соляную кислоту в количестве, необходимом для создания оптимальной кислотности среды (2,0 М по HCl), 1,0 мл 0,5% раствора N,N-дифенил- или N,N'-дифенилтиомочевины. Доводят объем до 25,0 мл в мерной колбе этанолом и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 330 нм ($l = 1,0$ см).

Образец электролита палладирования был проанализирован по предложенной методике и по разработанной нами ранее амперометрической методике с использованием в качестве реагента N,N'-дифенилтиомочевины.

Результаты анализа: $(0,14 \pm 0,01)$ и $(0,15 \pm 0,01)$ мг/мл, т. е. расхождение не превышает 6,6 отн.%. Погрешность определения находится в допустимых пределах.

Таким образом, N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины могут быть предложены в качестве реагентов для спектрофотометрического определения палладия(II).

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ N,N-ԴԻՖԵՆԻԼ-ԵՎ N,N'-ԴԻՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է N,N-դիֆենիլ- և N,N'-դիֆենիլթիուրեանի փոխազդեցությունը պալադիում(II)-ի հետ սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով: Փոխազդող բաղադրիչների, ինչպես նաև ռեակցիայի արգասիքների լուսակլանման էլեկտրոնային սպեկտրները վկայում են ինդիվիդուալ քիմիական միացության գոյացման մասին: Պարզվել են պալադիում(II)-ի որոշման համար օպտիմալ աղաթթվի (рН 1,0-7,0 մոլ/լ) և ծծմբական թթվի (рН 1,0-5,0 մոլ/լ) կոնցենտրացիաները: Աստիճանավորման կորերը գծային են պալադիում(II)-ի $3 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ Մ պարունակության տիրույթում: Լուսակլանման մոլային գործակիցը $\epsilon_{330} = 1,6 \cdot 10^4$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹: Մշակվել է միզանյութի նշված ածանցյալներով պալադիում(II)-ի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշման եղանակ, որը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտի անալիզի համար:

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) BY N,N-DIPHENYL- AND N,N'-DIPHENYLTHIOUREAS

**A. R. MKRTCHYAN, H. H. DARBINYAN,
G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN**

The interaction of palladium(II) with N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas has been studied by means of spectrophotometric method. Electronic absorption spectra of the acting components as well as the reaction products witness formation of the individual chemical compound. Concentration ranges of the hydrochloric (рН 1.0-7.0 mol/l) and sulphuric (рН 1.0-5.0 mol/l) acids optimal conditions for the determination of palladium(II) have been determined. Graduate plots are linear in the $3 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Pd(II) content range. Light absorption molar coefficient is $\epsilon_{330} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A method of spectrophotometric determination of palladium(II) by aforesaid reagents has been developed which has been applied for the analysis of the palladium-plating electrolyte.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Huang Hwa Luan. Chin* // J. Spectrosc. Lab., 2000, v.19, №4, p.516. РЖХим 03.18-19 Г123.
- [2] *Лосев В.Н., Волкова Г.В.* // ЖАХ, 1999, т. 54, №2, с. 1254.
- [3] *Chen J., Wu X.* // Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, v.20, №1, p.119. РЖХим 00.16-19 Г191.
- [4] *Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К.* // ЖАХ, 1999, т. 54, №2, с.159.
- [5] *Хоанг-Вен Гао* // Заводская лаборатория, 2001, т. 67, №4, с.19.
- [6] *Уварова К.А., Годына Н.Ф.* // Наукові Праці Донецького держ. техн. унів., 2001, № 33, с.48. РЖХим 03.14-19 Г166.
- [7] *Kaul K.N., Malik A.K.* // Rev. Roum. Chim., 2000, v.45, №3, p.221. РЖХим 02.09-19 Г172.
- [8] *Salinas F., Espinosa M.* // Chem. Anal., 2001, v.46, №2, p.239. РЖХим 02.06-19 Г180.
- [9] *Ma Donglan, Ling Guosheng* // Anal. Lett., 2000, v.33, №12, p.2533. РЖХим 01.01-19 Г151.
- [10] *Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 65.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333.4

СИГМАТРОПНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АЛЛИЛВИНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАРБАНИОНОВ СН-КИСЛОТ

В. С. ОВСЕПЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет

им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 28 XII 2004

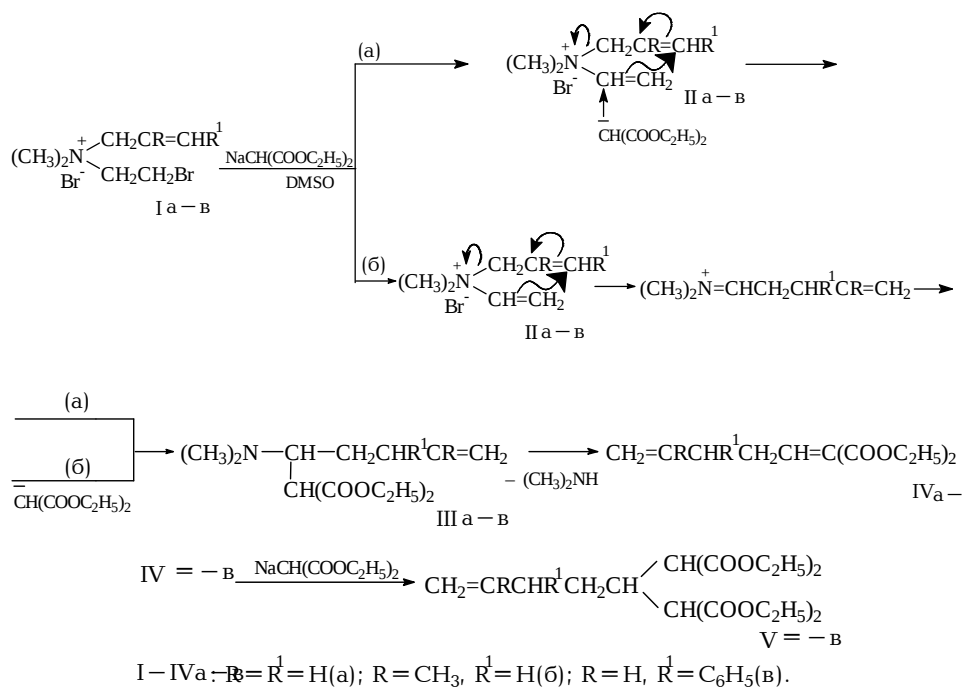
Аммониевые соли, содержащие наряду с β,γ -двойной связью α,β - или потенциально α,β -двойную связь, в присутствии карбанионов СН-кислот подвергаются 3,3-перегруппировке с включением карбанионов и элиминированием диметиламина. В отличие от солей, содержащих группы аллильного типа, соли с группой пропаргильного типа не участвуют в перегруппировке.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

А.Т.Бабаян с сотр. было найдено, что аммониевые соли, содержащие β,γ - и потенциальные α,β -непредельные группы, под действием основных агентов подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием вторичных аминов и карбонильных соединений [1]. Аналогичная перегруппировка в отсутствие щелочи с образованием иммониевой соли была описана Бранноком [2]. В ходе исследований аммониевых солей аналогичного строения нами обнаружено, что бромистый диметилаллил(β -бромэтил)аммоний Ia под действием малоната натрия образует продукт перегруппировки с включением малонат-аниона и элиминированием диметиламина [3]. В настоящей работе установлено, что в ту же реакцию могут вовлекаться и аммониевые соли с аллильной, металильной, цинамильной группами.

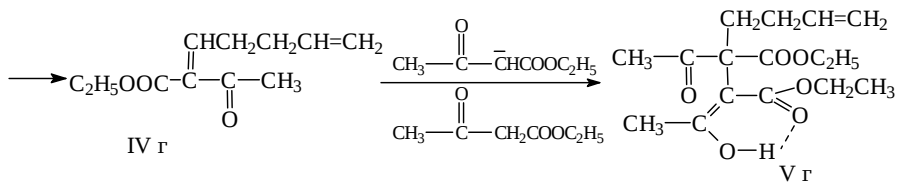
Реакцию можно представить либо по схеме, предложенной А.Т. Бабаян (а), с атакой нуклеофила по α -углеродному атому винильной группы [1], либо по схеме Браннока (б), шестичленного циклического переноса с последующим присоединением карбаниона к образованной иммониевой соли [2]. Отметим,

что в схеме Браннока направление перемещения электронного облака (от винильной группы к аммониевому азоту) вызывает сомнение. На самом деле, перемещение должно происходить в противоположном направлении.



При взаимодействии солей Ia-в с натриймалоновым эфиром наряду с соединениями IVa-в получают также высококипящие вещества Va-в, обязанные, по-видимому, своим происхождением присоединению малонового эфира к соединениям с активированной двойной связью IVa-в по реакции Михаэля.

Направление реакции не меняется при переходе к натрийацетоуксусному эфиру, в результате взаимодействия которого с солью Ia образуются соединения IVг, Vг. Одновременно был выделен енамин VIг, который образуется, по-видимому, взаимодействием отщепившегося от промежуточного аминсоединения диметиламина с ацетоуксусным эфиром.


$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR} \\ | \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \end{array} \xrightarrow[\text{DMSO}]{\text{NaCH} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{CHR}^1\text{R}^2} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2 \end{array} \xrightarrow{- (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}^1\text{R}^2 \xrightarrow{\text{CHR}^1\text{R}^2} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CR}^1\text{R}^2 \\ | \\ \text{CHR}^1\text{R}^2 \end{array} \xrightarrow{\text{CHR}^1\text{R}^2} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CHR}^1\text{R}^2 \\ \text{CHR}^1\text{R}^2 \end{array} \\ | \\ \text{CHR}^1\text{R}^2 \end{array} \\
 \text{I r-e} \qquad \qquad \qquad \text{VII, IX} \qquad \qquad \qquad \text{VIII, X}
 \end{array}$$

Соль с 3-хлор-2-бутенильной группой Iж может участвовать в реакции как после предварительного дегидрохлорирования (а), так и непосредственно (б). Исходя из полученных данных можно предположить, что соль Iж участвует в реакции по направлению (а) с предварительным дегидрохлорированием, а промежуточный продукт, как и все соли с ацетиленовой связью, в целевой реакции не участвует.

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов перегруппировки солей I
а-ж

Исход- ная соль	Основной агент	Продукт реакции	Выход, %	Т.кип., °C (Р, мм рт ст)	n_D^{20}	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
Ia	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IVa	40	111 – 114/2	1,4350	63,32	7,51	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$	63,72	7,96
		Va	8	152 – 155/1	1,4560	58,93	7,22	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$	59,40	8,8
Iб	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IVб	12	119 – 122/1	1,4380	64,44	7,81	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$	65,00	8,30
		Vб	42,8	173 – 175/1	1,4535	59,38	7,56	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_8$	60,00	8,00
Iв	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IVв	5	122 – 124/1	1,4610	70,53	6,77	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$	71,52	7,30
		Vв	47,4	178 – 180/1	1,4750	65,97	7,70	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$	65,82	7,17
Ia	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$	IVг	7	102 – 105/2	1,5100	67,87	8,68	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$	67,30	8,16
		Vг	35	135 – 137/1	1,4970	62,02	7,29	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6$	62,58	7,98
		VI	21	107 – 109/2	1,5140	62,07	9,11	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$	61,46	9,55
Iг	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	VII	7,3	98 – 101/1	1,4350	57,61	8,13	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		VIII	20,3	167 – 170/3	1,4420	60,01	8,03	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iд	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	VII	13,6	98 – 102/1	1,4342	58,55	7,11	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		VIII	64,5	159 – 162/1	1,4425	50,08	7,03	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iе	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	VII	11,5	97 – 100/1	1,4330	57,53	8,07	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		VIII	41,6	170 – 173/4	1,4420	56,07	8,00	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iе	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$	IX	12,8	101 – 103/1	1,4836	57,47	8,04	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		X	26,5	160 – 162/1	1,4930	56,00	8,01	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iж	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IX	10,7	102 – 105/1	1,4370	57,51	8,03	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		X	14,2	158 – 160/1	1,4430	56,04	8,17	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55

Таблица 2

ИК спектры и спектры ЯМР ^1H соединений IVa-г, Va-г, VIг, VII, VIII

Со еди не ни е	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д (J, Гц)
IVa	890, 920, 990, 1640, 1645, 3025, 3090 (C=C), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,29 т (3H, CH_3 /7,1), 1,32 т (3H, CH_3 /7,1), 2,24 м (2H, CH_2), 4,23 к (2H, OCH_2 , /7,1), 4,30 к (2H, OCH_2 , /7,2), 5,02 дк (1H, =CH, /10,4, /2 1,5), 5,06 дк (1H, =CH, /17,0, /2 1,5), 5,79 ддт (1H, =CH, /17,0, /2 10,4, /3 6,5), 6,98 т (1H, =CH, /7,6) Спектр ЯМР ^{13}C : 14,21 и 14,26 (CH_3), 29,06 и 32,34 (CH_2), 61,32 и 61,35 (OCH_2), 115,97 (=CH $_2$), 136,8 (=CH), 129,19 (=C), 148,53 (=CH), 164,07 и 165,54 (C=O)
IVб	890, 1645, 3080 (C=CH), 1070, 1130, 1250, 1735 (COO)	1,29 т (6H, CH_3 /7,1), 1,75 с (3H, $\text{CH}_3\text{C=}$), 1,92 и 1,98 м (4H, CH_2), 4,02 к (4H, OCH_2 , /7,1), 4,32 и 4,35 с (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 6,97 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH=}$, /7,6)
IVв	890, 920, 990, 1640, 3025, 3085 (CH=CH $_2$, C=CH), 700, 770, 1540, 1600, 1625, 3040, 3075 (C_6H_5), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,30 (6H, CH_3CH_2 /7,1), 1,98 т (1H, CHC_6H_5 , /7,2), 2,65 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 4,18 к (4H, CH_3CH_2 /7,1), 5,10 м (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5,90-6,01 м (2H, CH=), 7,10-7,26 м (5H, C_6H_5)
IVг	890, 920, 990, 1640, 3030, 3075 (CH=CH, C=CH), 1075, 1130, 1735 (COO), 1715 (C=O)	1,30 т (3H, CH_3CH_2 /7,1), 1,98 с (3H, CH_3CO), 2,19 м (2H, CH_2), 2,50 м (2H, CH_2), 4,15 к (2H, CH_3CH_2), 5,01 м (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5,64-5,93 м (2H, CH=)
Va	920, 990, 1640, 3030, 3070 (CH=CH $_2$), 1075, 1125, 1735 (COO)	1,28 т (12H, CH_3CH_2 /7,1), 2,22- 2,38 м (4H, CH_2), 2,83 т (1H, CH_2CH , /7,2), 4,20 к (8H, CH_3CH_2), 5,0-5,11 м (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5,70-5,87 м (1H, CH=)
Vб	890, 1645, 3080 (C=CH $_2$), 1075, 1135, 1735 (COO)	1,28 т (12H, CH_3CH_2 /7,1), 1,76 с (3H, $\text{CH}_3\text{C=}$), 2,25-2,42 м (4H, CH_2), 2,84 т (1H, CH_2CH , /7,2), 4,18 к (8H, CH_3CH_2), 4,60-4,65 с ((2H, $\text{CH}_2\text{=}$))

Продолжение таблицы 2

V _B	920, 990, 1640, 3030, 3085 (CH=CH ₂), 700, 765, 1540, 1600, 1625, 3040, 3070 (C ₆ H ₅), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,28 т (12H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 1,95 м (1H, <u>CH</u> C ₆ H ₅), 2,85 т (1H, CH ₂ <u>CH</u> /7,2), 3,61 и 3,66 дд (2H, CHCOOEt./8,2), 4,29 к (8H, CH ₃ <u>CH</u> ₂), 5,12 м (2H, CH ₂ =), 5,90-6,01 м (1H, CH=), 5,64-5,93 м (5H, C ₆ H ₅)
V _Г	920, 990, 1640, 3030, 3080 (CH=CH ₂), 1070, 1130, 1735 (COO), 1675 (C=O)	1,28 т (6H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 1,98 с (6H, CH ₃ CO), 2,19 м (2H, CH ₂), 2,47 м (2H, CH ₂), 4,17 к (4H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,2), 5,01 м (2H, CH ₂ =), 5,63-5,92 м (1H, CH=)
VI	890, 1660 (C=CH), 1070, 1135, 1725 (COO)	1,29 т (3H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 2,38 с (3H, CH ₃ C=), 2,92 с (6H, NCH ₃), 3,95 к (2H, CH ₃ <u>CH</u> ₂), 4,40 с (1H, CH=)
VII	1640, 3030, 3070 (CH=C), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,83 д (3H, CH ₃ CH= /8,2), 1,28 т (6H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 4,03 к (4H, CH ₃ <u>CH</u> ₂), 5,90-6,02 м (1H, CH=)
VIII	1075, 1130, 1735 (COO)	1,31 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH/9,0), 1,17 т (12H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,1), 2,80 к (1H, CH ₃ <u>CH</u> / 7,2), 3,45 д (2H, CHCOOEt./7,2), 4,03 к (8H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,1)
IX	890,1635, 3030, 3080 (C=CH), 1070, 1130, 1735 (COO), 1685 (C=O)	1,28 т (3H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 1,35 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH /8,7), 1,72 с (3H, (1H, CH ₃ CO), 4,28 к (2H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,2), 5,90-6,01 м (1H, CH=)
X	1070, 1135, 1735 (COO),1685 (C=O)	1,29 т (6H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,2),1,32 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH, /9,0), 1,72 с (6H, CH ₃ CO), 2,78 к (1H, CH ₃ <u>CH</u> , /7,1), 4,05 к (4H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ , /7,1)

Взаимодействие аммониевых солей Ig-ж с натриймалоновым и натрийацетоксусным эфирами проводилось аналогично.

ԱԼԻԼՎԻՆԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՊՄԱՏՐՈՂ ՎԵՐԱՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ CH-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս.Տ. ԳՈՇԱՐՅԱՆ

β,γ-Կրկնակի կապի հետ մեկտեղ α,β - կամ պոտենցյալ α,β -կրկնակի կապ պարունակող ամոնիումային աղերը CH-թթուների անիոնների ներկայությամբ ենթարկվում են 3,3-վերախմբավորման՝ կարբանիոնների ներառմամբ և դիմեթիլամինի էլիմինացմամբ: Ի տարբերություն ալիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի, պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող աղերը չեն մտնում վերախմբավորման մեջ:

SIGMATROPIC REARRANGEMENT OF ALLYL VINYLAMMONIUM SALTS IN PRESENCE OF CARBANIONS OF CH-ACIDS

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

Ammonium salts, containing α,β- or potentially α,β-double bond side by side with β,γ- double bond, undergo 3,3-rearrangement with the including of carbanions and with the eliminating of dimethylamine in presence of carbanions of CH-acids. In contrast to the salts, containing groups of allyl types, the salts with the group of propargyl type don't participate in the rearrangement.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А. Т.* //ЖОрХ, 1982, т.18, вып. 11, с. 2442.
- [2] *Brannock K. C., Burpitt K. D.* // J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 3576.
- [3] *Կոչարյան Ս.Տ., Օվսեպյան Վ.Տ., Բաբախանյան Ա. Վ., Կարապետյան Վ. Ե., Սանոսյան Գ. Ա.* // ЖОХ, 2004, т. 74, вып. 1, с 157.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

УДК 542.97:542.91+547.254.6

**СИНТЕЗ НОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИРАЛЬНЫХ
ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ
В АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С-АЛКИЛИРОВАНИЯ**

А. С. САГИЯН, С. А. ДАДАЯН, С. Г. ПЕТРОСЯН и А. С. ПОГОСЯН

Научно-исследовательский институт “Биотехнология”, Ереван

Поступило 9 III 2005

Синтезированы новые модифицированные хиральные вспомогательные реагенты (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)-, (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-диметилбензил)-, (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(п-бензилоксибензил)пирролидин-2-карбоксамидов и их Ni(II) комплексы основания Шиффа с глицином, аланином и серином. Показана возможность высокоселективного асимметрического синтеза (S)- α -аминокислот с применением синтезированных модифицированных хиральных вспомогательных реагентов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Асимметрический синтез оптически активных α -аминокислот с применением различных хиральных вспомогательных реагентов и катализаторов является актуальным направлением современной органической и биорганической химии. В частности, в последнее время в ПЭТ (позитронная эмиссионная томография) диагностики онкологических заболеваний успешно применяются ^{18}F -меченные оптически чистые α -аминокислоты [1,2], для производства которых требуются высокоселективные и скоротечные методы асимметрического синтеза α -аминокислот.

Опираясь на опыт использования ранее синтезированных вспомогательных хиральных реагентов (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамид ((S)-BPB) [3-6] и (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид ((S)-3,4-DCBPB) [7], в настоящей работе мы попытались создать новые модифицированные хиральные реагенты на основе природной аминокислоты (S)-пролина, позволяющие осуществить наиболее быстрый и эффективный асимметрический синтез α -аминокислот. Мы полагали решить эту задачу введением электроакцепторных и электродонорных заместителей

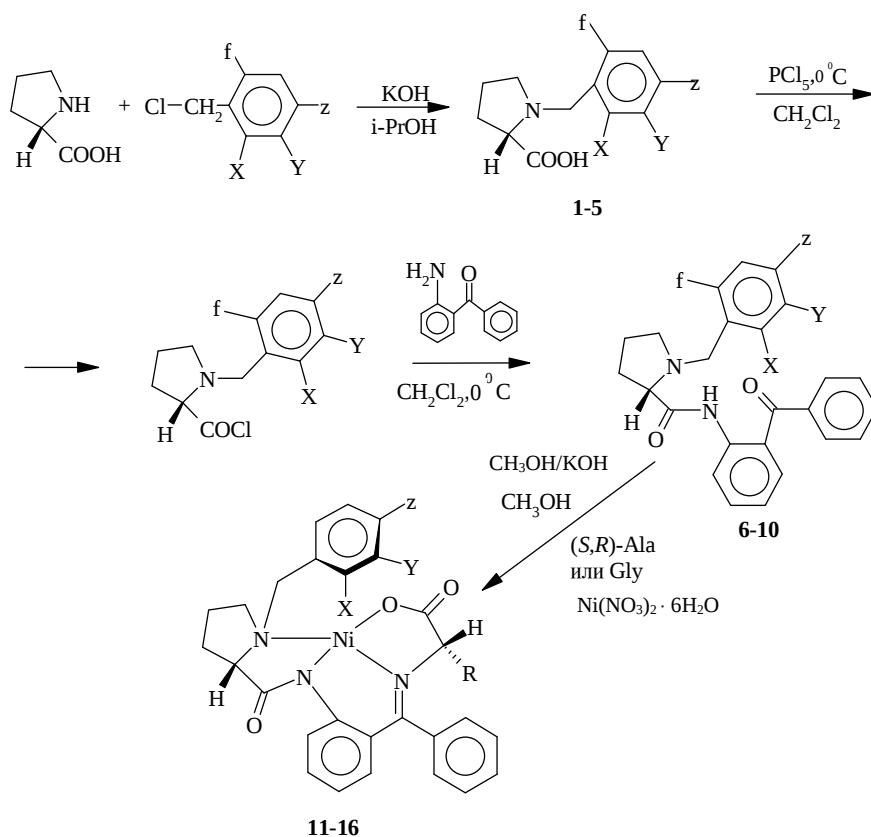
лей в ароматическое ядро N-бензилпролинового остатка, т. к. ранее было показано, что энантиоселективные эффекты в аминокислотных комплексах этих реагентов основаны на способности фенильного заместителя N-бензилпролинового остатка эффективно экранировать одну сторону (*re*) плоскости основания Шиффа [3-7].

С этой целью были синтезированы новые модифицированные хиральные производные (*S*)-BPB и исследованы в реакциях асимметрического синтеза (*S*)- α -аминокислот (схема 1). Для этого на первом этапе взаимодействием (*S*)-пролина с соответствующими замещенными бензилхлоридами были синтезированы (*S*)-N-(2-хлорбензил)-((*S*)-2-CBP, **1**), (*S*)-N-(3,4-диметилбензил)- β ((*S*)-3,4-DMBP, **2**), (*S*)-N-(2,6-диметилбензил)-((*S*)-2,6-DMBP, **3**), (*S*)-N-(2,6-дихлорбензил)-((*S*)-2,6-DCBP, **4**) и (*S*)-N-(4-бензилоксибензил)пролины ((*S*)-4-BOBP, **5**). Конденсацией с 2-аминобензофеноном в среде CH_2Cl_2 при 0°C, через промежуточное образование хлорангидридов, под действием PCl_5 синтезированные бензилпролины (**1-5**) превращаются в модифицированные хиральные реагенты (*S*)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)-((*S*)-2-CBPB, **6**), (*S*)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-диметилбензил)-((*S*)-3,4-DMBPB, **7**), (*S*)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2,6-диметилбензил)-((*S*)-2,6-DMBPB, **8**), (*S*)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2,6-дихлорбензил)-((*S*)-2,6-DCBPB, **9**) и (*S*)-N-(2-бензоилфенил)-1-(4-бензилоксибензил)пирролидин-2-карбоксамиды ((*S*)-4-BOBPB, **10**). Синтезированные хиральные реагенты исследовались в реакциях комплексообразования с ионом Ni^{2+} и аминокислотами по ранее разработанной для (*S*)-BPB стандартной методике [8]. Исследования показали, что хиральные реагенты **8** и **9**, содержащие заместители в положениях 2 и 6 фенильного кольца N-бензилпролинового остатка, вне зависимости от природы заместителей и условий реакции ($\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3ONa), не вступают в реакцию комплексообразования с ионом Ni^{2+} и аминокислотами. Хиральные вспомогательные реагенты **6**, **7** и **10** легко образуют комплексы основания Шиффа аминокислот с ионом Ni^{2+} - $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})$ -2-CBPB-Gly (**11**), $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})$ -2-CBPB-(*S*)-Ala (**12**), $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})$ -3,4-DMBPB-Gly (**13**), $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})$ -3,4-DMBPB-(*S*)-Ala (**14**), $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})$ -4-BOBPB-Gly (**15**), $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})$ -4-BOBPB-(*S*)-Ala (**16**) (схема 1). В случае комплексообразования хиральной аминокислоты аланина образуется смесь двух диастереомерных комплексов (*S,S*) и (*S,R*) абсолютной конфигурации с большим избытком (*S,S*)-диастереоизомеров, содержащих (*S*)-аланин (**12**, **14** и **16**). Комплексы выделяют из реакционной среды осаждением из воды и кристаллизуют из ацетона.

Соотношение (*S,S*) и (*S,R*) диастереомеров комплексов аланина определялось методом ЯМР ^1H анализа смеси диастереомерных комплексов по соотношению интегралов сигналов метиленовых протонов бензильной группы N-бензилпролинового остатка в интервале

3,45-3,86 и 4,37-4,80 м.д., а также методом хирального ГЖХ анализа аминокислотной смеси, полученной после разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменного выделения аминокислот (табл. 1).

Схема 1.

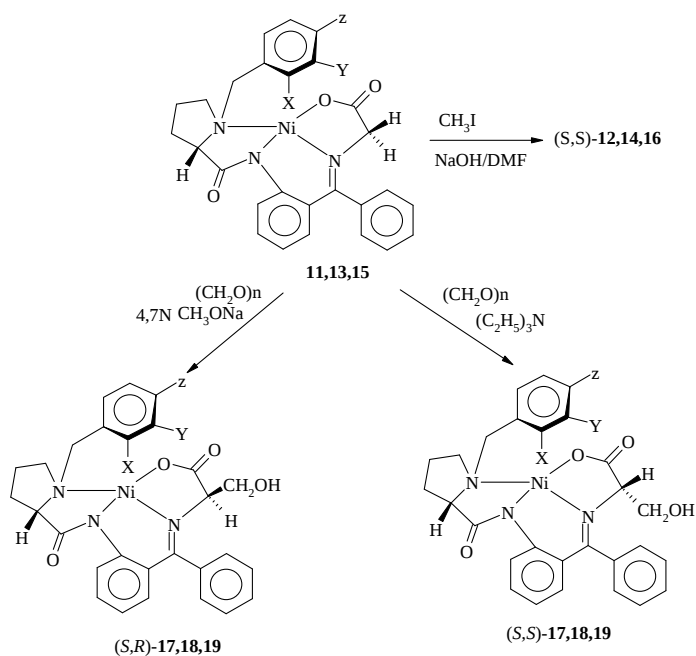


где X=Cl, Y=Z=f=H, (S)-2-CBP(**1**), (S)-2-CBPB(**6**)
X=f=H, Y=Z=CH₃, (S)-3,4-DMBP(**2**), (S)-3,4-DMBPB(**7**)
X=f=CH₃, Y=Z=H, (S)-2,6-DMBP(**3**), (S)-2,6-DMBPB(**8**)
X=f=Cl, Y=Z=H, (S)-2,6-DCBP(**4**), (S)-2,6-DCBPB(**9**)
X=f=Y=H, Z=OCH₂C₆H₅, (S)-4-BOBP(**5**), (S)-4-BOBPB(**10**)
X=Cl, Y=Z=H, R=H, Ni^{II}-(S)-2-CBPB-Gly(**11**)
X=Cl, Y=Z=H, R=CH₃, Ni^{II}-(S)-2-CBPB-(S)-Ala(**12**)
X=H, Y=Z=CH₃, R=H, Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPB-Gly(**13**)
X=H, Y=Z=CH₃, R=CH₃, Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPB-(S)-Ala(**14**)
X=Y=H, Z=OCH₂C₆H₅, R=H, Ni^{II}-(S)-4-BOBPB-Gly(**15**)
X=Y=H, Z=OCH₂C₆H₅, R=CH₃, Ni^{II}-(S)-4-BOBPB-(S)-Ala(**16**)

Далее модифицированные комплексы глицина (**11**, **13** и **15**) исследовались в асимметрических реакциях C-алкилирования. Конден-

сация комплексов с CH_3I в условиях основного катализа приводит к высокоселективному и быстрому асимметрическому синтезу (*S*)-аланина с образованием диастеремерно чистых комплексов **12**, **14** и **16** (схема 2). Альдольную конденсацию комплексов глицина с параформом исследовали в условиях сильного и слабого основания. Как и следовало ожидать на основании ранее полученных данных с применением незамещенного хирального реагента (*S*)-BPB, конденсация параформа с комплексами глицина (**11**, **13** и **15**) в присутствии сильного основания (4,7N CH_3ONa) приводит к высокоселективному асимметрическому синтезу (*S,R*)-диастереомеров ((*S,R*)-**17**, (*S,R*)-**18** и (*S,R*)-**19**), содержащих (*R*)-серин, а в присутствии слабого основания ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)-(*S,S*)-диастереомеров ((*S,S*)-**17**, (*S,S*)-**18** и (*S,S*)-**19**), содержащих (*S*)-серин (схема 2). Причиной аномального поведения комплексов серина в присутствии сильного основания, как это было показано ранее, является внутримолекулярная перекоординация комплексов [9].

Схема 2.



где $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{Z}=\text{H}$; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-CBPB-(R)-Ser}$, (*S,R*)-**17**; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-CBPB-(S)-Ser}$, (*S,S*)-**17**
 $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Z}=\text{CH}_3$; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-3,4-DMBPB-(R)-Ser}$, (*S,R*)-**18**; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-3,4-DMBPB-(S)-Ser}$, (*S,S*)-**18**
 $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-4-BOBPB-(R)-Ser}$, (*S,R*)-**19**; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-4-BOBPB-(S)-Ser}$, (*S,S*)-**19**

Энантиомерный избыток аланина и серина определяли методом хирального ГЖХ анализа аминокислоты, полученной после разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменного выделения (табл. 2).

Таблица 1

Результаты комплексообразования модифицированных хиральных реагентов в СН₃ОН в присутствии КОН при 55-60°C

Исходный хиральный реагент	Комплекс аминокислоты	Химический выход, %	(S,S)/(S,R) %, *
(S)-2-CBPB (6)	Ni ^{II} -(S)-2-CBPB-Gly (11)	85,3	–
(S)-2-CBPB (6)	Ni ^{II} -(S)-2-CBPB-(S)-Ala (12)	92,1	98,24/1,76
(S)-3,4-DMBPB (7)	Ni ^{II} -(S)-3,4-DMBPB-Gly (13)	75,2	–
(S)-3,4-DMBPB (7)	Ni ^{II} -(S)-3,4-DMBPB-(S)-Ala (14)	80,6	97,46/2,54
(S)-BOBPB (10)	Ni ^{II} -(S)-BOBPB-Gly (15)	74,1	–
(S)-BOBPB (10)	Ni ^{II} -(S)-BOBPB-(S)-Ala (16)	87,2	97,82/2,18

* – Усредненные соотношения диастереомеров по данным ЯМР ¹H и хирального ГЖХ анализов.

Таблица 2

Результаты асимметрического С-алкилирования модифицированных комплексов глицина (11, 13 и 15).

Исходный комплекс глицина	Алкилир. агент	Основание / среда	АА ***	Время (мин)**	ee %, *
Ni ^{II} -(S)-2-CBPB-Gly (11)	CH ₃ I	NaOH/DMF	(S)-Ala	15	>99
Ni ^{II} -(S)-3,4-DMBPB-Gly (13)	CH ₃ I	NaOH/DMF	(S)-Ala	25	96,4
Ni ^{II} -(S)-BOBPB-Gly (15)	CH ₃ I	NaOH/DMF	(S)-Ala	20	96,24
Ni ^{II} -(S)-2-CBPB-Gly (11)	(CH ₂ O) _n	4,7N CH ₃ ONa	(R)-Ser	90	95,48
Ni ^{II} -(S)-3,4-DMBPB-Gly (13)	(CH ₂ O) _n	4,7N CH ₃ ONa	(R)-Ser	120	93,64
Ni ^{II} -(S)-BOBPB-Gly (15)	(CH ₂ O) _n	4,7N CH ₃ ONa	(R)-Ser	90	93,24
Ni ^{II} -(S)-2-CBPB-Gly (11)	(CH ₂ O) _n	(C ₂ H ₅) ₃ N/CH ₃ CN	(S)-Ser	15	93,68
Ni ^{II} -(S)-3,4-DMBPB-Gly (13)	(CH ₂ O) _n	(C ₂ H ₅) ₃ N/CH ₃ CN	(S)-Ser	30	92,64
Ni ^{II} -(S)-BOBPB-Gly (15)	(CH ₂ O) _n	(C ₂ H ₅) ₃ N/CH ₃ CN	(S)-Ser	20	92,08

* – ee – Энантиомерный избыток аминокислоты на основании данных хирального ГЖХ анализа;

** – Продолжительность реакции алкилирования;

*** – АА – Синтезированная аминокислота.

Как следует из представленных в таблице данных, синтезированные модифицированные хиральные вспомогательные реагенты (S)-2-CBPB, (S)-3,4-DMBPB и (S)-4-BOBPB в реакциях асимметрического С-алкилирования их Ni(II) комплексов оснований Шиффа с глицином

обеспечивают высокоселективный и быстрый асимметрический синтез α -аминокислот. Сверхвысокие показатели были фиксированы в случае алкилирования комплекса глицина на основе хирального вспомогательного реагента (*S*)-2-СВРВ.

Сравнение данных таблицы с ранее полученными показывает, что стереоселективные эффекты при синтезе α -аминокислот в комплексах Ni(II) возрастают в ряду хиральных вспомогательных реагентов при переходе от (*S*)-3,4-DCBPВ к (*S*)-3,4-DMBPВ и (*S*)-2-СВРВ, соответственно. Для объяснения наблюдаемой закономерности нам удалось получить подходящие кристаллы комплексов Ni^{II}-(*S*)-2-СВРВ-(*S*)-Ala (**12**) и Ni^{II}-(*S*)-3,4-DMBPВ-(*S*)-Ala (**14**) и исследовать их структуры методом рентгеноструктурного анализа (рис.). Данные рентгеноструктурного исследования показывают, что из-за введения заместителей в ароматическое ядро N-бензилпролинового остатка его бензильная группа меняет своё положение над координационной плоскостью никеля.

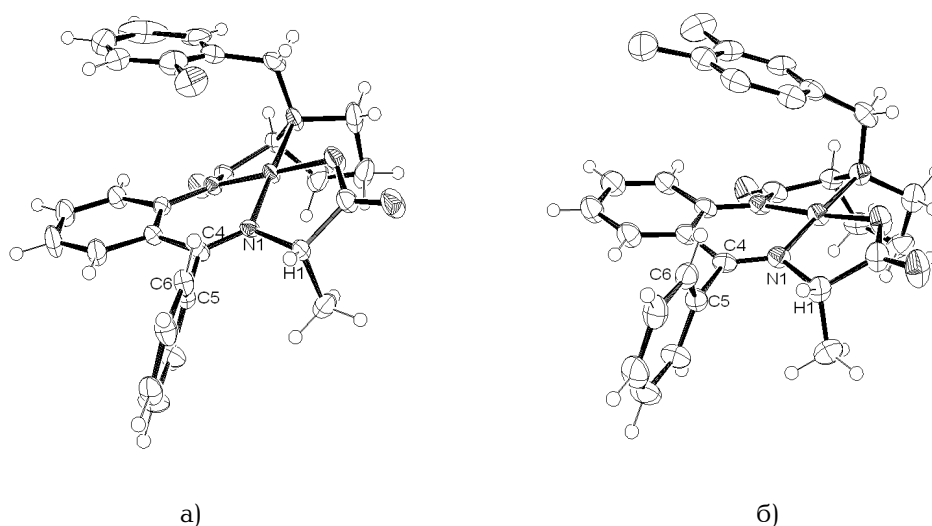


Рис. Молекулярные структуры комплексов на основе данных рентгеноструктурного анализа: а). Ni^{II}-(*S*)-2-СВРВ-(*S*)-Ala (**12**) б). Ni^{II}-(*S*)-3,4-DMBPВ-(*S*)-Ala (**14**)

Это в свою очередь вызывает изменение угла наклона фенильного заместителя при азометиновой связи. На приведенных на рисунке проекциях двух комплексов аланина на основе хиральных реагентов (*S*)-2-СВРВ и (*S*)-3,4-DMBPВ, а также в структуре ранее полученного комплекса на основе хирального реагента (*S*)-3,4-DCBPВ [7] наблюдается изменение угла наклона фенильной группы бензофенонового остатка комплексов по отношению к координационной плоскости никеля (отклонение двугранного угла, обозначенное на рисунках как N1-C4-C5-C6 от 90 градусов). Этот угол для комплексов Ni^{II}-(*S*)-3,4-DCBPВ-(*S*)-Ala , Ni^{II}-(*S*)-3,4-DMBPВ-(*S*)-Ala (**14**) и Ni^{II}-(*S*)-2-СВРВ-(*S*)-Ala (**12**) составляет 6,

8 и 20 градусов, соответственно. При увеличении этого угла увеличиваются и стерические взаимодействия между фенильной группой при азометиновой связи и α -водородом Н1 (*S*)-аминокислотного фрагмента, вследствие чего (*S*)-аланиновый хелатный металлоцикл искажается и Н1 водород занимает невыгодное экваториальное положение. В случае комплексов (*R*)-аминокислоты фенильная группа при азометиновой связи взаимодействует не с α -водородом, а с алкильным радикалом со значительно большей силой. Таким образом, невыгодность комплекса (*R*)-изомера аминокислоты должна значительно расти в ряду реагентов от (*S*)-3,4-DCBPB к (*S*)-3,4-DMBPB и (*S*)-2-CBPB, тогда как невыгодность комплекса (*S*)-изомера аминокислоты повышается в этом ряду не столь значительно. Следовательно, возрастает и разница в энергиях диастереомерных комплексов с (*S*)- и (*R*)-аминокислотой, а это означает, что в случае термодинамического контроля диастереомерный состав равновесной смеси комплексов будет содержать все меньшее количество аминокислоты (*R*)-абсолютной конфигурации.

Несомненно, синтезированные новые модифицированные хиральные производные природной аминокислоты (*S*)-пролина можно рекомендовать для стехиометрического асимметрического синтеза α - и β -замещенных α -аминокислот в качестве хиральных вспомогательных реагентов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборе «Varian Mercury 300» при использовании в качестве растворителя DMSO, если не указано иначе. Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 341». В работе использовались аминокислоты, галоидные алкилы и другие реагенты фирмы «Aldrich».

Синтез (*S*)-N-бензилпролинов. К раствору 10,2 г (0,09 моля) (*S*)-пролина в 40 мл Pr^iOH , добавляли 15,2 г (0,27 моля) KOH и перемешивали при 40-50°C до полного растворения. После этого в течение 30 мин по каплям добавляли 0,108 моля замещенного бензилхлорида и продолжали перемешивание 15 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь нейтрализовали 6N HCl до pH 6-7, добавляли 25 мл CHCl_3 и оставляли на ночь. Осадок KCl отфильтровывали и промывали CHCl_3 . Фильтрат упаривали досуха, остаток обрабатывали $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе.

(*S*)-2-CBP(1). Выход 95,3% (20,4 г, 0,085 моля). Т. пл. 160°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21,0^\circ$ ($c=1$, EtOH). Найдено, %: C 60,35; H 5,56; N 5,92. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Вычислено, %: C 60,12; H 5,85; N 5,85. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,95 м (2H, β -, γ -H Pro); 2,15 м (1H, γ -H Pro); 2,22 м (1H, γ -H Pro); 2,90 м (1H, β -H

Pro); 3,25 м (1H, δ-H Pro); 3,98 м (1H, α-H Pro); 4,22 и 4,44 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,89 Гц); 7,25-7,84 м (4H, Ar).

(S)-3,4-DMBP(2). Выход 74% (15,5 г, 0,066 моля). Т.пл.182-185°C. [α]_D²⁰ = -25,6°(с=1, EtOH). Найдено, %: С 72,10; Н 8,26; N 6,14. С₁₄Н₁₉О₂N. Вычислено, %: С 72,10; Н 8,15; N 6,01. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,78 м (2H, β-, γ-H Pro); 1,95 м (1H, β-H Pro); 2,05 м (1H, δ-H Pro); 2,22 и 2,28 с (6H, 2CH₃); 2,40 м (1H, β-H Pro); 2,92 м (1H, δ-H Pro); 3,22 м (1H, α-H Pro); 3,48 и 3,92 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,04 Гц); 6,85-7,15 м (3H, Ar).

(S)-2,6-DMBP(3). Выход 56%(11,7 г, 0,015 моля). Т. пл.176-178°C. [α]_D²⁰ = -22,3°(с=1, EtOH). Найдено, %: С 72,21; Н 8,06; N 6,26. С₁₄Н₁₉О₂N. Вычислено, %: С 72,10; Н 8,15; N 6,01. Спектр ЯМР ¹H ((,м.д.): 1,65 м (2H, β-, γ-H Pro); 1,98 м (1H, γ-H Pro); 2,16 м (1H, β-H Pro); 2,32 и 2,34 с (6H, 2CH₃); 2,64 м (1H, δ-H Pro); 3,26 м (1H, δ-H Pro); 3,12 м (1H, α-H Pro); 3,44 и 4,05 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,02 Гц); 7,15-7,25 м (3H, Ar).

(S)-2,6-DCBP(4). Выход 63% (15,5 г, 0,056 моля), Т_{пл}= 130-133°C.[α]_D²⁰ = -15,38°(с=1, EtOH). Найдено, %: С 52,25; Н 4,52; N 5,23. С₁₂Н₁₃О₂NCl₂. Вычислено, %: С 52,55; Н 4,74; N 5,11. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,82 м (2H, β-, γ-H Pro); 2,05 м (1H, γ-H Pro); 2,22 м (1H, β-H Pro); 2,96 м (1H, δ-H Pro); 3,21 м (1H, δ-H Pro); 3,92 м (1H, α-H Pro); 4,24 и 4,48 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=12,9 Гц); 7,21-7,49 м (3H, Ar).

(S)-4-BOBP(5). Выход 67% (18,75 г, 0,060 моля).Т_{пл}=168-170°C. [α]_D²⁰= -14,9°(с=1, EtOH). Найдено, %: С 7,11; Н 6,64; N 4,59. С₁₉Н₂₁NO₃. Вычислено, %: С 73,33; Н 6,75; N 4,50. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,78 м (2H, β-, γ-H Pro); 1,92 м (1H,γ-H Pro); 2,12 м (1H, β-H Pro); 2,42 м (1H, δ-H Pro); 2,94 м (1H, δ-H Pro); 3,22 м (1H, α-H Pro); 3,50 и 3,94 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,08 Гц); 4,92 и 5,14 д (AB, 2H, O-CH₂-Ph, J_{AB}=13,5 Гц); 6,80-7,48 м (9H, Ar).

Синтез хиральных вспомогательных реагентов. К раствору 0,033 моля (S)-2-СВР(1) (или (S)-3,4-DMBP(2), или (S)-2,6-DMBP(3), или (S)-2,6-DCBP(4), или (S)-4-BOBP(5)) в 10-15 мл СН₂Cl₂ при 0°C добавляли 6,9 г (0,033 моля) РСl₅, перемешивали 10-15 мин. При этом температура реакционной смеси поднимается до +5°C. Смесь охлаждали до 0°C, небольшими порциями добавляли 6,51 г (0,033 моля) 2-аминобензофенона. За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO₂, С₆Н₆/(C₂H₅)₂O=1/1). Смесь перемешивали при комнатной температуре до полной конверсии 2-аминобензофенона ((15 ч). Затем реакционную смесь концентрировали под вакуумом, остаток последовательно обрабатывали ацетоном и водой. Осадок растворяли в 5 мл 12N HCl, разбавляли 15 мл Н₂O и выпавшие кристаллы гидрохлорида хирального реагента (S)-2-СВРВ(6) (или (S)-3,4-DMBPВ(7), или (S)-2,6-DMBPВ(8), или

(*S*)-2,6-DCBPB(9), или (*S*)-4-BOBPB(10)) отфильтровывали. Кристаллы сушили под вакуумом при 50°C.

(*S*)-2-CBPB(6). Выход 79% (10,9 г, 0,026 моля). Т.пл. 203-205°C. $[\alpha]_D^{20} = -40,17^\circ$ (с=1, CH₃OH). Найдено, %: С 65,91; Н 3,15; N 6,14. C₂₅H₂₃O₂N₂Cl_xHCl. Вычислено, %: С 65,93; Н 3,07; N 6,15. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,60 м (1H, β-H Pro); 1,82 м (1H, γ-H Pro); 2,05 м (1H, γ-H Pro); 2,48 м (1H, δ-H Pro), 3,38 и 3,60 м (2H, δH, Pro); 4,38 м (1H, α-H Pro); 4,64 и 4,76 д (2H, AB, N-CH₂-Ph, J_{AB}=16,5 Гц), 7,22-7,88 м (13H, Ar).

(*S*)-3,4-DMBPB(7). Выход 70% (9,5 г, 0,023 моля). Т.пл= 233-235°C. $[\alpha]_D^{20} = -38,46^\circ$ (с=1, CH₃OH). Найдено, %: С 72,10; Н 6,28; N 6,19. C₂₇H₂₈O₂N₂xHCl. Вычислено, %: С 72,24; Н 6,24; N 6,24. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,48 м (1H, β-H Pro); 1,78 м (2H, γ-H Pro); 1,98 м (1H, β-H Pro); 2,22 с (6H, 2CH₃); 2,42 м (1H, δ-H Pro); 3,32 м (2H, β-, γ-H Pro); 4,11 и 4,72 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=16,9 Гц); 7,24-7,96 м (12H, Ar).

(*S*)-2,6-DMBPB(8). Выход 54% (7,35 г, 0,018 моля). Т.пл=226-228°C. $[\alpha]_D^{20} = -40,25^\circ$ (с=1, CH₃OH). Найдено, %: С 71,99; Н 6,31; N 6,28. C₂₇H₂₈O₂N₂xHCl. Вычислено, %: С 72,24; Н 6,24; N 6,24. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,35 м (1H, β-H Pro); 1,79 м (2H, γ-H Pro); 2,05 м (1H, β-H Pro); 2,26 м (6H, 2CH₃); 2,65 м (1H, δ-H Pro); 3,41 м (2H, β-, γ-H Pro); 4,12 и 4,74 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=16,8 Гц); 7,21-8,0 м (12H, Ar).

(*S*)-2,6-DCBPB(9). Выход 50% (7,48 г, 0,017 моля). Т.пл=218-220°C. $[\alpha]_D^{20} = -43,35^\circ$ (с=1, CH₃OH). Найдено, %: С 66,32; Н 4,72; N 6,15. C₂₅H₂₂O₂N₂Cl₂xHCl. Вычислено, %: С 66,23; Н 4,89; N 6,18. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,65 м (1H, β-H Pro); 1,92 м (2H, γ-H Pro); 2,05 м (1H, β-H Pro); 2,45 м (1H, δ-H Pro); 3,33 м (2H, δ-H, α-H Pro); 4,14 и 4,76 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=16,4 Гц); 7,21-7,92 м (12H, Ar).

(*S*)-4-BOBPB(10). Выход 73% (11,8 г, 0,024 моля). Т.пл=126-128°C. $[\alpha]_D^{20} = -54,7^\circ$ (с=1, CH₃OH). Найдено, %: С 72,10; Н 6,05; N 4,95. C₃₂H₃₀O₃N₂ xHCl. Вычислено, %: С 72,93; Н 5,89; N 5,32. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,42 м (1H, β-H Pro); 1,75 м (1H, γ-H Pro); 2,05 м (1H, γ-H Pro); 2,38 м (1H, β-H Pro); 3,04 м (2H, δ-H Pro); 3,25 и 4,19 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=16,8 Гц); 4,75 м (1H, α-H Pro); 4,97 и 5,24 д (AB, 2H, O-CH₂-Ph, J_{AB}=17,2 Гц); 6,82-8,0 м (18H, Ar).

Синтез Ni(II) комплексов оснований Шиффа аминокислот с модифицированными хиральными реагентами. К суспензии 0,01 моля хирального реагента (*S*)-2-CBPB(6) (или (*S*)-3,4-DMBPB(7), или (*S*)-BOBPB(10)), 1,5 г (0,02 моля) глицина (или 1,8 г (*S,R*)-аланина) и 5,82 г (0,02 моля) Ni(NO₃)₂x6H₂O в 15 мл CH₃OH добавляли раствор 4,48 г (0,08 моля) КОН в 10 мл CH₃OH. Перемешивали при 55-60°C в течение 1 ч. За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO₂, CHCl₃/(CH₃)₂CO=1/1) по исчезновению пятна исходного хирального реагента **6** (или **7**, или **10**) (под УФ лучами). После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовывали CH₃COOH до pH 5-6 и разбавляли водой. Выпавший

осадок отфильтровывали. Синтезированные комплексы 11-16 перекристалizовывали из ацетона.

Ni^{II}-(S)-2-CBPB-Gly(11). Выход 85% (1,7 г, 0,003 моля). T_{пл.}=190-192°C. [α]_D²⁵=+2364° (c=0,05, CHCl₃). Найдено, %: С 60,85; Н 4,58; N 7,88. C₂₇H₂₄O₃N₃ClNi. Вычислено, %: С 60,88; Н 4,51; N 7,89. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2,14 м (2H, β-, γ-H Pro); 2,54 м (1H, γ-H Pro); 2,77 м (1H, β-H Pro); 3,43 и 3,53 м (2H, δ-H Pro); 3,64 м (1H, α-H Pro); 3,66 и 3,78 д (AB, 2H, CH₂-Gly, J_{AB}=20,2 Гц); 4,05 и 4,56 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=12,9 Гц); 6,65-8,36 м (13H, Ar).

Ni^{II}-(S)-2-CBPB-(S)-Ala(12). Выход 92,1% (5,03 г, 0,009 моля). T_{пл.}=324-326°C. [α]_D²⁵= +2574° (c=0,05, CHCl₃). Найдено, %: С 61,59; Н 4,81; N 7,61. C₂₈H₂₆O₃N₃ClNi. Вычислено, %: С 61,52; Н 4,76; N 7,69. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1,57 и 1,61 д (AB, 3H, CH₃-Ala, J_{AB}=7,1 Гц); 2,09 м (1H, β-H Pro); 2,25 м (1H, γ-H Pro); 2,64 м (1H, β-H Pro); 2,94 м (1H, β-H Pro); 3,50 и 3,56 м (2H, δ-H Pro); 3,71 м (1H, α-H Pro); 3,86 и 4,50 д (2H, AB, N-CH₂-Ph, J_{AB}=12,69 Гц); 3,89 кв (1H, α-H Ala); 6,6-8,3 м (13H, Ar).

Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPB-Gly(13). Выход 75% (3,9 г, 0,0075 моля). T_{пл.}=210-212°C. [α]_D²⁵= +1513° (c=0,05, CHCl₃). Найдено, %: С 66,25; Н 5,44; N 8,00. C₂₉H₂₉O₃N₃Ni. Вычислено, %: С 66,20; Н 5,52; N 7,99. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2,15 м (2H, β-H, γ-H Pro); 2,17 и 2,19 с (6H, 2CH₃); 2,25 м (1H, γ-H Pro); 2,41 м (1H, β-H Pro); 2,96 м (2H, δ-H Pro); 3,27 м (1H, α-H Pro); 3,48 и 4,25 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,0 Гц); 3,55 и 3,63 д (AB, 2H, CH₂-Gly, J_{AB}=20,2 Гц); 6,56-8,25 м (12H, Ar).

Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPB-(S)-Ala(14). Выход 80,6% (4,35 г, 0,008 моля). T_{пл.}=315-317°C (разл.). [α]_D²⁵= +2574° (c=0,05, CHCl₃). Найдено, %: С 66,76; Н 5,79; N 7,71. C₃₀H₃₁O₃N₃Ni. Вычислено, %: С 66,70; Н 5,74; N 7,78. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,5 д (AB, 3H, CH₃-Ala, J_{AB}=7,14 Гц); 1,92 и 2,01 с (6H, 2CH₃); 1,99 м (1H, β-H Pro); 2,15 м (1H, γ-H Pro); 2,50 м (2H, γ-H, β-H Pro); 3,38 м (2H, δ-H Pro); 3,65 м (1H, α-H Pro); 3,21 и 4,22 д (2H, AB, N-CH₂-Ph, J_{AB}=12,3 Гц); 3,75 кв (1H, α-H Ala); 6,61-8,34 м (13H, Ar).

Ni^{II}-(S)-4-BOBPB-Gly(15). Выход 74% (4,46 г, 0,007 моля). T_{пл.}=150-152°C. [α]_D²⁰=+1056° (c=0,1, CH₃OH). Найдено, %: С 67,78; Н 5,05; N 6,88. C₃₄H₃₁O₄N₃Ni. Вычислено, %: С 67,58; Н 5,14; N 6,96. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2,15 м (2H, β-H, γ-H Pro); 2,45, 2,57 м (1H, γ-H, β-H Pro); 3,35 м (1H, δ-H Pro); 3,46 м (1H, α-H Pro); 3,58 и 4,45 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=12,7 Гц); 3,68 м (1H, δ-H Pro); 3,68 и 3,79 д (AB, 2H, CH₂-Gly, J_{AB}=20,23 Гц); 4,85 и 5,01 д (AB, 2H, O-CH₂-Ph, J_{AB}=11,51 Гц); 6,65-8,35 м (18H, Ar).

Ni^{II}-(S)-4-BOBPB-(S)-Ala(16). Выход 87,2% (5,44 г, 0,008 моля). T_{пл.}= 190-192°C. [α]_D²⁰= +1683° (c=0,1, CH₃OH). Найдено, %: С 68,05; Н 5,25; N 6,76. C₃₅H₃₃O₄N₃Ni. Вычислено, %: С 67,99; Н 5,34; N 6,80. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,6 д (AB, 3H, CH₃-Ala, J_{AB}=7,0 Гц); 2,06 м (1H, β-H Pro); 2,22 м (1H, γ-H Pro); 2,55 м (1H, γ-H Pro); 2,74 м (1H, β-H Pro); 3,45 и 4,37 д

(AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=12,8 Гц); 3,45 м (1H, δ-H Pro); 3,53 м (1H, δ-H Pro); 3,73 м (1H, α-H Pro); 3,92 кв (1H, α-H Ala); 4,82 и 4,91 д (AB, 2H, O-CH₂-Ph, J_{AB}=11,6 Гц); 6,6-8,2 м (18H, Ar).

С-Алкилирование модифицированных Ni(II) комплексов основания Шиффа глицина (11,13,15).

А) Конденсация с СН₃I. В колбу, заполненную аргоном, помещали 5,3 г (0,53 ммоль) комплекса Ni^{II}-(S)-2-СВРВ-Gly (11) (или 5,25 г Ni^{II}-(S)-3,4-DMBРВ-Gly (13), или 6,03 г Ni^{II}-(S)-4-ВОРВ-Gly (15)), 2 мл ДМФА и 0,03 мл (0,53 ммоль) СН₃I, охлаждали и в атмосфере аргона добавляли 0,053 г (1,325 ммоль) NaOH. Перемешивали в атмосфере аргона 5-10 мин. За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO₂, СН₃COOC₂H₅/CHCl₃=4/1). После окончания реакции конденсации добавляли 2 мл 3N СН₃ONa и перемешивали еще 10-15 мин. Затем смесь нейтрализовывали СН₃COOH и добавляли 20 мл H₂O. Выпавший осадок комплекса 12 (или 14, или 16) отфильтровывали, кристаллы промывали водой и сушили под вакуумом при 60°C. Соотношение (S,S)/(S,R)- диастереомерных комплексов определяли методом ЯМР ¹H. Выход комплексов 12, 14 и 16 составляет соответственно 4,75 (87%), 4,05 (75%) и 4,61 г (78%).

Б) Конденсация с параформом. К раствору 5,3 г (0,01 моль) комплекса Ni^{II}-(S)-2-СВРВ-Gly (11) (или 5,25 г Ni^{II}-(S)-3,4-DMBРВ-Gly (13), или 6,03 г Ni^{II}-(S)-4-ВОРВ-Gly(15)) в 10,7 мл СН₃ОН добавляли 4,77 мл 4,7N СН₃ONa и 10,3 г (0,034 моль) параформа. Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона при температуре 40-50°C (в случае исходного комплекса 13 при 25-30°C). За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃=3/1) до полного превращения (S,S)-диастереомеров в (S,R)-диастереомеры. Затем смесь нейтрализовывали 1,06 мл СН₃COOH, оставляли на 2-3 ч, осадок отфильтровывали. Кристаллы сушили под вакуумом при 55-60°C.

Ni^{II}-(S)-2-СВРВ-(R)-Ser(17). Выход 72% (4,0 г, 0,0072 моль). T_{пл.}=215-217°C. [α]_D²⁵= -2235° (c=0,05, CHCl₃). Найдено, %: С 59,82; Н 4,70; N 7,51. C₂₈H₂₆O₄N₃NiCl. Вычислено, %: С 59,77; Н 4,62; N 7,47. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 2,09 м (1H, β-H Pro); 2,15 и 2,22 м (2H, γ-H Pro); 2,45 м (1H, β-H Pro); 2,52 с (1H OH); 2,85 м (2H, β-H Pro); 3,34 м (1H, α-H Ser); 3,45 м (2H, δ-H Pro); 3,55 м (2H, β-H Ser); 3,85 и 4,55 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,4 Гц); 4,38 м (1H, α-H Pro); 6,60-9,92 м (13H, Ar).

Ni^{II}-(S)-3,4-DMBРВ-(R)-Ser(18). Выход 65% (3,6 г, 0,0065 моль). T_{пл.}=248-250°C. [α]_D²⁵=-1984°(c=0,05, CHCl₃). Найдено, %: С 64,81; Н 5,62; N 7,52. C₃₀H₃₁O₄N₃Ni. Вычислено, %: С 64,78; Н 5,58; N 7,56. Спектр ЯМР ¹H (δ,м.д.): 1,89 и 2,15 с (6H, 2CH₃); 2,05 м (2H, β-H, γ-H Pro); 2,45 м (1H, γ-H Pro); 2,52 м (1H, β-H Pro); 3,19 м (2H, δ-H Pro); 3,45 м (1H, α-H Ser); 3,74 м (2H, β-H Ser); 3,95 м (1H, α-H Pro); 4,15 и 4,65 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, J_{AB}=13,0 Гц); 5,22 м (1H, OH); 6,45-8,55 м (12H, Ar).

NiII-(S)-4-BOBPB-(R)-Ser(19). Выход 70,3% (4,4 г, 0,007 моль). $T_{пл.}=200-202^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_D^{25} = -1984^{\circ} (c=0,05, \text{CHCl}_3)$. Найдено, %: C 66,52; H 5,02; N 6,15. $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: C 66,31; H 5,23; N 6,62. Спектр ЯМР ^1H ($\delta, \text{м.д.}$): 2,15 м (1H, β -H Pro); 2,24 м (1H, γ -H Pro); 2,55 м (1H, γ -H Pro); 2,65 с (1H OH); 2,75 м (1H, β -H Pro); 3,44 и 4,42 д (AB, 2H, N-CH₂-Ph, $J_{AB}=12,6 \text{ Гц}$); 3,56 м (2H, δ -H Pro); 3,75 м (1H, α -H Pro); 3,86 м (2H, β -H Ser), 3,95 м (1H, α -H Ser); 4,82 и 5,0 д (AB, 2H, O-CH₂-Ph, $J_{AB}=13,6 \text{ Гц}$); 6,62-8,22 м (18H, Ar).

ՆՈՐ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ՕԺԱՆԴԱԿ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՆՐԱՆՑ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ C-ԱԼԿԻԼԱՅՄԱՆ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ս. ՍԱԴՅԱՆ, Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ, Ս. Դ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Սինթեզվել են մոդիֆիկացված օժանդակ ռեագենտներ՝ (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(2-քլորբենզիլ)-, (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3,4-դիմեթիլբենզիլ), (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(4-բենզիլօքսիբենզիլ)պիրոլիդիլ-2-կարբօքսամիդներ և Ni(II)-իոնի հետ նրանց և գլիցինի ու ալանինի Շիֆի հիմքերի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսներ: Քիրալային ռեագենտների սինթեզը իրականացվել է CH_2Cl_2 -ի միջավայրում, համապատասխան տեղակալված բենզիլպրոլինների հետ 2-ամինաբենզոֆենոնի կոնդենսացումով, միջանկյալ քլորանհիդրիդի ստացումով՝ PCl_5 -ի ներկայությամբ: Սինթեզված քիրալային ռեագենտների հիման վրա սինթեզվել են նրանց և գլիցին և ալանին ամինաթթուների Շիֆի հիմքերի հետ Ni(II)-իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսները: Ցույց է տրվել բարձր ստերեոսեlettիվությամբ ասիմետրիկ C-ալկիլացման ռեակցիաների իրականացման հնարավորությունը սինթեզված քիրալային ռեագենտների կիրառմամբ:

THE SYNTHESIS OF THE NOVEL MODIFIED CHIRAL AUXILIARIES AND THEIR APPLICATION FOR ASYMMETRIC C-ALKYLATION REACTIONS

A. S. SAGHYAN, S. A. DADAYAN, S. G. PETROSYAN and A. S. POGOSYAN

Methods of synthesis of new modified auxiliaries (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(2-chlorobenzyl)pyrrolidyl-2-carboxamide, (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(3,4-dimethylbenzyl)pyrrolidyl-2-carboxamid, (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(4-benzoyloxybenzyl)pyrrolidyl-2-carboxamid and plain-square Ni(II) complexes with glycine and alanine have been developed. Synthesis of chiral auxiliaries has been carried out in the presence of CH_2Cl_2 through the condensation of 2-aminobenzophenone with corresponding substituted benzylprolynes, through intermediate formation of chloranhydride in the presence of PCl_5 . On the basis of the synthesized chiral auxiliaries plain-square Ni(II) complexes of their Schiff's base, glycine and alanine amino acids have been synthesized. The possibility to realize highly stereoselective asymmetric C-alkylation reactions by applying the synthesized chiral auxiliaries has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Fasth K. J., Langstrom B. // Acta Chimica Scandinavica, 1990, v. 44, p. 720.

- [2] *Nagren K.* // J. of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 1997, v. 40, p.760.
- [3] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Saval'eva T.F., Ryzhov M.G.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p. 4249.
- [4] *Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // Tetrahedron, 1988, v. 44, №17, p. 5507.
- [5] *Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Vitt S.V., Belikov V.M.* // J. Chem. Soc. Perkin, Trans 1, 1990, p.2301.
- [6] *Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Vardapetyan S.M., Tarasov V.I., Kuzmina N.A., Ikonnikov N.S., Belokon' Yu.N., North M.* // Russ. Chem. Bull. Intern. Edition, 2000, v. 49, №8, p.1464.
- [7] *Сагиян А.С., Петросян А.А., Амбарцумян А.А., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 150.
- [8] *Сагиян А.С., Аветисян А.Э., Джемгарян С.М., Джилавян Л.Р., Гюлумян Э.А., Григорян С.К., Кузьмина Н.А., Орлова С.А., Иконников Н.С., Ларичев В.С., Тараров В.И., Белоконов Ю.Н.* // Изв. РАН, сер. хим., 1997, №3, с. 504.
- [9] *Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Петросян А.А., Геолчанян А.В., Манасян Л.Л., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №1-2, с. 93.

**ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА
4-АЛЛИЛОКСИ(ФЕНИЛОКСИ) -2-БУТИНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

М. О. МАНУКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

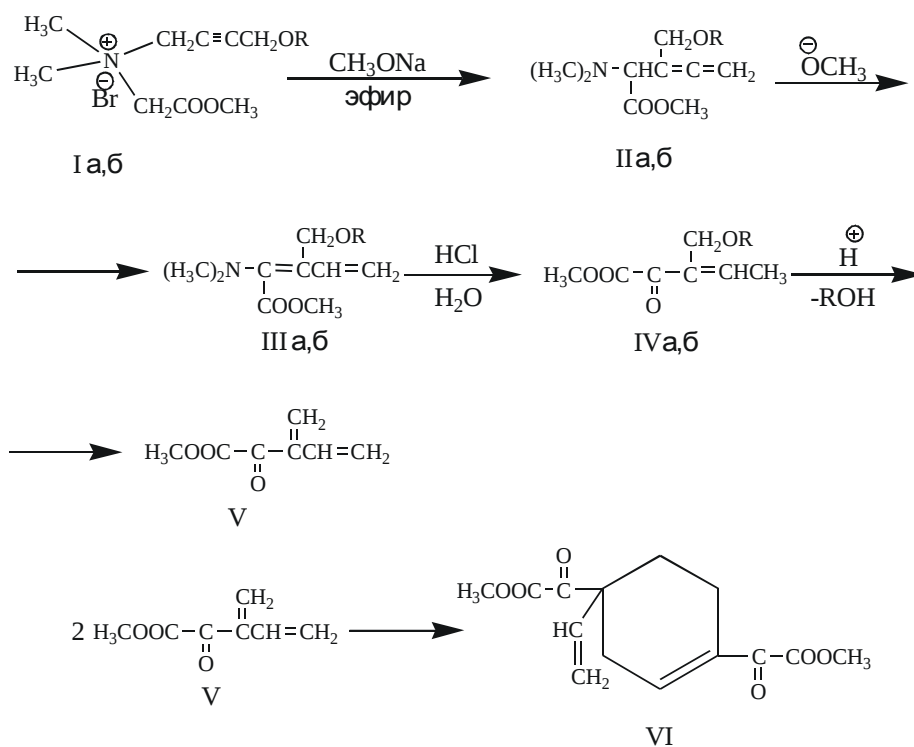
Поступило 23 V 2005

Аммониевые соли, содержащие наряду с 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутинильной метоксикарбонилметильную группу, под действием метилата натрия подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием аминокэфиров алленового строения, которые в результате прототропной изомеризации превращаются в диеновые аминокэфиры. Последние при действии разбавленной соляной кислоты образуют кетозэфиры, которые за счет 1,4-отщепления аллилового спирта или фенола дают метиловый эфир 3-метилен-2-оксо-4-пентеновой кислоты, циклодимеризация которого приводит к образованию 1,4-ди(метоксиоксалил)-4-винил-1-циклогексена.

Библ. ссылок 2.

Известно, что в результате 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих алкоксикарбонилметильную и 4-алкокси-2-бутинильную группы, получают соответствующие диеновые аминокэфиры, которые под действием соляной кислоты образуют производные циклогексена[1].

В продолжение исследований нами изучена стивенсовская перегруппировка аммониевых солей аналогичного строения, содержащих в 4-положении бутин-2-ильной группы аллилокси- или фенилокси- заместитель. Указанные соли представляли интерес с точки зрения изучения влияния их структурных особенностей на возможность 1,4-отщепления аллилового спирта или фенола. Для осуществления перегруппировки Стивенса исследуемых аммониевых солей (Ia,б) в качестве основного агента выбран метилат натрия в абсолютном эфире.



R = CH₂CH=CH₂ (a), R = C₆H₅ (б)

Согласно представленной схеме, получающиеся в процессе реакции аминоэфиры IIIa,б под действием разбавленной соляной кислоты образуют соответствующие кетоэфиры IVa,б, которые в результате 1,4-отщепления аллилового спирта или фенола переходят в метиловый эфир 3-метилен-2-оксо-4-пентеновой кислоты (V), циклодимеризация которого приводит к образованию 1,4-ди(метоксиоксалил)-4-винил-1-циклогексена (VI).

В случае соли Ia по окончании реакции наряду с основным продуктом VI выделен метиловый эфир 2-оксо-3-аллилоксиметил-3-пентеновой кислоты (IVa) (10 %). Следует отметить, что в случае кетоэфира IVб наблюдается практически полное отщепление фенола, что, по всей вероятности, обусловлено большей стабильностью фенокисьной группы по сравнению с аллилокси группой.

При этом 1,4-отщепление спиртов от соединений IV приводит к s-цис-диеновому кетоэфир, т. к. известно, что транс-диеновые компоненты в реакцию диенового синтеза не вступают [2].

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H спектров, а чистота проверена методом ГЖХ. Для подтверждения строения были использованы и спектры ЯМР ¹³C, а также эксперименты COSY, DEPT, HMQC, NOESY, что позволило провести отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. В частности, в спектре ЯМР ¹³C VI наблюдаются четыре сигнала для атомов углерода карбонильной группы, два из которых характерны кетогруппе, а два других – сложноэфирной [1].

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75" в вазелиновом масле или тонким слоем, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 и 75,46 МГц, соответственно, относительно внутреннего стандарта ТМС в CDCl_3 . Анализ методом ГЖХ осуществлен на приборе "ЛХМ-80" с детектором по теплопроводности, температура колонки 50-220°C (16° С/мин), 2000'3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Синтез аммониевых солей (Ia,б). К 0,025 моля диметил-4-аллилокси(фенил-окси)-2-бутиниламина в 5 мл абсолютного эфира по каплям добавляли 0,025 моля метилового эфира бромуксусной кислоты. Смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшуюся соль несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушили в эксикаторе над CaCl_2 .

Получено 6,65 г (87 %) гигроскопичной воскообразной соли Ia. Найдено, %: N 4,05; Br 26,74. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NBrO}_3$. Вычислено, %: N 4,58; Br 26,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 920, 985, 1640, 3025, 3090 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2240 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1080, 1230, 1730 (COO , $-\text{O}-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 3,49 с (6H, NCH_3), 3,86 с (3H, OCH_3), 4,04 д т (2H, OCH_2 , J₁ 5,4, J₂ 1,5), 4,29 т (2H, OCH_2 , J 1,9), 4,87 с (2H, NCH_2CO), 4,89 т (2H, NCH_2 , J 1,9), 5,19 д д т (1H, $=\text{CH}_2$, J₁ 10,4, J₂ 1,8, J₃ 1,5), 5,29 д д т (1H, $=\text{CH}_2$, J₁ 10,4, J₂ 1,8, J₃ 1,5), 5,87 д д т (1H, $=\text{CH}$, J₁ 17,2, J₂ 10,4, J₃ 5,4).

Получено 7,2 г (84%) кристаллической соли Ib. Т.пл. 65-68°C. Найдено, %: N 3,97; Br 23,74. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NBrO}_3$. Вычислено, %: N 4,1; Br 23,4. ИК спектр, ν , см^{-1} : 720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065 (C_6H_5), 2240 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1075, 1225, 1730 (COO , $-\text{O}-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 3,45 с (6H, NCH_3), 3,81 с (3H, OCH_3), 4,85 с (2H, NCH_2CO), 4,89 т (2H, NCH_2 , J 1,9), 4,93 т (2H, OCH_2 , J₁ 9), 6,92-7,03 м (3H, C_6H_5) и 7,28 м (2H, C_6H_5).

Перегруппировка солей (Ia,б) под действием эфирной суспензии метилата натрия. К 0,02 моля соли в 15-20 мл абсолютного эфира добавляли 0,04 моля метилата натрия. Реакционную смесь периодически перемешивали и растирали. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь кипятили 20 мин, затем добавляли воду и эфир. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты обрабатывали 1,5 н раствором соляной кислоты. Эфирный слой отделяли, а остаток дважды экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты сушили сульфатом магния и после удаления растворителя перегоняли. В результате димеризации соединения V, образовавшегося из исходной соли Ia, получено 1 г (36 %) соединения VI и 0,9 г (32 %) в случае соли Ib. Т.кип. 192-194°C/3 мм рт ст, n_D^{20} 1,5040. Найдено, %: C 59,51; H 5,25. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 60,00; H 5,71. ИК спектр, ν , см^{-1} : 920, 990, 1630, 1645, 3020, 3090 ($\text{C}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 1075, 1140, 1250, 1725 (COO), 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 2,04 д д д (1H, CH_2 , J₁ 13,5, J₂ 7,2, J₃ 6,1) и 2,21 д м (1H, CH_2 , J 13,5), 2,30-2,37 м (2H, CH_2), 2,62 д м (1H, CH_2 , J 19,9) и 2,89 д м (1H, CH_2 , J 19,9), 3,83 с (3H, OCH_3), 3,88 с (3H, OCH_3), 5,19 д (1H, $=\text{CH}_2$, J 17,6) и 5,34 д (1H, $=\text{CH}_2$, J 10,7), 5,92 д д (1H, $=\text{CH}$, J₁ 17,6, J₂ 10,7), 7,01 т т (1H, $=\text{CH}$, J₁ 4,1, J₂ 1,8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J, Гц): 19.80 (CH_2), 28,20

(CH₂), 32,50 (CH₂), 51,55 (C), 52,54 (OCH₃), 52,61 (OCH₃), 118,98 (=CH₂), 135,16 (=C), 136,98 (=CH), 145,08 (=CH), 162,33 (COO), 186,48 (CO), 194,77 (CO).

Метилловый эфир 2-оксо-3-аллилоксиметил-3-пентеновой кислоты (IVa).

Т.кип. 125-131°C/ 3 мм рт ст, n_D^{20} 1,4656. Найдено, %: C 65,45; H 7,55. C₁₀H₁₄O₃. Вычислено, %: C 65,93; H 7,7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 920, 987, 1635, 3025, 3085 (C=CH, CH=CH₂), 1080, 1145, 1250, 1725 (COO), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, d, м.д. (J, Гц): 2,07 с (3H, CH₃CH=, J 7,1), 3,88 с (3H, OCH₃), 3,99 д т (2H, CH₂-CH=, J₁ 5,7, J₂ 1,5), 4,31 с (2H, OCH₂), 5,20 д к (1H, =CH₂, J₁ 10,3, J₂ 1,5), 5,28 д к (1H, =CH₂, J₁ 17,2, J₂ 1,5), 5,91 д д т (1H, CH=, J₁ 17,2, J₂ 10,3, J₃ 5,7), 7,04 к (1H, CH₃CH=, J 17,1).

4-ԱԼԻԼՕՔՍԻ(ՖԵՆԻԼՕՔՍԻ)-2-ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՂԻՄԵՐՈՒՄԸ

Մ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ամոնիումային աղերը, որոնք 4-ալիլօքսի(ֆենիլօքսի)-2-բուտինիլային խմբի հետ մեկտեղ պարունակում են մեթօքսիկարբոնիլմեթիլ խումբ, նատրիումի մեթիլատի ազդեցության տակ ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման ալենային կառուցվածքի ամինոէսթերների առաջացմամբ, որոնք պրոտոտրոպ իզոմերացումից հետո վերածվում են դիենային ամինոէսթերների: Վերջիններս նույն աղաթվի ազդեցության տակ առաջացնում են կետոէսթերներ, որոնք ալիսպիրտի կամ ֆենոլի 1,4-պոկման հաշվին առաջացնում են 3-մեթիլեն-2-օքսո-4-պենտենաթթվի մեթիլէսթեր, որի ցիկլոդիմերացումը բերում է 1,4-դի(մեթօքսօալիլ)-4-վինիլ-1-ցիկլոհեքսենի առաջացմանը:

**CYCLODIMERIZATION OF STEVENS'S REARRANGEMENT PRODUCTS
4-ALLYLOXY(PHENYLOXY)-2-BUTYNYLAMMONIUM SALTS**

M. O. MANUKYAN

Ammonium salts, containing side by side 4-allyloxy(phenoxy)-2-butyrylic the methoxycarbonylmethyl group by sodium methylate undergo a 3,2-rearrangement of Stevens in formation of allenic aminoesters, which transformate after prototropic isomerization into dienic aminoesters. The latests form under the influence diluted hydrochloric acid corresponding ketoesters, which undergo an 1,4-elimination in formation of 3-methylene-2-oxo-pent-4-enoic acid methyl ester. Its cyclodimerization leads to 1,4-di(methoxyoxalyl)-4-vinyl-1-cyclohexene.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаханян А.В., Овсеян В.С., Паносян Г.А., Кочарян С.Т. // ЖОрХ, 2004, т. 40, №7, с. 976.
[2] Онищенко А. С. Диеновый синтез. М., Изд. АН СССР, 1963, 649 с.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի բնական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.582.4 + 547.586.2

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОСУДОРОЖНОЙ АКТИВНОСТИ
N-(4'-ХЛОРФЕНИЛАЦЕТИЛ)-4-АМИНОБЕНЗАМИДОВ

Н. З. АКОПЯН, А. Г. АГАБАБЯН, Г. С. АМАЗАСПЯН, Р. Г. ПАРОНИКЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и Г. А. ГЕВОРГЯН

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

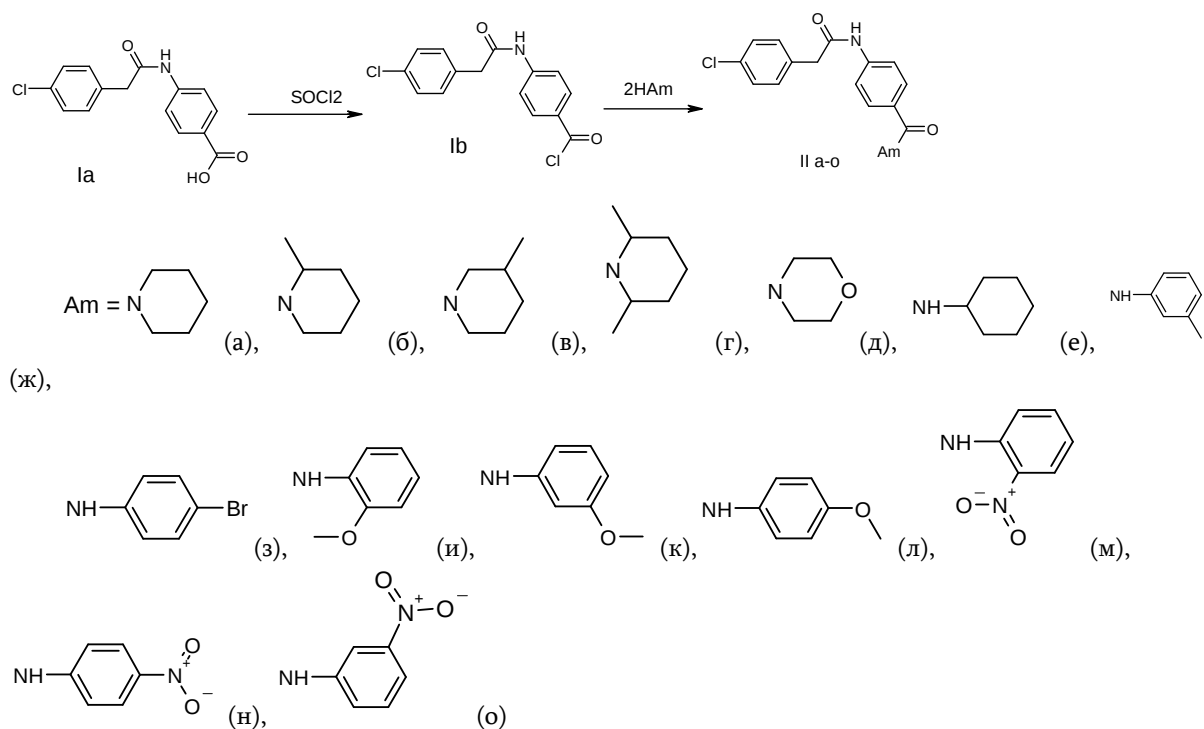
Поступило 10 VIII 2004

Получены N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензамиды. Синтез осуществлен взаимодействием различных аминов с хлорангидридом N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензойной кислоты. Изучены противосудорожные свойства полученных амидов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Известно, что амиды представляют большой интерес как с точки зрения их синтетических возможностей, так и, в особенности, широкого спектра биологической активности. Многие препараты этого класса вошли в медицинскую практику. Некоторые ариламины α -аминокислот по местноанестезирующей активности превосходят применяющиеся в медицине анестетики, обладая в то же время рядом преимуществ [1-3].

Учитывая, что многие производные *l*-аминобензойной кислоты (ПАБ) в свою очередь также являются биологически активными соединениями, мы поставили задачу синтезировать диамины, сочетающие в молекуле фрагменты ПАБ, замещенной фенилуксусной кислоты и различных аминов. С этой целью из N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензойной кислоты (I) нами получен ряд амидов II. Соединение I переведено в хлорангидрид, который при взаимодействии с рядом циклических и первичных аминов образует соответствующие амиды IIа-о.



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

Изучение противосудорожной активности синтезированных соединений II а-о проводили на моделях судорожных состояний – коразоловые судороги, максимальный электрошок и ареколиновый тремор – на белых беспородных мышах весом 18-24г. У соединений не выявлено центральное холинолитическое действие (предупреждение ареколинового тремора). Они не проявляют антагонизм с максимальным электрошоком; только соединения II д,е,н проявляют 20-40% эффективность по предупреждению коразоловых клонических судорог.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ПМР – на приборе “Mercury-300 Varian”, рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на приборе “Boetius”. Контроль индивидуальности веществ проводили с помощью ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”; система растворителей: этилацетат – хлороформ(1:1).

N-(4'-Хлорфенилацетил)-4-аминобензойную кислоту (Ia) получают из 8,0 г (0,042 моля) хлорангидрида 4-хлорфенилуксусной кислоты (полученного из 4-хлорфенилуксусной кислоты по методике [4]) и 11,5 г

Таблица 1

Характеристики соединений II а-о

Соединение	Выход, %	R _f	Т.пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
II а	60,3	0,74	224 – 225	C ₂₀ H ₂₁ ClN ₂ O ₂	7,95	9,66	7,85	9,93
II б	50,0	0,72	195 – 197	C ₂₁ H ₂₃ ClN ₂ O ₂	7,16	9,71	7,56	9,56
II в	50,7	0,72	187 – 188	C ₂₁ H ₂₃ ClN ₂ O ₂	7,33	9,47	7,56	9,56
II г	58,3	0,75	232 – 234	C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₂	7,25	9,06	7,28	9,21
II д	73,3	0,76	213 – 215	C ₁₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	7,90	10,05	7,80	9,88
II е	58,3	0,76	290 – 293	C ₂₁ H ₂₃ ClN ₂ O ₂	7,84	9,83	7,56	9,56
II ж	33,3	0,71	251 – 252	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	7,51	9,22	7,39	9,36
II з	57,1	0,73	313 – 315	C ₂₁ H ₁₆ BrClN ₂ O ₂	6,57	8,21	6,31	7,99
II и	61,5	0,75	207 – 209	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	7,19	9,18	7,09	8,98
II к	57,6	0,69	252 – 254	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	7,12	8,79	7,09	8,98
II л	54, 0	0,77	279 – 281	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	7,33	8,63	7,09	8,98
II м	53,5	0,74	246 – 247	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃ O ₄	10,51	8,30	10,25	8,65
II н	38,4	0,75	282 – 284	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃ O ₄	10,40	8,43	10,25	8,65
II о	57,6	0,78	267 – 268	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃ O ₄	10,31	8,49	10,25	8,65

Таблица 2

Параметры спектров ЯМР ^1H соединений Па-о

Соединение	Химические сдвиги, δ , м.д., J (Гц)				
	CH ₂ , с	Cl-C ₆ H ₄ , д д J 8,5	N-C ₆ H ₄ д д J 8,7	NH, с	Прочие сигналы
I	3,63	7,27 7,34	7,66 7,86	10,15	12,15 (COOH)
Па	3,61	7,27 7,34	7,24 7,63	10,07	1,51-1,61 м (4H), 1,64-1,72 м (2H), 3,46 (4H)
Пб	3,61	7,27 7,34	7,21 7,63	10,06	1,22 д(3H, J 6,9, CH ₃), 1,39-1,71 м (6H, 3CH ₂), 2,94 тд(1H, J 13,2, 2,4, NCH ₂), 3,93 шир. (1H, J 13,2, NCH ₂), 4,44 br (1H, NCH)
Пв	3,61	7,24 7,34	7,27 7,63	10,07	0,89 br,d (3H, J 6,0, CH ₃), 1,17 м (1H), 1,40-1,73 м(3H), 1,85 м (1H), 2,52 шир. (1H, NCH ₂), 2,86 шир.(1H, NCH ₂), 3,96 шир. (2H, NCH ₂)
Пг	3,60	7,27 7,34	7,18 7,62	10,04	1,22 д (6H, J 7,0, 2CH ₃), 1,48-1,92 м (6H, 3CH ₂), 4,35 шир.(2H, NCH),
Пд	3,61	7,27 7,34	7,29 7,65	10,11	3,55 м (4H, NCH ₂), 3,61 м (4H, OCH ₂)
Пе	3,62	7,27 7,34	7,60 7,74	10,09	1,12-1,45 м (5H), 1,62-1,90 м(5H), 3,74 м (1H, NCH), 7,68 д (1H, J 8,0, NH)
Пж	3,64	7,28 7,36	7,69 7,90	10,19	2,36 с(3H, CH ₃), 6,82 дд (1H, J 7,8, 2,0, 4-H _{Ar}), 7,13 т (1H, J 7,8, 5-H _{Ar}), 7,52 дд(1H, J 7,8, 2,0, 6-H _{Ar}), 7,61 т (1H, J 2,0, 2-H _{Ar}), 9,76 с(1H, NH)
Пз	3,64	7,28 7,36	7,38 7,76	10,20	7,70 д(2H, J 8,7, 3-,5-H _{Ar}), 7,90 д (2H, J 8,7, 2-, 6-H _{Ar}), 9,99 с (1H, NH)
Пи	3,65	7,29 7,36	7,74 7,83	10,23	3,93 с (3H, OCH ₃), 6,92 тд (1H, J 7,4, 1,7, 5-H _{Ar}), 6,96 м (1H, 3-H _{Ar}), 7,03 ддд (1H, J 8,6, 7,3, 1,7, 4-H _{Ar}), 8,20 дд(1H, J 7,8, 1,7, 6-H _{Ar}), 8,76 с (1H, NH)
Пк	3,65	7,29 7,36	7,69 7,91	10,20	3,79 с(3H, OCH ₃), 6,55 дд (1H, J 8,1, 2,7, 4-H _{Ar}), 7,14 т(1H, J 8,1, 5-H _{Ar}), 7,32 м (1H, 6-H _{Ar}), 7,49 дд (1H, J 2,7, 1,8, 2-H _{Ar}), 9,82 с(1H, NH)
Пл	3,64	7,28 7,36	7,68 7,90	10,20	3,77 с(3H, OCH ₃), 6,80 д(2H, J 9,0, 3-,5-H _{Ar}), 7,65 д (2H, J 9,0, 2-, 6-H _{Ar}), 9,74 с (1H, NH)
Пм	3,66	7,29 7,36	7,78 7,90	10,30	7,27 м (1H, 5-H _{Ar}), 7,70 ддд (1H, J 8,3, 7,5, 1,7, 4-H _{Ar}), 8,12 дд(1H, J 8,4, 1,7, 6-H _{Ar}), 8,49 дд (1H, J 8,4, 1,3, 3-H _{Ar}), 10,85 с (1H, NH)
По	3,65	7,29 7,36	7,73 7,95	10,26	7,52 т(1H, J 8,2, 5-H _{Ar}), 7,86 дд(1H, J 8,2, 2,4, 6-H _{Ar}), 8,28 дд (1H, J 8,3, 2,3, 4-H _{Ar}), 8,77 т (1H, J 2,3, 2-H _{Ar}), 10,36 с (1H, NH)
Пн	3,65	7,29 7,35	7,73 7,94	10,26	8,07 д(2H, J 9,3, 2-,6-H _{Ar}), 8,16 д(2H, J 9,3, 3-, 5-H _{Ar}), 10,45 с(1H, NH)

(0,084 *моля*) *p*-аминобензойной кислоты в 20 *мл* сухого диоксана при комнатной температуре. Выход 11,0 *г* (90,4%). Т.пл. 293-295°C. *R_f* 0,76. Найдено, %: N 4,60; Cl 11,89; C₁₅H₁₂Cl₂NO₃. Вычислено, %: N 4,83; Cl 12,24. ИК спектр, γ_{max} , *см*⁻¹: 3325(NH); 1670 (амид-I); 1525 (амид II).

Хлорангидрид N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензойной кислоты (Iб) получают из соединения Ia по методике[4]. Выход 95,1%. Т.пл. 152-154°C. *R_f* 0,54. Найдено, %: N 4,69; Cl 22,85. C₁₅H₁₁Cl₂NO₂. Вычислено, %: N 4,54; Cl 23,01.

Амиды N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензойной кислоты (IIа-о). К раствору 0,002 *моля* амина в 10 *мл* сухого диоксана при комнатной температуре небольшими порциями прибавляют 0,3 *г* (0,001 *моля*) соединения Iб, периодически встряхивая реакционную смесь. Наблюдается разогревание смеси и образование осадка. Содержимое оставляют на ночь при комнатной температуре. Прибавляют воду, отфильтровывают осадок, многократно промывая водой. Амид дважды перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

Характерные полосы в ИК спектрах соединений IIа-о, γ_{max} , *см*⁻¹: две полосы поглощения в области 3320 и 3290 (групп СО-NH); три полосы поглощения в области 1670-1660; 1625-1640 (амид I), 1530-1510 (амид II) (карбонилы амидных групп). ПМР спектры соединений II а-о приведены в табл. 2.

N-(4'-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼԱՅԵՏԻԼ)-4-ԱՄԻՆԱԲԵՆԶԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՅՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ն. Ջ. ՀԱՎՈԲՅԱՆ, Հ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ,
Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ**

Մինթեզվել են N-(4'-քլորֆենիլացետիլ)-4-ամինաբենզամիդներ: Մինթեզն իրականացվել է N-(4'-քլորֆենիլացետիլ)-4-ամինաբենզոյլ քլորիդի և ամինների փոխազդեցությամբ տարբեր ամինների հետ: Ուսումնասիրվել են ստացված ամիդների հակացնցումային հատկությունները:

SYNTHESIS AND STUDY OF ANTICONVULSANT ACTIVITY OF N-(4'-CHLOROPHENYLACETYL)-4-AMINO BENZAMIDES

**N. Z. HAKOBYAN, H. G. AGHABABYAN, G. S. HAMAZASPYAN, R. G. PARONIKYAN, H. A. PANOSYAN and
G. A. GEVORGYAN**

A series of N-(4'-chlorophenylacetyl)-4-aminobenzamides has been synthesised. The synthesis is realized via interaction of N-(4'-chlorophenylacetyl)-4-aminobenzoyl chloride and a number of amines. The anticonvulsant properties of synthesized amides are studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2000.
- [2] *Авакян О.М.* Фармакологическая регуляция функции адренорецепторов. М., Медицина, 1988.
- [3] *Lyakhov S.A., Suveyzdis Y.I., Litvinova L.A.* // Pharmazie, 2000, v. **55**, №10, p. 733.
- [4] *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1969, с. 231.

КОМПЛЕКСОНЫ МЕТАЛЛОВ (Au^{3+} и Pd^{2+}) С СОЕДИНЕНИЯМИ
ПИРАЗОЛЬНОГО РЯДА

Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 X 2005

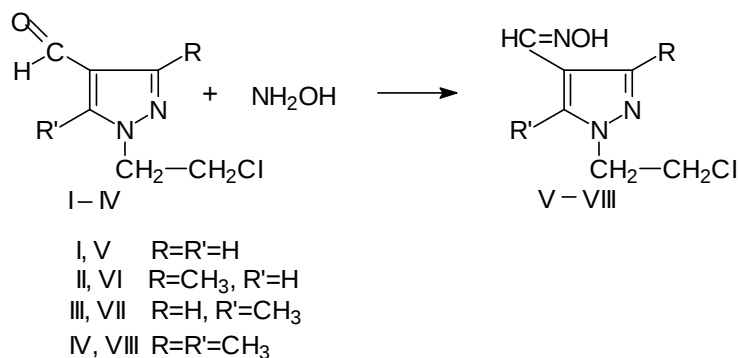
Разработан метод синтеза альдоксимпиразолов. Изучены комплексообразующие свойства полученных соединений с ионами металлов Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Показана возможность селективного разделения Au^{3+} и Pd^{2+} при использовании 0,1-1 М соляной кислоты, соответственно, и отделения их от Cu^{2+} и Ni^{2+} . Методом ИК спектроскопии установлено, что в комплексах металл координирует лиганд через атом N(2).

Табл. 4, библиограф. ссылок 9.

Комплексоны металлов – комплексы с органическими лигандами, представляют собой особый класс координационных соединений, с высокой прочностью и устойчивостью в водных средах. Значительный интерес представляют комплексоны ароматического ряда [1]. Наличием ароматической системы в комплексонах обусловлены относительная жесткость молекул, возможность регулирования основности донорных атомов путем введения в кольцо заместителей с различными мезомерными эффектами, замыкание хелатного цикла, непосредственно примыкающего к сопряженной системе.

Определенный интерес представляют комплексоны пиразольного ряда. В литературе имеются сведения об образовании прочных комплексных соединений тяжелых металлов с некоторыми представителями класса пиразолов и пиразолинов [2-3]. В работах [4,5] авторы показали, что 3(5)-метилпиразол и его N-замещенные производные являются хорошими экстрагентами для ионов Pt^{4+} , Au^{3+} , Pd^{2+} и Ag^{+} . Однако до настоящего времени выделение этих металлов из кислых растворов в виде комплексов не изучено. В данной работе приведены результаты исследований по образованию комплексонов Au^{3+} и Pd^{2+} с альдоксимпиразолами V-VIII и их разделению от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из солянокислых растворов.

Использованные лиганды V-VIII, не описанные в литературе, получали взаимодействием гидроксилamina с 1-(β-хлорэтил)-4-формилпиразолами по схеме:



Исследования показали, что лиганды не образуют комплексов с ионами Cu^{2+} Ni^{2+} , а концентрации ионов Au^{3+} и Pd^{2+} в водной фазе через 30 мин снижаются, т. е. происходит селективное разделение ионов Au^{3+} и Pd^{2+} от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . В табл. 3 приведены данные по комплексообразованию ионов Au^{3+} и Pd^{2+} в зависимости от концентрации соляной кислоты. Как видно из таблицы, при увеличении концентрации HCl ($C_{\text{HCl}}=0,1-1,0\text{M}$) в растворе монотонно уменьшаются концентрации ионов Au^{3+} и Pd^{2+} . При дальнейшем же увеличении концентрации HCl наблюдается обратная картина, из комплексов осаждается металл. Это означает, что в дальнейшем можно освободиться от лигандов с помощью сильноокислых растворов. При переходе $\text{V} < \text{VI} < \text{VII} < \text{VIII}$ ускоряется комплексообразование, т. к. электродонорные заместители (CH_3) увеличивают электронную плотность на атоме N (2).

Полученные комплексы представляют собой окрашенные порошки, устойчивые на воздухе. Данные элементного анализа и некоторые физико-химические свойства комплексов приведены в табл. 4. ИК спектры полученных комплексов показали, что поглощение ненасыщенного заместителя ($\text{CH}=\text{NOH}$) в исходных лигандах в области $1650-1620 \text{ см}^{-1}$ сохраняется (табл. 2) и не претерпевает существенных сдвигов. Это говорит об образовании комплексов, в которых реализуется исключительно N-донорный тип координации. В пользу этого свидетельствует и наблюдаемое во всех комплексах смещение полосы поглощения пиразольного кольца ($1530-1540 \text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область $10-25 \text{ см}^{-1}$. Сопоставляя данные ИК спектров с имеющимися литературными данными [8,9], можно полагать, что в исследованных нами соединениях металл координирует лиганд (L) по атому N(2).

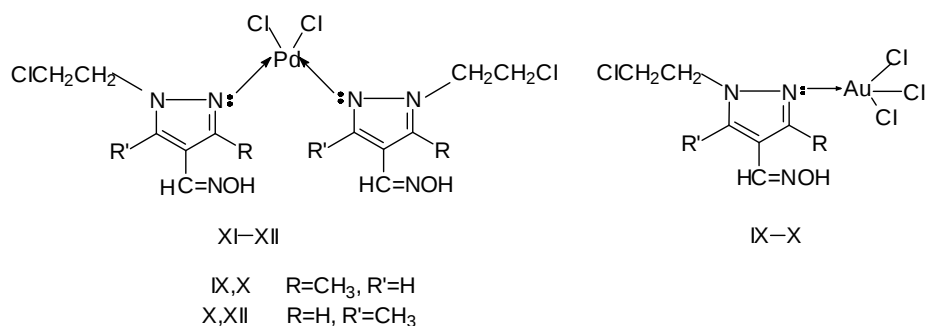
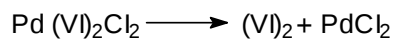


Таблица 1

**Физико-химические характеристики 1-(β-хлорэтил)-4-альдоксипиразолов
V-VIII**

Соединение	Выход, %	Т.пл, °С	Найдено / Вычислено, %				Брутто-формула
			C	H	N	Cl	
V	98,0	126 – 128	41,75 41,50	4,88 4,61	24,38 24,21	20,59 20,46	C ₆ H ₈ ClN ₃ O
VI	95,0	152 – 154	44,66 44,80	5,63 5,33	22,12 22,40	18,78 18,93	C ₇ H ₁₀ ClN ₃ O
VII	92,01	136 – 138	44,56 44,80	5,66 5,33	22,75 22,40	18,65 18,93	C ₇ H ₁₀ ClN ₃ O
VIII	93,0	184 – 185	47,39 47,64	5,76 5,95	20,55 20,85	17,39 17,62	C ₈ H ₁₂ ClN ₃ O

Для оценки термостабильности и возможных схем распада нами проведено термическое исследование полученных комплексов IX, XI в условиях изотермического нагревания (200-210°C). Полученные данные позволили подтвердить, что летучими продуктами термораспада являются исходные лиганды. Распад комплекса XI выше 200°C протекает с потерей 68% массы, что, по расчетным данным, соответствует отщеплению двух молекул лиганда по схеме:



В продуктах термораспада комплекса IX (изотермическое нагревание при 250-300°C, соответственно), кроме исходного лиганда, обнаружен 1-

(хлорэтил)-3-метил-4-цианопиразол (XIII), идентифицированный по данным ИК и ЯМР спектроскопии (табл. 2). Последний мог образоваться по схеме:

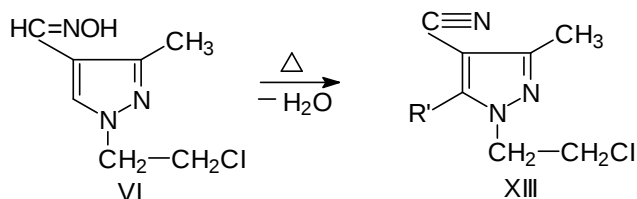


Таблица 2

Спектры ИК и ЯМР ^1H 1-((-хлорэтил)-4-альдоксипиразолов V-VIII

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц
V	3150 (ОН) 1650 (CN) 1540 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	3,92 т (H, $j=6,1$; NCH_2), 4,44 т (2H, $j=6,1$; CH_2Cl), 7,20 с (1H, 3-H) 6 7,73 с (1H, 5-H), 8,24 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 11,03 с (1H, ОН)
VI	3160 (ОН) 1640 (CN) 1530 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	2,28 с (3H, 3- CH_3), 3,90 т (2H, $j=5,91$; $\text{N}-\text{CH}_2$), 4,35 т (2H, $j=5,91$, CH_2Cl), 7,51 с (1H, 5-H), 8,33 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11,03 с (1H, ОН).
VII	3170 (ОН) 1630 (CN) 1520 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	2,42 с (3H, 5- CH_3), 3,91 т (2H, $j=5,91$; $\text{N}-\text{CH}_2$), 4,35 т (2H, $j=5,91$, CH_2Cl), 7,14 с (1H, 3-H), 8,91 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10,58 с (1H, ОН).
VIII	3160 (ОН) 1620 (CN) 1540 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	2,24 с (3H, 3- CH_3), 2,38 с (3H, 5- CH_3), 3,88 т (2H, $j=6,0$, NCH_2), 4,26 т (2H, $j=6,0$; CH_2Cl), 7,91 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 10,31 с (1H, ОН).
XIII	1500 (кольцо) 2230 (CN)	2,35 с (3H, 3- CH_3), 8,44 с (1H, 5-H), 3,90 т (2H, $j=5,91$, NCH_2), 4,35 т (2H, $j=5,91$, CH_2Cl).

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord 75-IR" в тонком слое и в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300" в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

В работе использованы 1-(β -хлорэтил)-4-формилпиразолы I-IV, полученные по (6). Растворы для опытов готовились упариванием исходных растворов соляной и азотной кислот, а затем многократным упариванием с концентрированным HCl. Контроль металла в водной фазе после добавления альдоксипиразолов проводился атомно-абсорбционным методом [7]. Измерения проводились на спектрометре "Спектр-1" (AAC-1, РДР "Карл Уейсе"). Исходная концентрация Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} составляла 50 мг/мл.

Общая методика получения альдоксимпиразолов V-VIII. К 3,5 г (0,05 моля) гидрохлорида гидроксилamina, растворенного в 10 мл воды, приливали раствор этилата натрия, приготовленного из 25 мл этилового спирта и 1,2 г (0,05 моля) металлического натрия. Образовавшийся белый кристаллический осадок (NaCl) отфильтровывали. К фильтрату приливали раствор 0,05 моля соответствующего формилпиразола в 25 мл этилового спирта. Смесь оставляли при комнатной температуре в течение суток. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды с добавлением нескольких капель этилового спирта (табл. 1 и 2).

Таблица 3

Зависимость комплексообразования ионов Au^{3+} и Pd^{2+} от концентрации HCl.

Концентрация ионов 50 мг/мл, количество лиганда (L) 0,3 г,

T=30 мин, t=20-25 °C.

С _{HCl} М	Содержание ионов Au ³⁺ и Pd ²⁺ в воде после добавления лиганда, %							
	Au ³⁺				Pd ²⁺			
	лиганд							
	V	VI	VII	VIII	V	VI	VII	VIII
0,1	86,4	75,4	78,6	65,8	80,0	70,0	75,0	60,0
0,2	75,8	70,2	73,6	58,2	60,0	50,0	58,0	40,0
0,3	60,0	50,1	58,5	30,2	55,0	45,0	49,0	20,0
0,4	55,0	40,5	45,3	25,1	40,0	30,0	38,0	18,0
1,0	35,0 [#]	28,2 [#]	30,5 [#]	20,2 [#]	28,0 [#]	20,0 [#]	22,0 [#]	10,0 [#]
2,0	40,0	38,2	45,1	30,5	30,0	35,0	38,0	30,0
3,0	60,0	55,6	60,2	38,4	50,6	45,0	48,6	35,0

[#] 95% связывается через 1,5 ч.

Таблица 4

Физико-химические свойства, элементный анализ и колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексных соединений

Соединение	Цвет комплекса	Т.пл., °C	Содержание N, %		$V_{\text{см}^{-1}}$ (кольцо)		$V_{\text{см}^{-1}}$ (HC=NOH)	
			Найдено	Вычислено	В лиг.	В компл.	В лиг.	В компл.
Au(VI)Cl_3 , IX	бурый	147–149	15,40	15,21	1530	1550	1640	1640
Au(VII)Cl_3 , X	бурый	190–192	16,10	15,21	1520	1540	1630	1630
Pd(VI)Cl_2 , XI	желтый	160–162	8,95	8,55	1530	1550	1640	1640
Pd(VII)Cl_2 , XII	желтый	215–217	9,10	8,55	1520	1540	1630	1630

**Մ ԵՏԱՂՆԵՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ (Au^{3+} և Pd^{2+}) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆՆԵՐԸ ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ
ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Մշակվել է ալոքսիմպիրազոլների ստացման եղանակ, ուսումնասիրվել է նրանց կոմպլեքսացոյացման ունակությունը Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} և Ni^{2+} մետաղների իոնների հետ: Ցույց է տրված, որ թթվային միջավայրում ալոքսիմպիրազոլները Au^{3+} , Pd^{2+} իոնները սելեկտիվ բաժանում են Cu^{2+} և Ni^{2+} իոններից: ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հաստատվել է, որ կոմպլեքսոններում մետաղի իոնների կոորդինացիան իրականացվում է N(2) ատոմով:

**COMPLEXONS OF METAL IONS (Au^{3+} and Pd^{2+}) WITH COMPOUNDS
OF PYRAZOLE ROW**

G. V. HASRATYAN

The method of preparation of aldoxim pyrazoles has been elaborated, the complex generation ability of obtained compounds with Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} metal ions has been studied. It has been shown that Au^{3+} and Pd^{2+} ions may be separated from Cu^{2+} and Ni^{2+} ions by use of solution of hydrochloric acid. It has been established by spectroscopic method that in the complexons the coordination takes place between metal and N(2) atom of ligand.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дятлов Н.Н., Темкина В.Я. // Координационная химия, 1975, №5, с.66.
- [2] Джейкобс Т. Комплексообразование пиразолов / Сб. гетероцикл. соед., М., Мир, 1961, №5, с.42.
- [3] Дзюшко В.М., Авлыга В.И., Иванов О.В. Комплексообразующие свойства соединений пиразольного ряда. / Сб. трудов ин-та реактивов, 1970, т. 32, с. 34.
- [4] Reedijk J., Widhorst J.G., Van Ham N.H.M., Grosneveld W.R. // Rec. trav.chim, 1971, v. 90, p. 234.
- [5] Пронин В.А., Усольцев М.В., Шастина Э.Н., Волков А.Н., Серая В.И. // Журнал неорганической химии, 1974, т. 29, №3, с. 800.
- [6] Атнарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм.хим.ж. 1988, т. 41, №8, с. 496.
- [7] Аполицкий В.И., Галинова А.П., Кудрявина А.К., Латышева Ю.П., Пронин В.А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1972, т. 17, с. 759.
- [8] Атнарян О.С., Асратян Г.В., Гавалян В.Б., Киноян Ф.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г. // Координационная химия, 1989, т. 15, №5, с. 707.
- [9] Садименко А.П., Гарновский А.Д., Шейнкер В.И., Осипова В.А. // ХГС, 1983, №10, с. 1299.

СИНТЕЗ 1-КАРБОКСИЭТИЛ-3-МЕТИЛ- И 1-КАРБОКСИЭТИЛ- 5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, А. О. БАЛТАЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

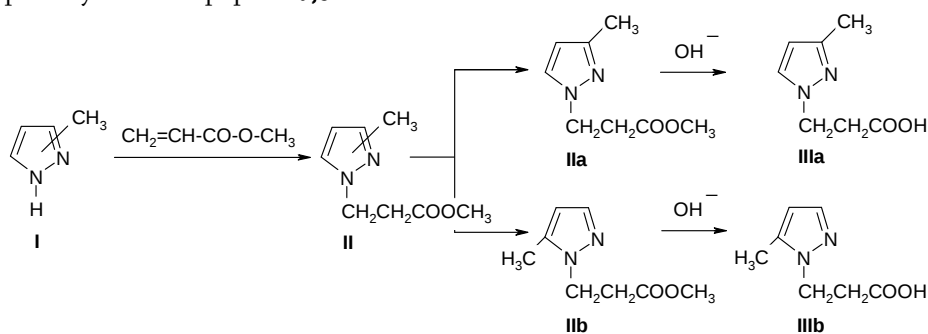
Поступило 26 IV 2005

С целью синтеза отдельных изомеров 1-карбоксиэтил-3(5)-метилпиразолов нами предложена схема превращений, включающая присоединение метилакрилата к пиразольному кольцу и разделение на отдельные изомеры смеси промежуточных эфиров методом ректификации. Щелочным гидролизом отдельных изомеров получают соответствующие кислоты.

Библ. ссылок 6.

Благодаря таутомерному равновесию между 3-метил- и 5-метилпиразолами все реакции, протекающие по азоту, неизбежно приводят к образованию смеси 1,3- и 1,5-изомерных пиразолов [1]. Если последние представляют собой жидкости, их удается разделить [2-5], кристаллические же изомеры практически разделить невозможно, как и в случае 1-карбоксиэтил-3(5)-метилпиразолов [6].

С целью синтеза отдельных изомеров 1-карбоксиэтил-3-метил- (**IIIa**) и 1-карбоксиэтил- 5-метилпиразолов (**IIIb**) нами предложена следующая схема превращений, включающая разделение на отдельные изомеры смеси промежуточных эфиров **IIa,b**:



Установлено, что 3(5)-метилпиразол **I** вступает в реакцию с метилакрилатом при температуре 90-100°C. Продукт присоединения был получен с выходом 90%. Гидролиз полученных метиловых эфиров **Па,б** проводили водным раствором NaOH при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "UR-20" в тонком слое и в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300" в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, внутренний стандарт - ГМДС. Анализ методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка длиной 1 м, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbox-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C.

Метиловый эфир 3(5)-метилпиразол-1-ил-пропионовой кислоты (II). Смесь 8,2 г (0,1 моля) 3(5)-метилпиразола **I** и 8,6 г (0,11 моля) метилового эфира акриловой кислоты перемешивали 4 ч при 90°C, затем 2 ч при 100°C. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток разогнали в вакууме. Выход 16,2 г (96%) (соотношение изомеров 3:1), т.кип. 85-90°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1.4810, d_4^{20} 1,0739. Найдено, %: C 57,03; H 7,07; N 16,58. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 57,14; H 7,14; N 16,67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1520 (кольцо), 1730 (COOH).

Для разделения смеси изомеров была использована ректификационная колонка длиной 30 см и диаметром 4 см, заполненная металлической насадкой. Температура верха колонны 110-120°C, температура куба 180°C, давление 3 мм рт.ст., $R=10$ (флегмовое число). В куб загрузили 150 г смеси изомеров (соотношение изомеров 3:1). После разделения изомеров было получено: 50 г **метилового эфира 3-метилпиразол-1-ил-пропионовой кислоты (Па)** (чистота по ГЖХ 98,7%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц) δ , м.д., J (Гц): 2,19 с (3H, 3- CH_3), 2,85 т (2H, $J=6,4$, CH_2), 3,65 с (3H, O- CH_3), 4,25 т (2H, $J=6,4$, CH_2), 5,90 д (1H, $J=2,3$, 4-H), 7,35 д (1H, $J=2,3$, 5-H) и 30 г **метилового эфира 5-метилпиразол-1-ил-пропионовой кислоты (Пб)** (чистота по ГЖХ 98,5%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц) δ , м.д., J (Гц): 2,30 с (3H, 5- CH_3), 2,85 т (2H, $J=6,4$, CH_2), 3,65 с (3H, O- CH_3), 4,25 т (2H, $J=6,4$, CH_2), 5,90 д (1H, $J=2,3$, 4-H), 7,20 д (1H, $J=2,3$, 3-H).

3-Метилпиразол-1-ил-пропионовая кислота (IIIa). К 16,8 г (0,1 моля) соединения **Па** в течение 0,5 ч при охлаждении постепенно прибавляли раствор 0,2 моля NaOH в 50 мл воды так, чтобы температура смеси не превышала 20-30°C. Реакционную смесь продолжали перемешивать при комнатной температуре в течение 5 ч, затем экстрагировали эфиром. Образовавшийся раствор натриевой соли 3-метилпиразол-1-ил-пропионовой кислоты нейтрализовали 0,2 моля соляной кислоты в условиях охлаждения. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровали в вакууме и перекристаллизовали из воды.

Выход 11,9 г (77%), т.пл. 101°C. Найдено, %: С 54,49; Н 6,42; N 18,09. $C_7H_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: С 54,55; Н 6,49; N 18,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510 (кольцо), 1700 (COOH). ЯМР 1H спектр (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м.д., J (Гц): 2,20 с (3Н, 3-CH₃), 2,75 т (2Н, $J=6,9$, CH₂), 4,25 т (2Н, $J=6,9$, CH₂), 5,95 д (1Н, $J=2,3$, 4-Н), 7,35 д (1Н, $J=2,3$, 5-Н), 12,00 с (1Н, OH).

5-Метилпиразол-1-ил-пропионовая кислота (IIIb). Аналогично получена 5-метилпиразол-1-ил-пропионовая кислота, выход 70%, т.пл. 75°C (CCl₄). Найдено, %: С 54,47; Н 6,46; N 18,11, $C_7H_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: С 54,55; Н 6,49; N 18,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510 (кольцо), 1700 (COOH). ЯМР 1H спектр (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м.д., J (Гц): 2,30 с (3Н, 5-CH₃), 2,75 т (2Н, $J=6,9$, CH₂), 4,20 т (2Н, $J=6,9$, CH₂), 5,95 д (1Н, $J=2,3$, 4-Н), 7,20 д (1Н, $J=2,3$, 3-Н), 12,05 с (1Н, OH).

1-ԿԱՐԲՈՔՍԻԷԹԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 1-ԿԱՐԲՈՔՍԻԷԹԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ- ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐԸ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ա. Հ. ԲԱԼԹԱՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

1-Կարբօքսիէթիլ-3(5)-մէթիլպիրազոլի առանձին իզոմերների սինթէզի նպատակով առաջարկվել է մի շղթա, որն ընդգրկում է պիրազոլային օղակին մէթիլակրիլատի միացում և ստացված եթերների բաժանում ռեկտիֆիկացիոն եղանակով: Ստացված առանձին իզոմերների հիմնային հիդրոլիզի արդյունքում կարելի է ստանալ համապատասխան թթուներ:

SYNTHESIS OF 1-CARBOXYETHYL-3-METHYL- AND 1-CARBOXYETHYL-5-METHYLPYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, A. H. BALTAYAN and S. G. MATSOYAN

For synthesis of 1-carboxyethyl-3(5)-methylpyrazoles isomers it was established a method of gradual unification of pyrazol ring and methylacrylat, and division of etheric isomers by rectification. By hydrolysis of given isomers it is possible to get corresponding acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №3, с.153
- [2] Дарбинян Э.Г., Митарджян Ю.Б., Саакян А.А., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 332
- [3] Elquero J., Jacquier R., Tarrago G. // Bull. Soc. chim. France, 1966, 293
- [4] Карамзина Л.В., Починок В.Я., Гураш Г.В., Анищенко Г.Н., Муций Р.Я., Серая В.И. // Укр. хим. ж., 1976, 42, с. 850
- [5] Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1986, т. 37, №8, с. 511
- [6] Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С., Оганесян К.Г., Митарджян Ю.Б., Саакян А.А., Мацоян С.Г. // А.с. 688499 (1979), СССР // Б.И. 1979, №36.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРАЗИДА ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
С РЯДОМ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ**

Л. В. КАРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 V 2005

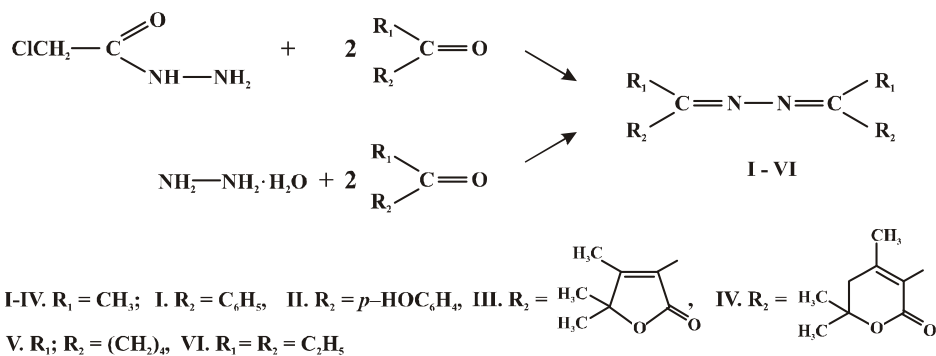
Осуществлено взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с альдегидами и кетонами. Показано, что в случае ароматических и гетероциклических кетонов образуются соответствующие кетазины, а в случае метилкетонов алифатического ряда – продукты циклизации кетазинов – пиразолины. Взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с ароматическими альдегидами приводит к соответствующим альдазинам.

Табл. 4, библиограф. ссылок 14.

В продолжение исследований по изучению влияния заместителей на образование линейной и кольчатой форм алкилиденгидразидов [1-4] нами изучено взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты [5] с рядом альдегидов и кетонов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов – диметил-, метилэтил-, метилпропил-, диэтилкетонами, циклопентанолом, ацетофеноном, *л*-гидроксиацетофеноном, 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидом [6], 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пироном [7], а также *о*-гидрокси- и *л*-нитробензальдегидами.

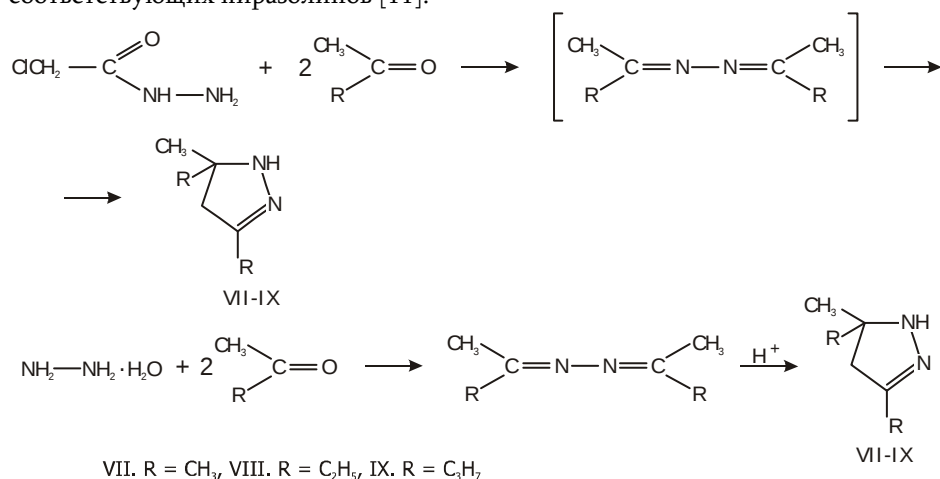
Установлено, что взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с карбонильными соединениями не только не приводит к ожидаемым алкилиденгидразидам, которые далее могли бы циклизироваться с образованием производных пиразолидона, как это было замечено ранее [1-4], а протекает по совершенно иному пути.

Так, в случае ароматических и гетероциклических кетонов образуются соответствующие кетазины с выходами 62-84% согласно схеме:

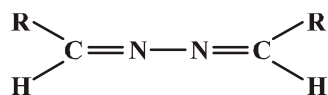


Аналогично реагируют цикlopentanон и диэтилкетон. В случае же метилкетонов алифатического ряда промежуточно образующиеся кетазины циклизируются в пиразолины.

Строение синтезированных кетазинoв **I-VI** и пиразолинов **VII-IX** установлено ИК, ЯМР(^1H и ^{13}C) и масс-спектральными данными (табл. 2-4), а также встречным синтезом – взаимодействием использованных карбонильных соединений с гидразингидратом [8-13]. Как и ожидалось, при взаимодействии диметил-, метилэтил- и метилпропилкетонoв с гидразингидратом были выделены соответствующие кетазины [8,12,14], которые в присутствии каталитических количеств maleиновой кислоты циклизовались с образованием соответствующих пиразолинов [11].



Далее было изучено взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с рядом алифатических и ароматических альдегидов. Как и в случае кетонoв, с ароматическими альдегидами (*o*-гидроксид- и *l*-нитробензальдегидами) были получены соответствующие альдазины.

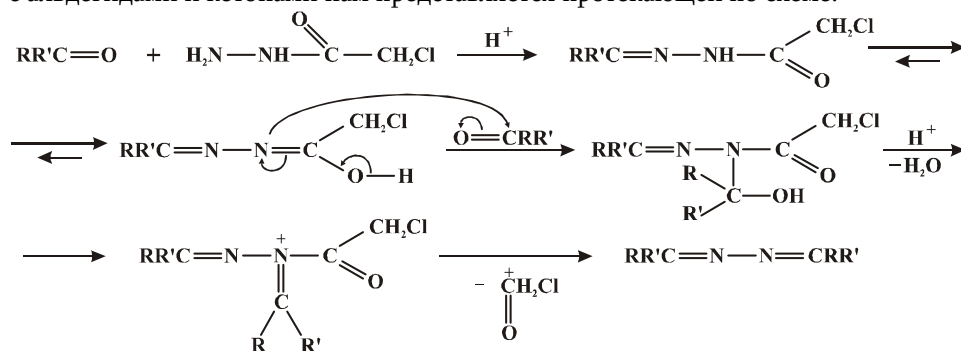


X, XI

X. R = *o*-HOC₆H₄, XI. R = *p*-NO₂C₆H₄

В случае алифатических альдегидов (уксусный, пропионовый, масляный) в результате реакции образуется смесь, которую нам не удалось идентифицировать.

Образование азинов при взаимодействии гидразида хлоруксусной кислоты с альдегидами и кетонами нам представляется протекающей по схеме:



Образующийся на первой стадии взаимодействия алкилиденгидразид – амидная форма – переходит в имидную, которая вследствие существенного повышения электронодонорности азометинового азота вступает во взаимодействие с карбонильным углеродом кетонов. Образующаяся система, далее подвергаясь дегидратации и отщеплению хлорметилкарбонильного катиона, претерпевает превращение в азины.

Косвенным доказательством отщепления в ходе реакции хлорметилкарбонильного катиона, который в реакционной среде может превратиться в хлоруксусную кислоту, является увеличение кислотности реакционной среды от pH 7 до pH 3 и далее до pH 2 в конце реакции.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре “Specord 751R” в вазелиновом масле, ЯМР спектры – на “Mercury-300 Varian” (с рабочей частотой 300 МГц) с применением в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС). Масс-спектр электронного удара (прямой ввод был получен на приборе “MX-1321A” при энергиях ионизации 50-70 эВ). Чистота синтезированных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках

“Silufol UV-254” в системе элюентов ацетон-бензол (1:2), проявление – парами йода и в УФ свете.

Гидразид хлоруксусной кислоты синтезирован взаимодействием этилового эфира хлоруксусной кислоты с гидразингидратом [5]. *Кетазины и альдазины* синтезированы взаимодействием соответствующих кетонов и альдегидов с гидразингидратом [8-10]. *3,5,5-Триалкилпиразолины* получены изомеризацией соответствующих диалкилкетазин в присутствии малеиновой кислоты [5,11].

Идентичность соединений **I-XI** с соединениями, синтезированными по известным методикам, доказана определением температур плавления их смешанных проб.

Взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с кетонами.

а) *С ацетофеноном и п-гидрок시아цетофеноном.* К раствору 0,27 г (0,0025 моля) гидразида хлоруксусной кислоты в 10 мл абс. этанола добавляют 0,005 моля кетона и 1-2 капли конц. серной кислоты. Реакционную смесь кипятят 4 ч. Выпавшие кристаллы (соединения **I; II**) отфильтровывают, промывают спиртом и сушат на воздухе (табл. 1-4).

б) *С 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидом и 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пироном.* К раствору 0,27 г (0,0025 моля) гидразида хлоруксусной кислоты в 10 мл абс. этанола добавляют 0,005 моля карбонильного соединения. Реакционную смесь кипятят 8 ч. Выпавшие кристаллы (соединения **III; IV**) отфильтровывают, промывают спиртом и сушат на воздухе (табл. 1-4).

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений I-XI

Соединение	Брутто-формула	Т.пл. / Т.кип., °С	R _f	Выход, %
I	C ₁₆ H ₁₆ N ₂	119	0,55	84
II	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	215	0,54	79
III	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	175	0,49	74
IV	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₄	192	0,47	66
V	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	130/20 мм	0,57	81
VI	C ₁₆ H ₂₀ N ₂	90/10 мм	0,57	79
VII	C ₆ H ₁₂ N ₂	60/10 мм	0,59	68
VIII	C ₈ H ₁₆ N ₂	80/10 мм	0,58	62
IX	C ₁₀ H ₂₀ N ₂	100/10 мм	0,57	61
X	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	219	0,54	75
XI	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₄	281	0,52	67

в) *С циклопентаном и диэтилкетон.* К раствору 1,35 г (0,0125 моля) гидразида хлоруксусной кислоты в 10 мл абс. этанола добавляют 0,025 моля кетона и 1-2 капли конц. серной кислоты. Реакционную смесь кипятят 4 ч. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (соединения **V; VI**) (табл. 1-3).

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений I-XI

Соединение	ИК спектры, ν , см^{-1}	ЯМР ^1H спектры, δ , м.д., DMSO-d_6
I	1500-1600(C=Саром.) 1630(C=Nсопр.)	2,35с(3H, CH_3); 7,4-7,9м(5H, аром.)
II	1520-1580(C=Саром.) 1630(C=Nсопр.)	2,30с(3H, CH_3); 6,7-7,5м(4H, аром.); 9,35с(1H, OH)
III	1620(C=Ссопр.) 1690(C=Nсопр.) 1730(C=Олакт.)	1,50 с(6H, 2CH_3); 2,18с(3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2,26с(3H; $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$)
IV	1620(C=Ссопр.) 1690(C=Nсопр.) 1730(C=Олакт.)	1,40с(6H, 2CH_3); 1,98с(3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2,3с(3H; $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 2,50с(2H, CH_2)
V	1650(C=Nсопр.)	1,7м(4H, $-(\text{CH}_2)_2$); 2,25т и 2,35т(4H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{N}$)
VI	1640(C=Nсопр.)	0,98т и 1,15т (6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$); 2,25к(4H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{N}$)
VII	1640(C=N) 3170(NH)	1,45с(6H, 2CH_3); 2,20с(3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 2,9с(2H, CH_2), 10,95с(1H; NH)
VIII	1640(C=N) 3170(NH)	0,95т(3H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$); 1,20т(3H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{N})$); 1,38с(3H, CH_3); 1,8-1,95м(2H, CH_3CH_2); 2,45к(2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$); 2,75д и 2,86д(2H, CH_2); 9,6с(1H, NH)
IX	1640(C=N) 3420(NH)	0,97(3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$); 1,0т(3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{N}$); 1,29-1,47м(2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,41с(3H, CH_3), 1,67скс(2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$); 1,74-1,88м(2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,46т(2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$); 2,80д и 2,91д (2H, CH_2); 10,95с(1H, NH)
X	1500-1600(C=Саром.) 1630(C=Nсопр.) 3600(OH)	6,9-7,5м(4H, аром.); 8,9с(1H, $\text{HC}=\text{N}$), 11,1(1H, OH)
XI	1520(NO_2) 1560-1600(C=Саром.) 1660(C=Nсопр.)	6,9-7,5м(4H, аром.); 8,9с(1H, $\text{HC}=\text{N}$)

г) С диметил-, метилэтил- и метилпропилкетонами. К раствору 1,35 г (0,0125 моля) гидразида хлоруксусной кислоты в 10 мл абс. этанола добавляют 0,025 моля кетона и 1-2 капли конц. серной кислоты. Реакционную смесь кипятят 4 ч. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (соединения VII-IX) (табл. 1-4).

Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C соединений I; III; VII; X (в ДМСО- d_6 /CCL $_4$ =1/3) химические сдвиги, δ , м.д.

Соединение	CH ₃	CH ₂	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	C=C аром.	C=C лакт.	C=N	C=O
I	14,27			125,95 127,54 128,82 137,72		156,76	
III	12,49 15,91 24,11		84,56		123,03	153,90	169,89
VII	16,17 24,22	51,05	63,20			176,38	
X				116,25 117,39 118,79 131,27 132,38 158,98		163,37	

Таблица 4

Масс-спектры* соединений I; III; VII; IX; X

Соединение	m/z(Иотн, %)
I	236(59), 235(20), 222(15), 221(100), 195(12), 194(19), 180(27), 161(12), 160(21), 144(11), 134(23), 133(24), 120(13), 119(31), 118(16), 103(13), 93(14), 92(21), 79(25), 78(84), 77(14), 53(12), 52(18), 40(14), 17(11)
III	332(48), 317(14), 168(57), 166(15), 150(11), 148(13), 114(47), 108(11), 99(13), 96(17), 84(12), 83(11), 81(12), 73(49), 72(43), 69(16), 67(13), 55(13), 43(100), 42(13), 41(28), 39(16), 28(33)
VII	112(28), 97(97), 56(30), 42(12), 41(11), 38(11), 36(30), 28(25), 18(100), 17(20)
IX	168(12), 153(13), 125(100), 83(25), 44(14), 41(13),
X	240(100), 239(34), 224(26), 223(46), 213(17), 211(15), 196(11), 165(12), 149(21), 148(17), 130(15), 123(22), 122(56), 121(35), 120(12), 106(18), 103(33), 95(21), 94(23), 93(24), 92(19), 79(22), 78(33), 66(28), 65(24), 64(25), 54(14), 53(22), 52(32), 51(11), 42(13), 39(15), 18(21)

*Представлены фрагменты с интенсивностью больше 10%.

Взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с *o*-гидрокси- и *p*-нитробензальдегидами. К раствору 0,27 г (0,0025 моля) гидразида хлоруксусной

кислоты в 10 мл абс. этанола добавляют 0,005 моля альдегида и 1-2 капли конц. серной кислоты. Реакционную смесь кипятят 2 ч. Выпавшие кристаллы (соединения **X; XI**) отфильтровывают, промывают спиртом и сушат на воздухе (табл. 1-4).

**ՔԼՈՐՔԱՅԱՆԱԹՔՎԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԼԴԵԶԻՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Լ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Իրականացվել է քլորքացախաթթվի հիդրազիդի փոխազդեցությունը կետոնների և ալդեհիդների հետ: Ցույց է տրվել, որ արոմատիկ և հետերոցիկլիկ կետոնների դեպքում վերը նշված փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են համապատասխան կետազիններ, իսկ ալիֆատիկ մեթիլկետոնների դեպքում կետազինների ցիկլացման արգասիքներ՝ պիրազոլիններ: Քլորքացախաթթվի հիդրազիդի փոխազդեցությունը արոմատիկ ալդեհիդների հետ բերում է համապատասխան ալդազինների առաջացման:

**THE INTERACTION OF CHLOROACETIC ACID HIDRAZIDE WITH
A NUMBER OF ALDEHYDES AND KETONES**

L. V. KARAPETYAN

With a view to continue study the structure of alkylidenehydrazides, it has been carried out the interaction of chloroacetic acid hydrazide with aliphatic (dimethyl-, methylethyl-, methylpropyl-, diethylketones, cyclopentanone), aromatic (acetophenone, *p*-hydroxyacetophenone) and heterocyclic (2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide, 3-acetyl-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrone) ketones and aromatic aldehydes (*o*-hydroxybenzaldehyde, *p*-nitrobenzaldehyde). It has been showed that in case of aromatic and heterocyclic ketones above-mentioned interaction result in corresponding ketazines with high yields(62-84%), and in case of aliphatic methylketones – pyrazolines (61-68%), resulting from intermediate ketazines cyclization. The interaction of chloroacetic acid hydrazide with aromatic aldehydes result in corresponding aldazines(67, 75%).

It has been elaborated optimal conditions of reactions – proceeds by boiling the mixture of ketone(aldehyde) and chloroacetic acid hydrazide 2:1 molar correlation in absolute ethanol environment in the presence of catalitic quantity of sulphuric acid for 4 hours(2 hours) and in case of 2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide, 3-acetyl-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrone – 8 hours without sulphuric acid.

The structure of obtained ketazines I-VI, pyrazolines VII-IX and aldazines X, XI has been established by the methods IR, NMR (^1H , ^{13}C) and mass spectroscopy. Other than spectral data the struture of above-mentioned compounds has been established by the contrary synthesis – the interaction of used ketones(aldehydes) with hydrazinehydrate by well-known method, too. In case of aromatic, heterocyclic ketones, cyclopentanone and diethylketone has been obtained corresponding ketazines I-VI (compounds II, III, IV has been synthesized by us for the first time). In case of methyl

ketones has been obtained corresponding ketazines, which in the presence of catalytic quantity of maleic acid cyclization to pyrazolines.

The formation of the azines by the interaction of chloroacetic acid hydrazide with ketones and aldehydes has been shown by presented scheme.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аветисян А.А., Каграманян А.А., Маркарян Ш.А., Меликян Г.С.* // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №6, с. 385.
- [2] *Овчаренко В.В., Терентьев П.Б., Аветисян А.А., Каграманян А.А.* // ХГС, 1995, №11, с.1525.
- [3] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В., Согомонян С.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №4, с.78.
- [4] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2003, № 2, с.76.
- [5] Пат. 101,955; (1961), Czech // С.А. 1964, v.60, P 1606a.
- [6] *Аветисян А.А., Мангасарян Ц.А., Меликян Г.С., Дангян М.Т., Мацоян С.Т.* // ЖОрХ, 1971, т.7, вып.5, с. 962.
- [7] *Аветисян А.А., Каспарян Б.К., Дангян М.Т., Джанджапанян А.Н.* // Арм.хим. ж., 1982, т.35, №5, с.326.
- [8] *Curtius Th., Thun A.* // J.pr., 1891, [2], v. 44, s. 164.
- [9] *Perkin W.H., Plant S.* // Soc., 1925, v.127, p.1140.
- [10] *Mailhe M.A.* // C.r., 1920, v.170, p.1265.
- [11] *Curtius Th., Forsterling H.A.* // Ber., 1894, v. 27, s.779.
- [12] *Curtius Th., Zinkeisen A.* // J.pr., 1898, [2], v. 58, s. 318, 322.
- [13] *Cajar H.* // Ber., 1898, v. 31, s.2807.
- [14] *Mailhe M.A.* // C.r., 1921, v. 172, p.693.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.233 + 547.263

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИЦИНАЛЬНЫХ АМИНОСПИРТОВ

А. С. ГАЛСТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VII 2004

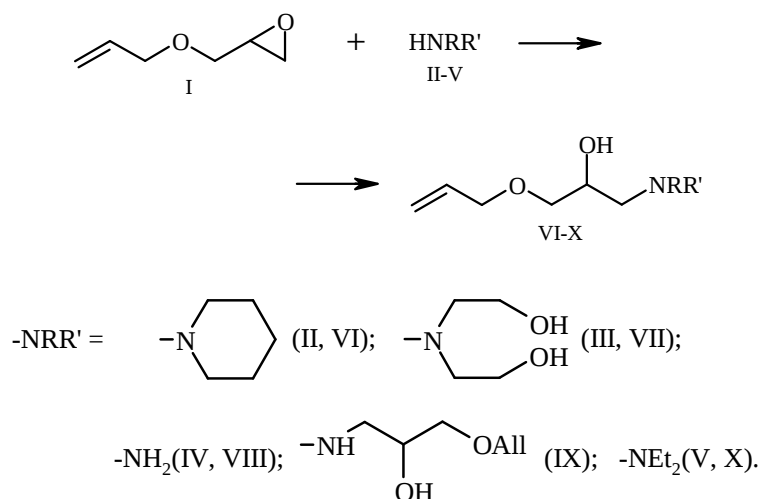
Взаимодействием аллилглицидилового эфира с пиперидином, диэтаноломином, аммиаком и диэтиламином осуществлен синтез 1-N-пиперидино-3-аллилоксипропан-2-ола, 1-N-диэтанолоамино-3-аллилоксипропан-2-ола, 1-амино-3-аллилоксипропан-2-ола, N,N-ди-(2-гидроксипропан-3-аллилоксипропил-1)амина и 1-N-диэтиламино-3-аллилоксипропан-2-ола.

Табл. 2, библиограф. ссылки 19.

Реакция эпоксидных соединений с аминами важна как один из наиболее удобных методов синтеза вицинальных аминспиртов, используемых в качестве строительных блоков при конструировании молекул природных и биологически активных органических соединений [1-15]. В число действующих лекарств включены различные вицинальные аминспирты и их производные по гидроксильной группе и атому азота, проявляющие разнообразную активность [16-18]. Следовательно, синтез новых производных вицинальных аминспиртов актуален, что обусловлено перспективностью поиска в этом ряду новых биологически активных веществ.

В настоящей работе изучено взаимодействие аллилглицидилового эфира с некоторыми N-нуклеофилами – пиперидином, диэтаноломином, аммиаком и диэтиламином. Исследовано влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения исходных компонентов и катализатора на ход реакции, и выявлены оптимальные условия ее проведения.

Установлено, что под действием аминов II-V раскрытие оксидного кольца происходит по правилу Красуского, т.е. гидроксильная группа образуется у наименее гидрогенизированного атома углерода [19], приводя к 1-N-пиперидино-3-аллилоксипропан-2-олу (VI), 1-N-диэтанолоамино-3-аллилоксипропан-2-олу (VII), 1-амино-3-аллилоксипропан-2-олу (VIII), N,N-ди-(2-гидроксипропан-3-аллилоксипропил-1)амину (IX) и 1-N-диэтиламино-3-аллилоксипропан-2-олу (X) по схеме:



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре “Mercury-300” (фирмы Varian) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО- d_6 ; temp = 30°C. ИК спектры сняты на спектрофотометре “Specord 75IR”. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, проявляли парами йода.

1-N-Пиперидино-3-аллилоксипропан-2-ол (VI) (и 1-N-диэтаноламино-3-аллилоксипропан-2-ол (VII)). Смесь 8 г (0,07 моля) аллилглицидилового эфира I, 0,21 моля пиперидина (или диэтанолamina) и 2 мл этанола перемешивают при комнатной температуре 48 ч. После удаления избытка амина и этанола остаток перегоняют в вакууме (табл. 1, 2).

1-Амино-3-аллилоксипропан-2-ол (VIII) и N,N-ди-(2-гидрокси-3-аллил-оксипропил-1)амин(IX). К 137,6 мл (1,5 моля) 20% раствора аммиака при 0°C по каплям прибавляют 8,55 г (0,075 моля) эфира I. Реакционную смесь перемешивают при 0°C 5 ч, затем оставляют при комнатной температуре 48 ч. После удаления аммиака и воды остаток перегоняют в вакууме (табл. 1, 2).

1-N-Диэтиламино-3-аллилоксипропан-2-ол (X). К 16,76 г (0,147 моля) эфира I добавляют 32,12 г (0,44 моля) диэтиламина и 2 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 72 ч, затем нагревают при 55°C 30 мин. После удаления избытка диэтиламина и этанола остаток перегоняют в вакууме (табл. 1, 2).

ՎԻՑԻՆԱԼ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Փոխազդեցության մեջ դնելով ալիլգլիցիդային եթերը պիպերիդինի, դիէթանոլամինի, ամոնիակի և դիէթիլամինի հետ սինթեզվել են՝ 1-N-պիպերիդին-3-ալիլօքսիպրոպանոլ-2, 1-N-դիէթանոլամին-3-ալիլօքսիպրոպանոլ-2, 1-ամին-3-ալիլօքսիպրոպանոլ-2, N,N-դի-(2-հիդրօքսի-3-ալիլօքսիպրոպիլ-1)ամին և 1-N-դիէթիլամին-3-ալիլօքսիպրոպանոլ-2:

THE SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF VICINAL AMINOALCOHOLS

A. S. GALSTYAN

Synthesis of 1-N-piperidino-3-alliloxipropanol-2, 1-N-diethanolamino-3-alliloxipropanol-2, 1-amino-3-alliloxipropanol-2, N, N-di-(2-hydroxi-3-alliloxipropyl-1)amin and 1-N-diethylamin-3-alliloxipropanol-2, is carried out of by interaction allilglycidylether with piperidin, diethanolamin, ammonia and diethylamin.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bergmeier S.C.* // Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 2561.
- [2] *Karpf M., Trussardi R.J.* // J. Org. Chem., 2001, v. 66, p.2044.
- [3] *Inaba T., Yamada Y., Abe H., Sagawa S., Cho H.* // J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 1623.
- [4] *Cristau H.-J., Pirat J.-L., Drag M., Kafarski P.* // Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, p. 9781.
- [5] *Bennet f., Patel N.M., Girjavallabhan V.M., Ganguly A.K.* //Synlett, 1993, v. 9, p. 703.
- [6] *Tucker T.J., Lumma W.c., Payne L.S., Wai J.M., de Solms S.J., Giuliani F.A., Darke P.L., Heimbach J.C., Zugay J.A., Schleif W.A., Quinfero J.C.* // J. Med. Chem., 1992, v. 35, p. 2525.
- [7] *Sun H.-B., Hua W.-Y., Chen L., Peng S.-X., Wang T.L., Lin G.-Q.* // J. Chin. Univ., 1997, v. 18, p.730. РЖХим. 1998 1Ж 176.
- [8] *Bell D., Davies M.R., Finney F.J.L., Geen G.R., Kincey P.M., Mann I.S.* // Tetrahedron Lett., 1996, v. 37, p. 3895.
- [9] *Gnewuch C.T., Sosnovsky G.* // Chem. Rev., 1997, v. 97, p. 829.
- [10] *Hudlicky T., Abbod K.F., Entwisle D.A., Fan R., Maurya R., Thorpe A.J., Bolonick J., Myers B.* // Synthesis, 1996, №7, p. 897.
- [11] Заявка 19724186(1998), Германия // РЖХим., 2002, 19О 116П.
- [12] *Sabitha G., Babu R.S., Rajkumar M., Yadav J.S.* // Org. Lett., 2002, №4, p. 343.
- [13] *Дрюк В.Г., Карцев В.Г., Войцеховская М.А.* Оксираны – синтез и биологическая активность. М., Богородский печатник, 1997, с. 275.
- [14] *Maier M.E., Vobe F., Niestroj A.J.* // Eur. J. Org. Chem., 1999, p. 1.
- [15] *Карцев В.Г., Дрюк В.Г., Глушко Л.П.* Биологическая активность оксиранов (препринт). Черноголовка, 1992, с. 42.
- [16] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т. 1,2.
- [17] *Швайка Ол.* Основи синтезу лікарських речовин. Донецьк, Східний видавничий дім, 2002, с. 300.
- [18] *Лукевиц Э.Я., Либерт Л.И., Воронков М.Г.* // Успехи химии, 1970, т. 29, с. 2005.
- [19] *Красуский К.А.* // ЖОХ, 1936, т. 6, с. 460.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №4, 2005** Химический журнал Армении

УДК 547.853.822.7

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С
ФАРМАКОФОРНЫМИ ГРУППАМИ ВО ВТОРОМ ПОЛОЖЕНИИ**

Д. А. ТАДЕВОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

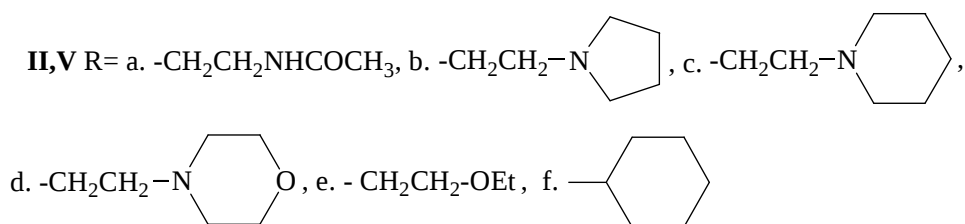
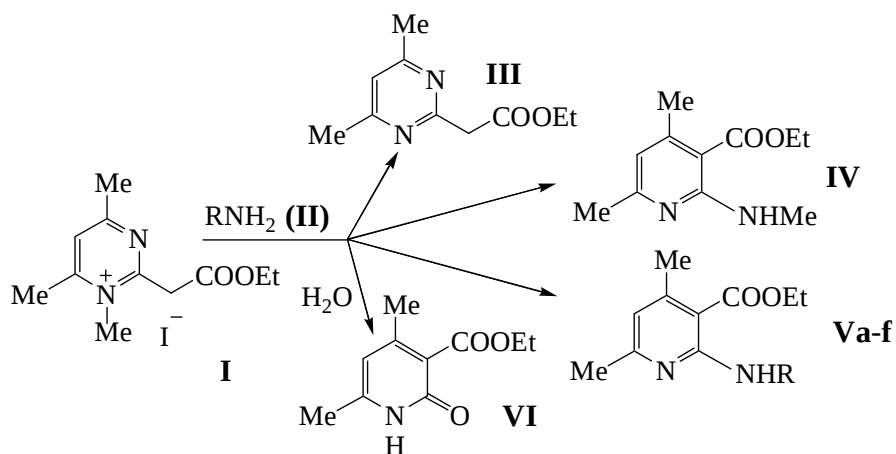
Поступило 15 VIII 2005

На модели йодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния изучена перегруппировка Коста-Сагитуллина под действием различных производных этиламина. Синтезированы новые производные 2-замещенной никотиновой кислоты. Показано, что при проведении реакций в избытке амина и без растворителя продукты "перегруппировки с переаминированием" выделяются с большими выходами. При взаимодействии исследуемой соли с триэтиламиноом с почти количественным выходом получен продукт нормальной перегруппировки Коста-Сагитуллина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Ранее сообщалось о возможности двух альтернативных направлений рециклизации йодидов 1,2-диалкилпиримидиния в процессе перегруппировки Коста-Сагитуллина. Эти превращения могут приводить к продукту нормальной перегруппировки, а именно, производным 2-метиламинопиридина [1,2] и продуктам "перегруппировки с переаминированием", включающим в положение 2 образующегося производного пиридина фрагмент аминного реагента [3,4].

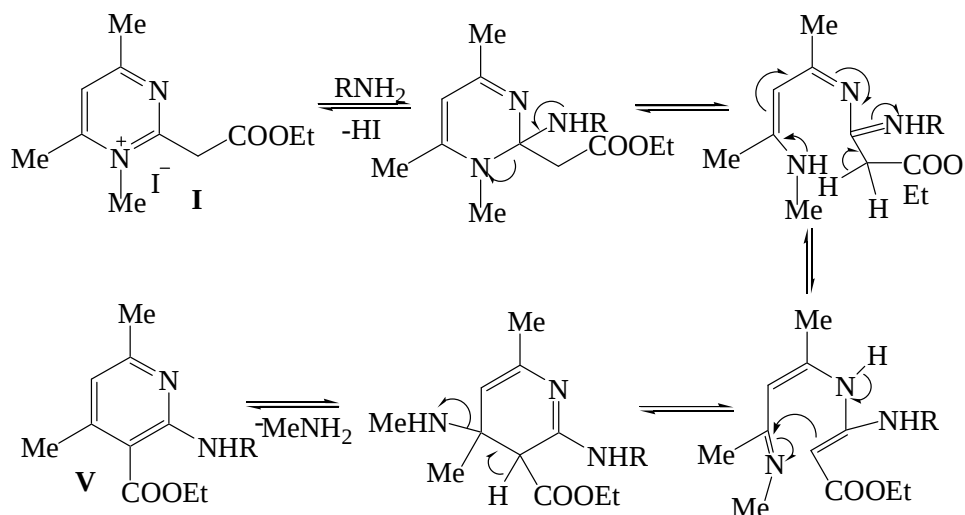
Поскольку известно, что некоторые производные 2-аминоникотиновой кислоты обладают противопеллагрической активностью [5], а также являются регуляторами роста растений [6], представлялось целесообразным изучить возможность синтеза новых труднодоступных полизамещенных производных этих систем перегруппировкой йодидов 1,2-диалкилпиримидиния под действием различных аминов. Поэтому в продолжение исследований енаминовой перегруппировки Коста-Сагитуллина в ряду пиримидина нами изучено действие некоторых производных этиламина, содержащих фармакофорные фрагменты, на йодид 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (I).



Выяснилось, что проведение реакций при температуре 90°C без растворителя в избытке соответствующего амина приводит к значительному повышению выходов продуктов переаминирования **Va-f** и уменьшению выхода продукта нормальной перегруппировки **IV**. Аналогичное повышение выходов продуктов переаминирования отмечено при взаимодействии без растворителя йодида **I** с моноацетилэтилендиамином **IIa** и циклогексиламином **IIc**. Так, если в этаноле выход соединений **Va** и **Vf** составляет всего 31 и 24%, то проведение тех же реакций без растворителя в избытке амина повышает выходы продуктов переаминирования до 66 и 55%, соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что для препаративного получения 2-аминозамещенных производных никотиновой кислоты реакцию (по мере возможности) следует проводить без растворителя. Это исключает и получение пиридона **VI**, который образуется при наличии даже следовых количеств воды в реакционной среде [7].

Возможная схема образования продукта перегруппировки с переаминированием приведена ниже. Протекание реакции через стадию первичной атаки по положению 2 пиридина ранее обсуждалось и было подтверждено на основании спектральных исследований выделенного промежуточного продукта превращения [8].



□

2-Метиламинопроизводное эфира замещенной никотиновой кислоты (соединение **IV**) с высоким выходом синтезировано взаимодействием соли **I** с триэтиламино в ацетонитриле.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Varian Mercury 300" (300 МГц), используемом в рамках программы US CRDF RESC 17-5. ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254", проявляли парами йода и реактивом Эрлиха. Препаративное деление осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле (Silica gel L ^{5/40} Мк). Соединения **III** (R_f 0,67 (толуол:ацетон, 1:1)), **IV** (R_f 0,62 (толуол:ацетон, 4:1)) и **VI** (R_f 0,52 (толуол:ацетон, 1:2)) идентичны заведомым образцам [2,7,9] по хроматографической подвижности и спектрам ЯМР. Характеристики и данные спектров ЯМР ¹H синтезированных соединений **Va-f** приведены в табл. 1 и 2. Амин **IIa** получен по методу [7].

Общая методика получения аминов IIb-d. К 0,2 моля циклического амина в 60 мл толуола прибавляют 1 г ТЕБАХ, 0,4 моля NaOH и перемешивают в течение 30 мин при 60 °С. К 0,1 моля гидрохлорида 2-хлорэтиламина в 50 мл толуола прибавляют 39 г K₂CO₃ и 20 мл воды, декантируют толуольный раствор и прикапывают в течение 3 ч к образовавшейся натриевой соли циклического амина. Далее охлаждают, фильтруют образовавшуюся соль, из фильтрата отгоняют растворитель и перегонкой в вакууме получают амины **IIb-d** с выходами 60-70%, т. кип. соответственно 166-168, 186-188 и 204-206°С, лит. данные [8].

Получение этоксиэтиламина IIe. Получают аналогично методике получения аминов **IIb-d**, однако нейтрализованный гидрохлорид 2-хлорэтиламина прикапывают к раствору алкоголята в толуоле, приготовленного из 4,6 г Na и 11,6 мл этанола. В результате получают 5,8 г (65%) амина **IIe**, т. кип. 205 °С соответствует лит. данным [9].

Взаимодействие соли I с моноацетилэтилендиамином IIa в абсолютном этаноле. Смесь 5,1 г (0,015 моля) соли I и 3,06 г (0,03 моля) амина IIa нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане 18 ч в 15 мл абс. этанола. Далее отгоняют растворитель, остаток растворяют в 20 мл воды и экстрагируют толуолом (4x20 мл). Толуольный раствор сушат $MgSO_4$ при пониженном давлении отгоняют растворитель, а остаток промывают 60 мл горячего гексана, из которого по охлаждению выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и, повторно перекристаллизовав из гексана, получают 1,27 г (31%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-(β -N-ацетиламиноэтил)аминопиридина (Va). Из гексанового раствора препаративным делением на колонке (толуол-ацетон, 3:1) получают 0,6 г (21%) соединения III и 0,43 г (14%) соединения IV, а из водного – делением на колонке (толуол-ацетон, 1:1) 0,26 г (9%) соединения VI.

Спектр ЯМР ^{13}C соединения Va (DMSO- d_6), δ , м.д.: 13,83 (OCH_2CH_3); 22,17 (4- CH_3); 22,58 (6- CH_3); 23,78 ($COCH_3$); 38,76 (CH_2NHCO); 40,07 ($NHCH_2$); 59,78 (OCH_2); 104,15 ($C_{(5)}$); 114,11 ($C_{(3)}$); 150,06 ($C_{(4)}$); 157,65 ($C_{(6)}$); 158,86 ($C_{(2)}$); 167,34 (CO); 168,60 (COO).

Взаимодействие соли I с моноацетилэтилендиамином IIa без растворителя. Смесь 0,67 г (0,002 моля) соли I и 1,02 г (0,01 моля) амина IIa нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане 12 ч. Далее при пониженном давлении отгоняют избыток амина, остаток промывают горячим гексаном, из которого при охлаждении выпадает осадок 0,37 г (66%) соединения Va. Из гексанового раствора удаляют растворитель и препаративным делением на колонке (толуол-ацетон, 1:3) получают 0,05 г (12%) соединения III и 0,03 г (7%) соединения IV.

Взаимодействие соли I с 1-(2-аминоэтил)пирролидином (IIb). Растворяют 2 г (0,006 моля) соли I в 3 мл (0,024 моля) амина IIb и нагревают 10 ч при 90°C. По окончании реакцию смесь растворяют в 10 мл воды и экстрагируют толуолом (3x20 мл). Толуольный раствор сушат $MgSO_4$, далее при пониженном давлении отгоняют растворитель, остаток делят препаративно на колонке (толуол-ацетон, 4:1) и получают 1,04 г (61%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-(β -N-пирролидиноэтил)аминопиридина (Vb), 0,18 г (14%) соединения IV и 0,08 г (7%) соединения III.

Взаимодействие соли I с 1-(2-аминоэтил)пиперидином (IIc). 2 г (0,006 моля) соли I растворяют в 3,4 мл (0,024 моля) амина IIc, нагревают в течение 12 ч при 90°C, растворяют в 15 мл воды и экстрагируют эфиром (2x30 мл), отгоняют растворитель, остаток делят препаративно на колонке (толуол-ацетон, 6:1) и получают 0,95 г (54%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-((N-пиперидиноэтил)аминопиридина (Vc), 0,12 г (10%) соединения IV и 0,08 г (7%) соединения III.

Таблица 1

Данные элементного анализа, т.пл. и значения R_f соединений Va-f

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			R _f (элюент, толуол: ацетон)	Т. пл., °С
		C	H	N		
Va	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₃	<u>60,28</u> 60,20	<u>7,53</u> 7,58	<u>14,98</u> 15,04	0,59 (3:1)	79-80
Vb	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₂	<u>65,91</u> 65,95	<u>8,69</u> 8,65	<u>14,33</u> 14,42	0,68 (7:1) *	желтая жидкость
Vc	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₂	<u>67,03</u> 66,85	<u>8,88</u> 8,91	<u>13,83</u> 13,76	0,71 (7:1)*	темно-желтая жидкость
Vd	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₃	<u>62,69</u> 62,52	<u>8,17</u> 8,20	<u>13,63</u> 13,67	0,54 (1:1)	желтая жидкость
Ve	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	<u>63,05</u> 63,14	<u>8,10</u> 8,33	<u>10,57</u> 10,52	0,53 (3:1)	светло-желтая жидкость
Vf	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₂	<u>69,25</u> 69,56	<u>8,72</u> 8,69	<u>10,22</u> 10,14	0,63 (5:1)	44-45

— элюент – изопропанол : аммиак

Взаимодействие соли I с 4-(2-аминоэтил)морфолином (IId). 2 г (0,006 моля) соли I растворяют в 3,15 мл (0,024 моля) амина IId, нагревают 15 ч при 90°C. Далее обрабатывают аналогично методике взаимодействия соединений I и IId и получают 1,17 г (65%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-((-N-морфолиноэтил)амино)пиридина (Vd), 0,16 г (13%) соединения IV и 0,1 г (9%) соединения III.

Взаимодействие соли I с этоксиэтиламином IIe. Смесь 2 г (0,006 моля) соли I и 1,9 г (0,024 моля) амина IIe нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 10 ч. Далее при низком давлении отгоняют избыток амина, остаток промывают горячим толуолом, отгоняют растворитель и препаративным делением на колонке (толуол-ацетон, 3:1) получают 0,83 г (52%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-(этоксиэтил)аминопиридина (Ve), 0,22 г (22%) соединения IV и 0,07 г (6%) соединения III.

Взаимодействие соли I с циклогексиламином IIф в абсолютном этаноле. К 1,34 г (0,004 моля) соли I в 15 мл абсолютного этанола добавляют 2 мл (0,023 моля) амина IIф и оставляют на 3 дня, отгоняют избыток амина и растворителя, делят на колонке (толуол-гексан, 1:2). Получают 0,27 г (24%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-цикогексиламинопиридина (Vf), 0,13 г (16%) соединения IV и 0,13 г (17%) соединения III.

Взаимодействие соли I с циклогексиламином II_f без растворителя. К 1,34 г (0,004 моля) соли I добавляют 4 мл (0,046 моля) амина II_f и нагревают в течение 10 ч при 90°C, отгоняют избыток амина и препаративным делением на колонке (толуол-гексан, 1:2) получают 0,61 г (55%) соединения Vf, 0,06 г (7%) соединения IV и 0,09 г (12%) соединения III.

Таблица 2

Спектральные данные ЯМР ¹H соединений Va-f.

Соединение	Спектры ЯМР ¹ H (CDCl ₃), δ, м.д., КССВ (J, Гц)
Va*	1,38 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 1,82 с (3H, OCH ₃); 2,31 с (3H, 4-CH ₃); 2,38 с (3H, 6-CH ₃); 3,27 к (2H, J=5,9, CH ₂ NHCO); 3,53 к (2H, J=5,7, NHCH ₂); 4,32 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,23 с (H, 5-H); 7,66 уш с (NH, NHCO); 7,76 уш с (NH, 2-NH).
Vb	1,38 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 1,79 м (4H, β-CH ₂ , протоны пирролидина); 2,33 с (3H, 4-CH ₃); 2,41 с (3H, 6-CH ₃); 2,59 м (4H, α-CH ₂ , протоны пирролидина); 2,72 т (2H, J=6,7, NH CH ₂ CH ₂); 3,63 т д (2H, J=6,7 и 5,0, NHCH ₂); 4,33 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,23 с (H, 5-H); 7,80 уш с (NH, J=5,0, 2-NH).
Vc	1,39 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 1,45 м (2H, γ-CH ₂ , протоны пиперидина); 1,56-1,64 м (4H, β-CH ₂ , протоны пиперидина); 2,33 с (3H, 4-CH ₃); 2,40 с (3H, 6-CH ₃); 2,45 м (4H, α-CH ₂ , протоны пиперидина); 2,56 т (2H, J=6,6, NHCH ₂ CH ₂); 3,59 т д (2H, J=6,6 и 4,9, NHCH ₂); 4,35 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,23 с (H, 5-H); 7,75 уш т (NH, J=4,9, 2-NH).
Vd	1,39 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 2,33 с (3H, 4-CH ₃); 2,41 с (3H, 6-CH ₃); 2,52 м (4H, α-CH ₂ , протоны морфолина); 2,61 т (2H, J=6,5, NHCH ₂ CH ₂); 3,60 т д (2H, J=6,5 и 4,9, NHCH ₂); 3,74 д д (4H, J=6,0 и 3,5, β-CH ₂ , протоны морфолина); 4,35 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,24 с (H, 5-H); 7,85 уш т (NH, J=4,9, 2-NH).
Ve	1,23 т (3H, J=7,0, OCH ₂ CH ₃); 1,38 т (3H, J=7,1, COOCH ₂ CH ₃); 2,32 с (3H, 4-CH ₃); 2,41 с (3H, 6-CH ₃); 3,55 к (2H, J=7,0, OCH ₂ CH ₃); 3,63 м (2H, CH ₂ O); 3,70 м (2H, NHOCCH ₂); 4,34 к (2H, J=7,1, COOCH ₂); 6,23 с (H, 5-H); 7,86 уш т (NH, J=4,8, 2-NH).
Vf	1,21-1,52; 1,57-1,66; 1,68-1,78 и 2,02 м (10H, 2'-6'-CH ₂); 1,39 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 2,33 с (3H, 4-CH ₃); 2,42 с (3H, 6-CH ₃); 4,11 уш с (H, 1'-H); 4,34 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,20 с (H, 5-H); 7,80 уш т (NH, J=4,8, 2-NH).

* — ЯМР ¹H спектр снят в DMSO-d₆.

Взаимодействие соли I с триэтиламином в ацетонитриле. К 2 г (0,006 моля) соли I в 25 мл ацетонитрила прикапывают 0,75 мл триэтиламина и оставляют на 5 ч. Удаляют избыток амина и растворитель, остаток промывают горячим гексаном. из которого препаративным делением на колонке (толуол-ацетон, 1:2) получают 1,1 г (88%) 4,6-диметил-3-этоксикарбонил-2-метиламинопиридина (IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA –US CRDF, грант N CH 090-02 / 12040), а также в рамках научной темы 0543 Министерства науки и образования Республики Армения. Автор благодарит руководителя темы Г. Г. Данагуляна за помощь и создание необходимых условий для осуществления работы.

ԵՐԿՐՈՐԴ ԴԻՐՔՈՒՄ ՖԱՐՄԱԿՈՖՈՐ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԻԿՈՏԻՆԱԹԵՎԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Դ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Սողեկային հանդիսացող 1,4,6-տրիմեթիլ-2-(էթօքսիկարբոնիլ)պիրիմիդինիումի յոդիդի օրինակի վրա ուսումնասիրվել է Կոստ-Սագիտուլլինի վերախմբավորումը էթիլամինի տարբեր ածանցյալների ազդեցությամբ: Մինթեզվել են 2-տեղակալված նիկոտինաթթվի նոր ածանցյալներ: Ցույց է տրվել, որ երբ ռեակցիան իրականացվում է ամինի ավելցուկի և առանց լուծիչի, “վերաամինացումով վերախմբավորված” արգասիքների ելքերը մեծանում են: Կոստ-Սագիտուլլինի նորմալ վերախմբավորված արգասիքը գրեթե քանակական ելքով ստացվել է հետազոտվող աղի փոխազդեցությամբ տրիէթիլամինի հետ:

OBTAINING OF NEW NICOTINIC ACID DERIVATIVES WITH PHARMACOPHORE GROUPS IN THE SECOND POSITION

D. A. TADEVOSYAN

On the model of 1,4,6-trimethyl-2-(ethoxycarbonyl)methylpyrimidinium iodide the Kost-Sagitullin rearrangement under the action of various ethylamine derivatives has been studied. New derivatives of 2-substituted nicotinic acid have been synthesized. It was shown that while carrying out the reaction in excess of amine and without a solvent the products of “rearrangement with amination” are isolated in high yields. The interaction of the salt being investigated with triethylamine afforded almost in quantitative amount the product of the normal Kost-Sagitullin rearrangement.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G.* // Tetrah. Lett., 1978, p.4135.
- [2] *Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Данагулян Г.Г.* // ХГС, 1978, №10, с.1400.
- [3] *Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Katrytzky A.R., Denisenko S.N.* // Heterocycles, 2000, v. 53, №2, p.419.
- [4] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г.* // ХГС, 1999, №10, с.1434.
- [5] *Badgett C.O., Provost R.C., Ogg C.L., Woodward C.F.* // J. Am. Chem. Soc, 1945, v. 67, p. 1135.
- [6] *Мельников Н.Н.* Пестициды. Химия, технология и применение, М., Химия, 1987, с. 512.
- [7] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н.* // ХГС, 1999, №11, с. 1572.

- [8] *Данагулян Г.Г., Киноян Ф.С., Тадевосян Д.А.* // ХГС, 2003, №3, с. 303.
- [9] *Мамаев В.П., Загуляева О.А.* // ХГС, 1967, №1, с. 354.
- [10] *Aspinalli R.* // J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 852.
- [11] *Cornet F., Fontani F., Lisso C.* // Boll. Chim. Farmac., 1964, v. 103, p. 268.
- [12] *Rigler N.E., Henzel H.R.* // J. Am. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 474.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №4, 2005** Химический журнал Армении

УДК 547.1 + 547.3 + 547.7

**ИОННЫЙ ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ КАК МЕРА МЯГКОСТИ И
ЖЕСТКОСТИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ХИМИИ**

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VI 2005

Выявлены доказательства того, что, вопреки общепринятому мнению, явление поляризуемости обусловлено не деформацией электронных оболочек атомов, а различием донорно-акцепторных (электростатических) сил, возникающих при контакте атомов реагента и субстрата. Перераспределение сил сродств атомов, которое начинается вслед за контактом атомов, происходит по правилам реакций окисления-восстановления. Поэтому существование мягкости и жесткости кислот и оснований обусловлено не нарушением, а строгим соблюдением донорно-акцепторных принципов образования химических связей Полинга.

Табл. 1, библи. ссылок 30.

Представления о жесткости и мягкости кислот и оснований, введенные в науку Пирсоном в начале 60-х годов прошлого столетия, нашли широкое признание в химии [1-15]. Однако несмотря на это, причина существования этого явления до сих пор остается загадкой. Ясно лишь одно: явление имеет некую связь с электроотрицательностью атомов [6], но отождествлять их друг с другом невозможно [7]. Такая точка зрения стала неоспоримой после того, как было установлено, что из фтористого цезия и иодистого лития образуется иодид цезия и фторид лития (ионный характер 3,00), а реакция в обратном направлении, в сторону образования CsF, имеющего больший ионный характер (3,19), не происходит (схема 1).

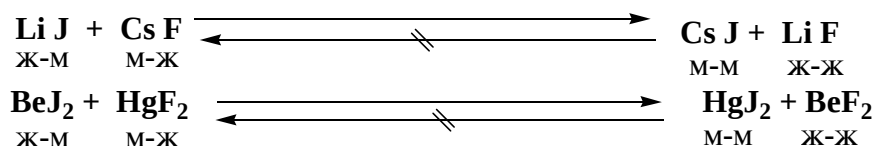


Схема 1

Аналогичная закономерность наблюдается при взаимодействии фторида ртути с иодидом бериллия, с той лишь разницей, что в этом случае реакция контролируется принципами Полинга и Пирсона одновременно. Действительно, фтористый бериллий является более жесткой кислотой, чем фторид ртути, и его связь Be-F наделена большим ионным характером (2,41), чем связь Hg-F фторида ртути (1,98). Примеров согласия и противоречия между принципами Полинга и Пирсона можно привести множество [1-8]. Поэтому в современной химии сложилась ситуация, когда считается позволительным поведение одних молекул истолковывать на основе принципов Полинга, а других – Пирсона.

С точки зрения последних достижений механизмов органических реакций [16-22] это признак того, что либо один, либо оба эти подхода неадекватно описывают природу тех взаимодействий, которые возникают в переходных состояниях и являются ответственными за образование продуктов реакции. Учитывая это обстоятельство, мы принялись выяснять причину существования этого разногласия.

Теоретической базой, на основе которой удалось решить эту задачу, послужили упомянутая выше ионно-парная версия [16-22] и выявленные на ее основе закономерности. Это количественная характеристика сродств атомов молекул в зарядных единицах электроотрицательности; обнаружение прямой связи между степенью гетеролиза связи C-нуклеофуг и сродством атома реагента, под влиянием которого начинается и происходит химическая реакция; аргументы, согласно которым, традиционные названия ионных пар (контактная, пространственно-разделенная и сольватно-разделенная ионные пары ИПк, ИПпр и ИПср), применяемые также в предлагаемом подходе, не имеют ничего общего с реальными свойствами этих частиц. На самом деле принципиальное их отличие не в степени сольватации, а в степени растяжения связи C-нуклеофуг и в характерной только для каждого из типов ионной пары регио- и стереохимии превращения в продукт реакции [20, 22-24].

На базе этих представлений удалось показать, что свойства молекул, приписываемые поляризуемости атомов, имеют совершенно иную природу, чем принято считать в химической литературе [9-15]. Последнее обстоятельство меняет многое в распознавании движущих сил химических реакций, в том числе явления жесткости и мягкости кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона. Поэтому вслед за выявлением причины поляризуемости возникла необходимость получения аналогичных доказательств также для молекул, реакции которых приписываются ЖМКО Пирсона. Ниже приводим аргументы и факты, согласно которым, причиной как поляризуемости, так и ЖМКО является различие электроотрицательности контактирующих между собой атомов реагента и субстрата.

**Доводы в пользу зависимости степени гетеролиза связи
С-нуклеофуг от электроотрицательности (ионного характера) индукторного
атома реагента**

Обнаружилась эта закономерность в ходе решения проблемы предсказания стереохимии органических реакций [17-21,23]. Путеводителем послужила упомянутая выше ионно-парная версия о зарождении, строении и свойствах переходных комплексов, возникающих при контакте атомов исходных молекул и ведущих к образованию продуктов реакции (схема 2). Примеров проблем, решение которых стало возможным путем учета принципов этого обобщения, множество [16-26]. В их числе также закономерности, согласно которым, существует параллель между величиной электроотрицательности металла металлоорганического соединения и стереохимией его присоединения по карбонильной группе циклических кетонов. Закономерность удастся обнаружить, если в качестве гетеролизующей способности карбонильной группы (неклассической связи С-нуклеофуг) использовать частичный ионный характер связи С-М металлоорганического соединения RM [20].

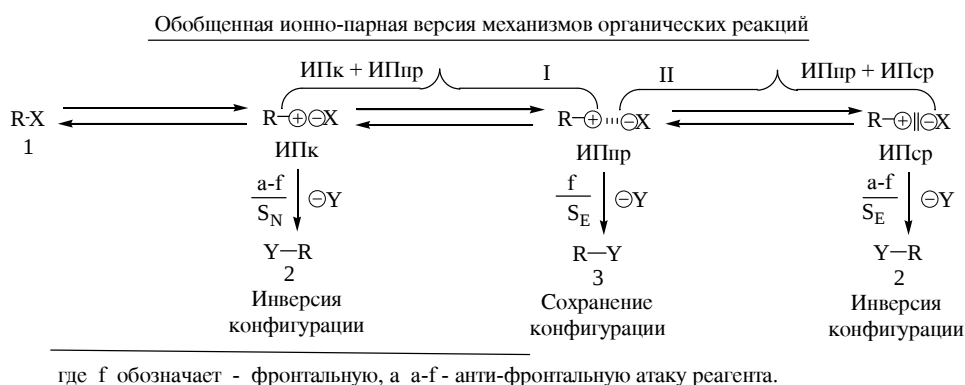


Схема 2

Выбор этой меры сродства атомов мотивируется тем, что частичный ионный характер связи является мерой электроотрицательности, а следовательно, и заряда контактирующих между собой атомов. Таким образом удастся показать, что при увеличении ионного характера связи С-М реагента (хотя бы путем замены одного металла другим) происходит увеличение доли продукта (или изомера), образующегося либо из пространственно-, либо сольватно-разделенной ионных пар, в том числе зарождающихся по неклассической связи С-нуклеофуг карбонильной группы С=О [20]. Образование продукта превращения ИПпр происходит, если гетеролиз связи С-нуклеофуг все еще ограничивается зарождением ионных пар начальной стадии (области I) гетеролиза связи (ИПк и ИПпр). Рост же продукта превращения ИПср происходит после того, как создаются условия зарождения ионных пар завершающей стадии гетеролиза (ионных пар ИПпр и ИПср области II). В

соответствии с этим из ряда метильных производных металлов цинк- и кадмийорганические соединения, ионные характеры связей C-Zn и C-Cd которых равны 0,90 и 0,86, реагируют в области зарождения ионных пар ИПк и ИПпр (т.е. ионных пар области I), а магний- и литийорганические соединения с бо(льшими ионными характерами связей C-Mg и C-Li, 1,24 и 1,57,– в области зарождения ИПпр и ИПср (ионных пар области II).

Судя по тому соответствию, что наблюдается между предсказанием этой версии и реальными фактами, можно утверждать, что предлагаемый подход более точно передает информацию о движущей силе (о механизме) реакции, чем любая из известных версий [9-15,27-29], для которых решение загадки стереохимии органических реакций было и продолжает оставаться непреодолимой задачей. Таким образом, показано, что частичный ионный характер связи реагента, с одной стороны, определяет степень растяжения связи, с другой, становится ориентиром для предсказания направления изменения регио- и стереохимии органической реакции [18,20-23].

Зависимость поляризуемости от ионного характера контактирующих атомов реагента и субстрата

Хотя приведенные выводы кажутся довольно необычными, но в их сути нет ничего противоестественного. Действительно, немислимо представить себе существование хотя бы одной единственной реакции, которая бы могла происходить без взаимного влечения (сродства) контактирующих между собой атомов. Мерой же такого сродства, как показано выше, может стать то различие в электроотрицательностях (т.е. различие в ионных характерах), которое возникает при взаимодействии атомов между собой. Принципы этого обобщения находят свое подтверждение также в работе [30]. В этом можно убедиться еще раз, обратив внимание на то, что в рассмотренной выше реакции металлоорганического соединения с кислородом кетона взаимодействие $C=O \dots M$ является не тривиальным актом содействия гетеролизу связи $C=O$, а процессом, в итоге которого происходит образование полноценной связи $O-M$. Потому в этом зарождении связи $O-M$ мы усмотрели модель образования и превращения переходного состояния в продукты реакции из любых пар реагентов, будь то реакция галогеналканов или взаимопревращения приведенных выше галогенидов металлов (лития, бериллия, ртути и цезия) и т.д. Например, выяснилось, что если по аналогии с вышеизложенным [17,18] при оценке степени гетеролиза связи C-галоген в качестве меры использовать ионный характер реагента и субстрата, то в реакционной способности галогеналканов обнаруживается наблюдающаяся на практике закономерность [16-26]. Суть анализа поясним на конкретных примерах галогеналканов.

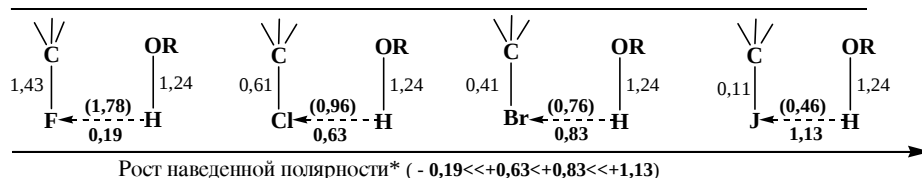
Умозрительность теоретических основ ЖМКО на примерах органических молекул

Как известно [9-15], реакционная способность галогеналканов растет не параллельно, а против роста полярности связи C-галоген: $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$. В пору становления теории органической химии такое разногласие между теорией и экспериментальными фактами было приписано поляризуемости электронных оболочек атомов к изменениям, которая растет в ряду элементов таблицы Менделеева слева направо, а в группах – сверху вниз. Принято считать также, что поскольку это свойство атомов возникает в переходных состояниях, то характеризовать его количественно невозможно [1-15], а поиски в этом направлении не имеют перспективы. Такая точка зрения оставляет широкое поле для разного рода спекуляций, в том числе не имеющих отношения к реальности. Наиболее наглядный пример тому допущение, согласно которому, якобы существование ЖМКО [1-7] обусловлено нарушением принципа образования химической связи по Полингу и возобладанием эффекта поляризуемости атомов.

В ущербности этого допущения (но вовсе не в его предсказательной силе) можно убедиться, рассмотрев проблему в свете принципов ионно-парной версии донорно-акцепторного взаимодействия. Таким путем удалось показать, что на самом деле причиной обнаружения как поляризуемости, так и принципа ЖМКО является та неточность, которая допускается при оценке сил взаимовлияния контактирующих между собой атомов. Суть ее в том, что в качестве меры сродства атомов молекул применяются те же значения электроотрицательностей, которые приписываются свободным атомам.

Порочность подхода очевидна. Например, исключается, чтобы некий атом (допустим, атом водорода гидроксильной группы O-H) был наделен таким же сродством к донору электронов, каким водорода аминной или амидной группы N-H или же связи C-H. Поэтому в таких случаях необходимо использовать признак, который мог бы адекватно характеризовать не базовые электроотрицательности атомов (как это практикуется в современной химии [1-15]), а их значения после вхождения в состав молекул.

Применительно к случаю субстратной связи C-X (X-атом галогена) и спиртовой гидроксильной группы (реагента) это значит, что нужно в качестве меры реакционной способности использовать остаточные сродства атомов водорода (+1,24) и галогена связей C-галоген (-1,43, -0,61, -0,41 и -0,11, для фтора, хлора, брома и иода, соответственно). Оказывается, задача решается довольно просто, если для этой цели использовать алгебраическую сумму зарядов контактирующих между собой атомов реагента и субстрата (схема 3).



* где 1,43, 0,61, 0,41, 0,11 и 1,24 – ионные характеры связей С-галоген и связи О-Н. 0,19, 1,63, 0,83 и 1,13 – наведенные полярности (разности ионных характеров связей реагирующих молекул). 1,78, 0,96, 0,76 и 0,46 – ионные характеры связей Н-галоген.

Схема 3,4 Таким образом, обнаруживается ряд взаимовлияния атомов (0,19; 0,63; 0,83; 1,13), который в отличие от общепринятого (значения 1,78, 0,96; 0,76 и 0,46) соответствует как реальной полярности и реакционной способности связей С-галоген - (С-F<<С-Cl<С-Br<<С-J) в переходных состояниях, так и так называемой поляризуемостью электронных оболочек анионов галогенов [9-15]. Из этого факта следует также, что, по всей вероятности, именно такой вариант наведения полярности и изменения реакционной способности связи С-нуклеофуг послужил причиной обнаружения того эффекта, который воспринимается как результат “поляризуемости” электронных оболочек атомов.

Конечно, точность оценки величины индуцированной полярности (поляризуемости) связи С-галоген можно увеличить, хотя бы путем учета влияния ионных характеров других связей на реакционный центр (например, путем усреднения [20]). Однако, поскольку в данном случае важна не степень точности, а распознавание природы движущей силы реакции, мы ограничимся упрощенным вариантом оценки остаточных сил сродства субстрата (R₃C-X) и реагента R₃C-M (схема 4 и табл.).



Где a и b – ионные характеры связей С-Х и R-M; $-a$ – величина отрицательного заряда нуклеофуга X, $+b$ – величина положительного заряда атома М в единицах ионного характера (е.и.х.) связи, a ($-a + b$) – зарядная сила взаимовлияния (сродства) атомов М и Х в тех же единицах.

Схема 4

Примеры оценок сил взаимовлияния остаточных сродств атомов (зарядов) X и M (X- атом галогена, M-протон или атом металла) молекул субстрата R₃C-X и реагента R₃C-M

Субстрат R ₃ C-X			Реагент R ₃ C-M, зарядная величина M (+b) и сила взаимодействия X...M (-a+b) в е.и.х.		
			R ₂ N(H) (+b=+0,84)	RO(H) (+b=+1,24)	RO-Na (+b=+2,51)
связь C-X	ионный характер <i>a</i>	заряд X в е.и.х. <i>-a</i>	Превосходство силы сродства реагента +b над силой противодействия субстрата -a (-a+b)		
R ₃ C(F)	1,43	-1,43	- 0,59	- 0,19	+1,08
R ₃ C(Cl)	0,61	-0,61	+0,23	+0,63	+1,90
R ₃ C(Br)	0,41	-0,41	+0,43	+0,83	+2,10
R ₃ C(I)	0,11	-0,11	+0,73	+1,13	+2,40

Из данных таблицы следует, что, вопреки общепринятому мнению [9-15], при чисто электронном понимании природы взаимовлияния атомов химической связи никакого нарушения регулярности в поведении связи C-галоген (типа C-F>C-Cl<C-Br<C-I) не происходит. Но самое главное, обнаруживается, что любой контакт атомов реагента и субстрата приводит к неперемному (и регулярному) изменению их электронной нагрузки: у одних происходит рост, а у других – понижение электроотрицательности. Это значит, что безотносительно к принятым в общей и органической химии принципам систематизации [6-15], любое донорно-акцепторное взаимодействие атомов является (и необходимо считать) окислительно-восстановительным процессом. Именно по этой причине не каждый контакт атомов молекул приводит к химической реакции, а только тот, величина “окислительного потенциала” (сила сродства к донорам электронов в е.и.х. связи) которого достаточно велика для осуществления такого переноса электронной плотности.

С этой точки зрения становится понятным тот факт, что реакция галогеналканов со спиртами происходит трудней, чем с алкоголями. Видимо, обусловлено это тем, что при контакте нуклеофуга связи C-X с алкогольным атомом металла (схема 4 и табл.) возникают бо(льшая) разница ионных характеров и бо(льшая) движущая сила реакции (-a+b), чем это возможно при взаимодействии с гидроксильным протоном. Действительно, всегда сумма (-a+b) спиртов ROH меньше, чем они у RONa (-0,19<+1,08; +0,63<+1,90 и т.д.). Будучи по своей сути чисто электронным процессом, контакт между атомами X...M реагента и субстрата приводит к освобождению углерода связи C-X от влияния нуклеофуга X и возникновению у него (у атома углерода)

электрофильных свойств. Вопрос лишь в том, полностью или частично происходит погашение заряда нуклеофуга атомом М реагента. Конечно, формально можно было бы допускать доведение заряда атома Х до нуля, т.е. до полного лишения атома углерода от влияния противоиона Х, если не одно обстоятельство: по всем признакам поведения связи С-Х, зарождение полностью лишённого “карбениевых” ионов противоиона в условиях химических реакций невозможно. Поэтому контакт Х...М становится всего лишь началом взаимовлияния и перераспределения зарядов между всеми четырьмя атомами реагента и субстрата, который продолжается до тех пор, пока между ними вновь не установятся ионные характеры связей, предусмотренные электроотрицательностью атомов по Полингу. Как будет показано ниже, направление этого процесса (региохимия и судьба реакции в целом) всегда имеет зарядный контроль и может быть предсказано на основе стандартных характеристик электроотрицательности атомом химической связи без особого труда.

В свете этих представлений становится очевидным также, что “нулевой” порог (в идеальном случае – “нулевой”) фтора связи С-Ф (заряда -1,43) может преодолеваться (если даже это было возможно (см. выше)) лишь под влиянием таких положительно заряженных атомов М, ионные характеры которых в реагентах больше величины 1,43. Такого избытка сил (положительного заряда атома М реагента) нет ни у протона связи О-Н (она всего +1,24), ни у протона связи N-H (она у этой связи еще меньше – +0,84 единиц электротрицательности). Поэтому гидроксильный протон сокращает предполагаемый “нулевой” порог связи С-Ф до величины минус 0,19 (+1,24-1,43=-0,19), а аминный протон – и того меньше (+0,84-1,43=-0,59). Более существенный сдвиг в соотношениях сил наступает (как сказано выше) лишь при использовании более мощного индуктора реакции – алкоголята натрия, заряд катиона которого +2,51 е.и.х. Только в этом случае удастся достичь не только максимально малого (формально нулевого) порога влияния нуклеофуга на углерод связи С-нуклеофуг, но и разительного увеличения ионного характера вновь зарождающейся связи Na...F (+2,51-1,43=+1,08), приводящих к созданию реальных предпосылок для реакции в целом. В итоге такого взаимодействия частичный заряд атома натрия доводится до +3,05, а углерода – +0,89 (в сумме +3,94 е.и.х.) против их первоначальных значений +2,51 и +1,43 (тоже в сумме +3,94 е.и.х.). Это обычное перераспределение зарядов атомов реагента и субстрата по общеизвестным принципам окисления и восстановления. Иными словами, причина наблюдаемой регулярности в том, что независимо от типа реагента R₃CM, по силе взаимовлияния атомов Х...М реагента и субстрата (по силе сродств -*a+b*) всегда соблюдается одно и то же неравенство – C-F < C-Cl < C-Br < C-I (табл.).

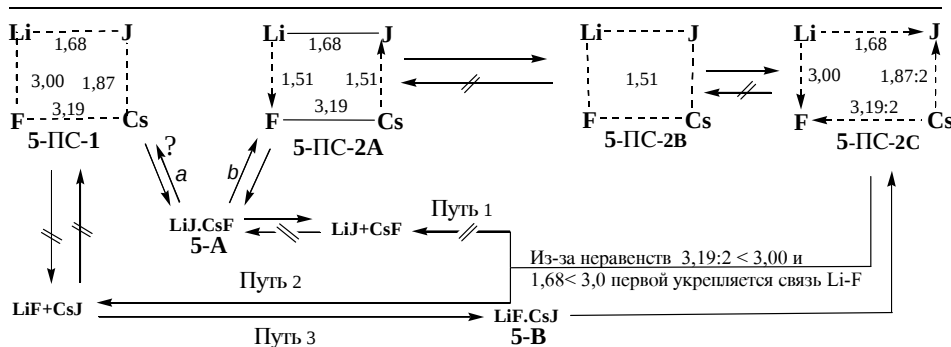
Конечно, трудно утверждать, что предлагаемый подход оценки акцепторных (кислотных) и донорных (основных) свойств атомов имеет столь строгую аддитивность, как она демонстрирована в таблице. Но то

обстоятельство, что даже при столь несовершенном приближении удается сделать оправдывающиеся на практике предсказания, говорит о довольно близком его соответствии с реальностью. Заслуживает внимания и другое немаловажное обстоятельство. В отличие от обобщения кислот и оснований по мягкости и жесткости, при этом используются не отвлеченные понятия, а природные признаки атомов, которые удается характеризовать также количественно (см. ниже).

Распространение положений подхода на неорганические молекулы

Из вышеизложенного следует, что если обнаруженные закономерности обусловлены не случайными обстоятельствами, то аналогичные регулярности должны соблюдаться также в упомянутых выше реакциях фторидов и иодидов металлов (лития, цезия, бериллия и ртути) и родственных им соединений [1-7]. Проще говоря, при сопоставлении величин сил взаимовлияния атомов солей (ионных характеров) MJ , $M'F$, MF и $M'J$ (где M и M' – атомы металла) должен обнаружиться такой же тип взаимовлияния в переходных состояниях ($M...F...M'$ и $M...J...M'$), какой описан выше для реакций галогеналканов. Предсказания версии оправдываются и на этот раз. Обсудим проблему сначала на примере солей лития и цезия (схема 5). Как сказано выше, по принятой в литературе версии, мерой движущей силы считается ионный характер будущей химической связи [7-15]. Однако такой подход оценки сил взаимовлияния атомов, как сказано выше, не имеет ничего общего с действительностью. Иначе реакция между LiJ и CsF не произошла бы по той простой причине, что донорно-акцепторная сила связи CsF больше, чем она у связи LiF (3,19 против 3,0). Но на самом деле такая реакция имеет место, и в результате образуются соли LiF и CsJ (схема 5, путь превращения 2). Нам удалось показать, что роль движущей силы этой реакции тоже играет разница зарядов (зарядов в е.и.х. связи), которая соответствует разностям ионных характеров связей реагирующих молекул (схема 5, 5-ПС-2А).

Предсказание региохимии реакции литий и цезий галогенидов путем факторизации атом-атомных взаимодействий в терминах ионных характеров связей.



Где 1,68, 3,00, 1,87 и 3,19 ионные характеры связей: $\text{Li}-\text{J}$ ($2,66-0,98=1,68$), $\text{Li}-\text{F}$ ($3,98-0,98=3,00$), $\text{Cs}-\text{J}$ ($2,66-0,79=1,87$) и $\text{Cs}-\text{F}$ ($3,98-0,79=3,19$). Допускается, что они также соответствуют электрофильности атомов лития и цезия в тех же солях и силам взаимодействия, оцененным по стандартной схеме для переходного состояния 5-ПС-1 (путь а). Оценка сил сродств для переходного состояния 5-ПС-2 (путь b): при учете только "остаточные сродства" (5-ПС-2А; $1,51 = 3,19 - 1,68 = 1,51$ е.и.х.с.); путем формального выравнивания взаимодействующих сил (5-ПС-2В); путем дополнительной коррекции с учетом (5-ПС-2С) соотношения ионных радиусов цезия (181 пм) и лития (90 пм) [7] (2:1) и ионных характеров связей.

Схема 5

Теперь посмотрим, как благодаря использованию этой меры сродства атомов молекул удастся воссоздать ту картину превращений, в результате которых распад аддуктов 5-А и 5-В происходит (или не происходит) по предсказуемому пути ($5\text{-}\ddot{\text{A}} \rightarrow \text{LiF} + \text{CsJ}$; $5\text{-}\text{B} \rightarrow \text{LiJ} + \text{CsF}$).

Предполагается, что, как и в случае реакций галогеналканов, при контакте неорганических молекул (например, пар молекул $\text{LiJ} + \text{CsF}$ и $\text{LiF} + \text{CsJ}$) взаимовлияние сил сродств происходит не по схеме 5-ПС-1, а 5-ПС-2А (и ее модифицированных форм 5-ПС-2В и 5-ПС-2С). Это состояние, в котором возникает противоестественное (отличающееся от предусмотренного по электроотрицательности Полинга) донорно-акцепторное взаимодействие между атомами (1,51 или 1,51:2) и становится природным сигналом поиска путей устранения этой аномалии. Один из таких путей – разложение комплекса на исходные реагенты ($5\text{-ПС-2А} \rightarrow \text{LiJ} + \text{CsF}$), другой – образование продуктов превращения, заряды атомов (ионные характеры связей) которых соответствуют электроотрицательности атомов по Полингу.

Как сказано выше, в переходных состояниях ионные характеры будущих связей не несут информацию о природе сил взаимовлияния атомов. В то же время они становятся природными ориентирами для дифференцированной (по каждой связи отдельно) оценки сил сродств, возникающих между атомами в переходных состояниях. В этом можно убедиться, обратив внимание на то, что образование переходного комплекса (типа 5-ПС-2А) является признаком возникновения конкуренции между электрофильными силами лития и цезия за одни и те же атомы фтора и иода ($\text{Li}\dots\text{F}\dots\text{Cs}$ и $\text{Li}\dots\text{J}\dots\text{Cs}$). Данные схемы подсказывают также, что электрофильные силы этих атомов достигают

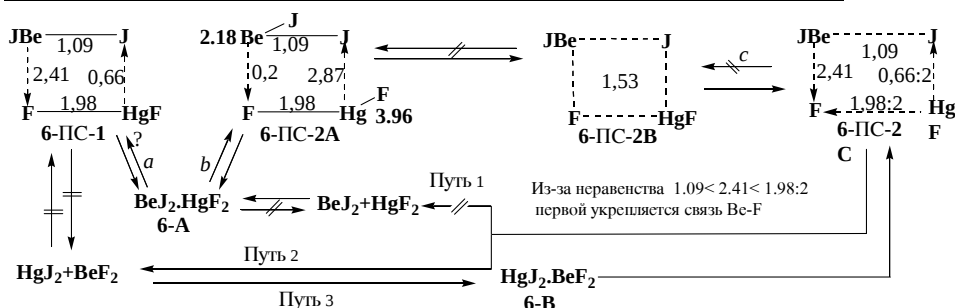
электронных оболочек фтора и иода не с одинаковых, а с различных расстояний, соответствующих их ионным радиусам (90 и 181 пм, соответственно [7]). Следовательно, для оценки величин этих сил необходимо учитывать два обстоятельства: природное сродство каждого из атомов металла к атомам галогена и то расстояние, с которых они достигают внешних электронов субстрата (в данном случае, атомов фтора и йода). Очевидно, что первая из этих величин (ионный характер) задается принципом электроотрицательности Полинга, а вторая – соотношением ионных радиусов конкурирующих между собой металлов. Простой расчет показывает, что в результате такой конкуренции наступает ситуация (формально состояния 5-ПС-2В и 5-ПС-2С), при которой влияние электрофильных сил атома цезия на атомы фтора и иода оказываются вдвое более слабыми (3,19:2 и 1,87:2), чем ожидается по концепции электроотрицательности Полинга. Причина – вдвое больший ионный радиус цезия (181 пм) по сравнению с тем у лития (90 пм) [7].

Ситуация иная в случае взаимодействия атома лития с теми же атомами галогена: силы сродства лития с атомами фтора и иода сохраняют свои номинальные значения – 3,0 и 1,68. Таким образом выясняется, что региохимия фрагментации комплекса 5-ПС-2С предопределяется неравенством сил сродств этих атомов: $3.19:2 < 3.00 > 1.68$. Поэтому распад комплекса начинается с закрепления именно связи Li-F и одновременного отторжения атома иода в сторону цезия. Таким образом, продуктами реакции становятся именно фторид лития и иодид цезия (путь превращения 2).

Точно такая же ситуация возникает с комплексом 5-В, образующимся при взаимодействии пары солей LiF и CsJ (схема 5, путь превращения 3). Различие лишь в том, что на этот раз подлежат разрыву связи Li-F и Cs-J. Однако, как и в предыдущем случае, сродство атомов связи Li-F между собой оказывается бо́льшим, чем сродство атомов связи Cs-F ($3.19:2 < 3.00$). Поэтому распад комплекса 5-ПС-2С вновь приводит к образованию исходных солей (LiF и CsJ) (схема 5, путь превращения 2).

Оценка величин сил сродств, возникающих при взаимодействии соединений поливалентных элементов, проводится аналогично. Для иллюстрации некоторых формальных различий ниже рассматриваем (схема 6) примеры предсказания направления превращения, происходящего при взаимодействии фторидов и иодидов ртути и бериллия (BeF_2 , HgF_2 , BeJ_2 и HgJ_2).

Принцип анализа тот же: как и в случае солей лития и цезия, сравниваются друг с другом величины сил сродств (ионных характеров) взаимодействий $\text{Hg} \dots \text{F} \dots \text{Be}$ и $\text{Hg} \dots \text{J} \dots \text{Be}$, возникающих при контакте солей BeF_2 и HgJ_2 , с одной стороны, и HgF_2 и BeJ_2 , – с другой. Таким путем удастся показать, что в переходном состоянии 6-ПС-2С скорректированная сила сродства бериллия к атому фтора (т.е. “временный ионный характер” связи Be-F) больше, чем она у ртути (2,41 против 1,98:2).



Где 1,09, 2,41, 0,66 and 1,98 ионные характеры связей: Be-J (2,66-1,57=1,09), Be-F (3,98-1,57=2,41), Hg-J (2,66-2,00=0,66) и Hg-F (3,98-2,00=1,98); 2,18 (2x1,09=2,18) и 3,96 (2x1,98=3,98) электрофильности атомов бериллия и ртути в тех же солях; 1,53 сила взаимодействия фторида ртути и иодида бериллия, оцененных [(0,2+2,87):2=1,53] в с.и.х.с. (6-ПС-2В). Величины сил взаимного влияния, оцененных: а- по обычной схеме (6-ПС-1); b - с учетом только "остаточных средств" [2,18-1,98=0,2 and 3,96-1,09=2,87 с.и.х.с. (6-ПС-2А)]; при формальном выравнивании взаимодействующих сил [(0,2+2,87):2=1,53 с.и.х.с. (6-ПС-2В)]; с - при дополнительной коррекции с учетом соотношения (116:59=2) ионных радиусов ртути (116 пм) и бериллия (59 пм) [7] (6-ПС-2С); 2,18 и 3,98 - суммарные электрофильности (ионные характеры) бериллия и ртути.

Схема 6

Это обстоятельство и становится причиной закрепления именно связи Be-F и одновременного разрыва связи бериллия с иодом (поскольку и здесь 2,41>1,09). В результате происходит образование именно фторида бериллия и иодида ртути (конечно, после повторной реализации аналогичного цикла превращения с промежуточно образовавшимися смешанными галогенидами бериллия и ртути).

Родственная картина взаимовлияний обнаруживается при контакте другой пары солей бериллия и ртути – фторида бериллия и иодида ртути (схема 6, путь 3). Как и в предыдущем случае, движущая сила перераспределения сродств атомов приводит к зарождению переходного состояния (6-ПС-2С), в котором возникают те же типы конкуренции сродств между атомами бериллия и ртути (2,41>1,09 и 2,41>1,98:2), какие обнаруживаются в случае взаимодействия иодида бериллия и фторида ртути. Поэтому нет ничего неожиданного в том, что попытка осуществления реакции между этими солями оказывается безуспешной; если даже их взаимодействие приводит к зарождению комплекса 6-ПС-2С, при его фрагментации вновь происходит образование исходных солей.

Совокупность изложенных выше данных приводит к ряду важных для теории и синтеза выводов. Главное это то, что аномальное поведение молекул, которое принято относить к поляризуемости электронных оболочек атомов, обусловлено взаимодействием, происходящим в соответствии с принципами погашения противоположно заряженных частиц. Такое донорно-акцепторное взаимодействие – процесс окисления-восстановления, в котором роль

окислителя (реагента и инициатора реакции) играет электрофильный центр реагента. Выравнивание противодействующих сил сродств продолжается до тех пор, пока вновь не возникнет взаимовлияние атомов, соответствующее электроотрицательности Полинга об ионных характерах связей.

Вне сомнения также то обстоятельство, что количественная градация жесткости и мягкости кислот и оснований создает принципиально новые предпосылки для предсказания поведения молекул и планирования синтезов, чем было возможно до сих пор.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ՈՐՊԵՍ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻՄՔԵՐԻ ԿՈՇՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՓԱՓԿՈՒԹՅԱՆ ՉԱՓԱՆԻՇ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Բացահայտվել են ապացույցներ, որոնք ցույց են տալիս, որ հալածական համընդհանուր ճանաչում գտած կարծիքի, քիմիական ռեակցիաներում նկատվող պոլյարելիության երևույթը պայմանավորված է ոչ թե ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների դեֆորմացիայով, այլ այն դոնորա-ակցեպտորային (էլեկտրաստատիկ) ուժերով, որոնք առաջ են գալիս ռեագենտի և սուբստրատի ատոմների հավելու պահին: Այդպիսի ատոմների խնամակցության ուժերի վերաբաշխումը սկսվում է հավելուց անմիջապես հետո և իրականանում օքսիդա-վերականգնման ռեակցիաների սկզբունքներով: Այդ պատճառով կոշտ և փափուկ թթուների գոյությունը պայմանավորված է ոչ թե Պոլինգի քիմիական կապերի գոյացման սկզբունքների խախտումով, այլ նրանց անվերապահ պահպանությամբ:

THE PARTIAL IONIC CHARACTER AS THE MERIT FOR HARDNESS AND SOFTNESS OF ACIDS AND BASES IN CHEMISTRY

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

It is well recognized that the reactivity of halogenoalkanes grows not parallel, but against C-halogen (C-nucleofuge) bond polarity: $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$. In the becoming of the organic chemistry theory this contradiction was attributed to temporary deformation (polarizability) of atoms electronic clouds. It is accepted to count also, that as these properties of atoms arise in transition states, their quantitative characterisations remain impossible. Such point of view leaves a wide field for a different sort of gambles, including those having no attitudes with a reality. Most a bright example for such gamble is an assumption according to which so called hard and soft acid and base (HSAB) phenomenon is the result of the infringements of Pauling's principle and prevail of polarizability of atoms electronic clouds. Though this concept was soon widely recognized in chemistry, the origin of the phenomenon remained unknown. One thing is certain: this phenomenon has some relation with the partial ionic character of the bonds, but their identity is questioned.

The above-mentioned point of view becomes unquestionable as far as it was shown, that for example, the interaction of the CsF and LiI leads to the formation of the CsI and LiF (the ionic character of the bond of which is 3.00), whereas the opposite reaction is failed (Scheme 1). Such a direction of reaction seems unexpected, because

the formation of the CsF would be expected, the ionic character of which is higher than that of in LiF (3.19 against 3.00). However, there are also the reactions (the reaction between the BeJ₂ and HgF₂ and the fail of the interaction between the BeF₂ and HgJ₂) in which the reactions directions are foreseen according to Pauling as well as Pearson's principles. By consideration of HSAB problem in the light of the new donor-acceptor interaction version we managed to notice, that the well-known approaches of an assessment of chemical reactions driving forces are constructed on the false premises. The essence of delusion is that in intermolecular interactions as a criterion of atoms affinities are applied the same values of electronegativity, which are attributed to loose atoms. Incompetence of well-known approaches becomes evident if one pays attention to the essence of chemical bonds ionic character. As it is known, it is the merit of mutual influence of the chemical bond atoms in the idealized experimental conditions. However, in fact completely other situation arises in the interaction of atoms, involved in the structure of molecules. First of all, in these cases in the interaction participate the atoms, which already partially lost their parent affinities. Second, additionally between the reagent and substrate electrophilic centers a competition arises, which is completely absent in the idealized conditions of chemical bond formation suggested by L. Pauling.

Consequently if this circumstance is neglected, it becomes practically impossible even a comprehension of the nature of the forces (not speaking about their sizes), which arise in transition states and lead to the formation of reaction products.

It was found out, that the sizes of these "residual" forces of reagent and substrate atoms affinities can be predicted and estimated, if as a criterion of reactivity to use the chemical bonds ionic characters, atoms of which are involved in the intermolecular interactions.

The reference to the case of interaction of C-X bond nucleofuge (X – halogen atom) and a proton of alcohol hydroxyl group (reagent) means, that as criterion of reactivity could be used the difference of a reagent O-H and substrate bonds (i.e. C-F, C-Cl, C-Br and C-J bonds) ionic characters, the electron-donating centers of which (i.e. halogen atoms) are exposed to the attack by hydroxyl group proton. Some examples of such assessment of the ionic character differences (-0.19, +0.63, +0.83 and +1.13) are shown on the scheme 3. It was also clarified the reason, due to which some of these differences result in the realization of a chemical reaction, and the others – don't. Therefore it was noticed, that in fact the chemical reaction is the interaction of opposite charged atoms. Evidently the assessment of the sizes of these charges is carried out by the algebraic summarization of the halogen and hydrogen atom charges, estimated in the units of the bonds ionic characters (u.b.i.c.). Thus, instead of atoms mutual interactions range, estimated under the standard mode (bold figures in brackets), the "normal" (predictable) range of the bonds C-halogen polarity growth is revealed: F...H<<Cl...H<Br...H<<J...H (-0.19<<+0.63<+0.83<<+1.13). Precisely the same pattern is preserved at the use of other inductors (reagents) of the bond heterolyses (Table 1). It is apparent, that therefore the range of reactivity is revealed, which coincides both with the experimental data, and with so-called polarizability of halogen anions electronic clouds.

In overall these data show, that most likely just such variant of polarity induction and the reactivity alteration of the bond C-nucleofuge served as the cause of the effect detection, which is accepted as the consequence of "polarizability" of atoms electronic clouds. This circumstance frames essentially another background for conclusions and predictions than it was possible till now. In this respect most apparent is that irrespective from the systematization, accepted in chemistry, the reactions occur because they are controlled by the oxidation-reduction principles.

On this reason we believe, that this atom-atomic interaction force and HSAB quantitative gradation knowledge may be applied for the solution of many diverse problems of theory and synthesis in organic and inorganic chemistry, biology, medicine and miscellaneous sciences on the tuning made by the external introduction of chemicals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3533.
- [2] *Pearson R.G.* // J. Chem. Educ. 1968, v. 45, №9, p. 581.
- [3] *Пирсон Р.Дж.* // Успехи химии, 1971, v. 40, вып. 7, с. 1259.
- [4] *Pearson R.G.* // J. of Chem. Edu., 1999, v. 76, №2, p. 267.
- [5] *Pearson R.G.* // J. Songstad. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, 18, p. 1827.
- [6] *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М., Мир, 1978, с. 684.
- [7] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия, М., Химия, 1987, 696 с.
- [8] *Но Т.Л.* // Chem.Revs, 1975, v. 75, p. 1.
- [9] *March J.* Advanced Organic Chemistry, 1994, 1495 p.
- [10] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций, М., Мир, 1977, с. 688.
- [11] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические принципы органической химии., Л., Химия, 1979, с. 520.
- [12] *Lowry Th.H., Richardson S.K.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry. New York, 1981, p. 506.
- [13] *Sykes P.A.* Guidbook to Mechanism in Organic chemistry, 1996, 416 p.
- [14] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия, т. 1, Бином, 2005, 557 с.
- [15] *Темникова Т.И.* Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, 1008 с.
- [16] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // *Tetrahedron*. 1997, v. 53, №23, p. 7947. (and literature therein).
- [17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А. Х.* // ЖОХ, 2001, 71, вып. 5, с. 776.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 5, с. 821.
- [19] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* //ЖОрХ, 1990, 26, вып. 8, с. 1810.
- [20] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Арм. хим. ж., 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [21] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С.* // Арм. хим. ж., 2005, т. 58, №1-2, с. 137.
- [22] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* //ЖОрХ, 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.
- [23] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* // 13-th International Symposium on Chirality, 2001, Orlando, US, Abstract book, p. 55.
- [24] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А., Торосян Г.О.* // ЖОХ, 2001, т. 70, вып. 8, с. 1405.
- [25] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 2, с. 315-320.
- [26] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 10, с. 1757.

- [27] *Elie E., Willen S., Mander L. Stereochemistry of Organic Compounds*, New York, 1993, 1267 p.
- [28] *Adkinson. Stereoselective Synthesis* R. S., New York, 1997, 529 p.
- [29] *Atta-ur-Rahman, Zahir Shah. Stereoselective Synthesis in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, 1993.
- [30] *Лупи А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии*, М., Мир, 1991, 376 с.
- [31]

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:537.3:543:422.27

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНИЛАМИННЫЕ ГРУППЫ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 2004

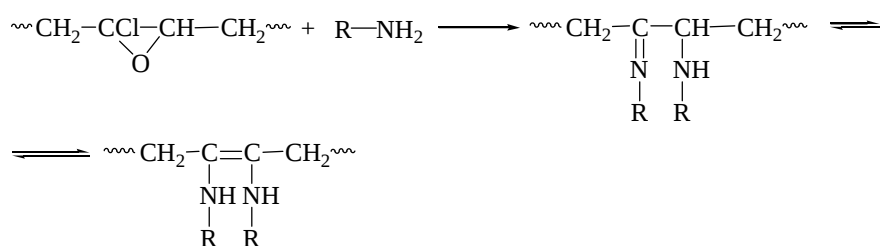
Исследована зависимость электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров алифатических полимеров, содержащих 3- и 4-амино-, 4-гидрокси-, 3-метоксифениламиногруппы в боковой цепи, от их структуры и степени допирования йодом. Установлено, что с увеличением концентрации допанта в полимере наблюдается прямолинейная зависимость между $\log \sigma$ и концентрацией парамагнитных центров до 3×10^{18} спин/г. При мольном соотношении полимер - допант 1:1 с увеличением константы заместителя (σ^+) увеличиваются электропроводность и концентрация парамагнитных центров, а ширина сигнала ЭПР уменьшается. Установлено, что чем активнее катион-радикал, тем больше электропроводность.

Рис. 5, библи. ссылок 10.

Полимеры фенилендиаминов представляют определенный интерес в качестве электроактивных соединений, в частности, для приготовления биодатчиков [1-6]. Наши исследования показали, что поли(1-*л*-диметиламинофенилимино-2-*л*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (ПДМАФ) при допировании йодом и бромом приобретает электропроводность ($\sigma = 10^{-2}$ См/м) с энергией активации 0,2 эВ [7].

Нами исследована зависимость электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров (ПМЦ) от строения полимеров, в которых *л*-диметиламиногруппы в ПДМАФ замещены 3- и 4-амино-, 4-гидрокси-, 3-метоксигруппами, т. е. полимеры, содержащие 95 мол.% 1,2-д-, (3- , 4-аминофениламино-1-бутен-1,4-диилные) (ПЗАФ) и (П4АФ), 1,2-ди(3-гидрокси-

Эти полимеры получены при взаимодействии 95% эпоксицированного полихлоропрена с аминами [8].



В настоящей работе исследована зависимость электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров от концентрации допанта и структуры допированных полимеров.

Вследствие допирования твердых полимеров йодом для всех исследованных полимеров сигнал ЭПР уширяется, что может быть объяснено спин-спиновым взаимодействием магнитных полей, которые существуют на соседних парамагнитных ионах. Поскольку ширина сигнала ЭПР зависит от расстояния между ними, увеличение концентрации парамагнитных ионов приводит к уширению линий. Ширина линий может увеличиться также вследствие ядерной квадрупольной релаксации с ядром иона йода. Эти результаты аналогичны данным в случае ПДМАФ. Значения g фактора указывают на то, что спин в основном локализован на атоме азота. Наблюдается прямолинейная зависимость между $\log \sigma$ и концентрацией ПМЦ до 3×10^{18} *спин/г*, после чего увеличение концентрации ПМЦ мало влияет на электропроводность (рис. 1).

109

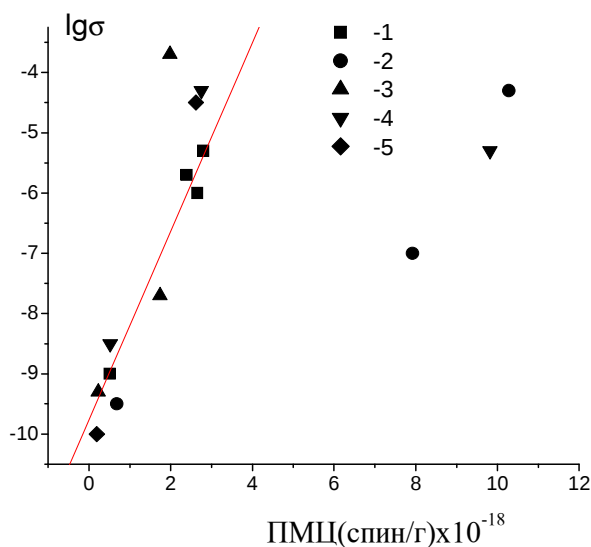


Рис. 1 Зависимость электропроводности от концентрации ПМЦ. ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), ПЗАФ(4), ПЗМОФ(5).

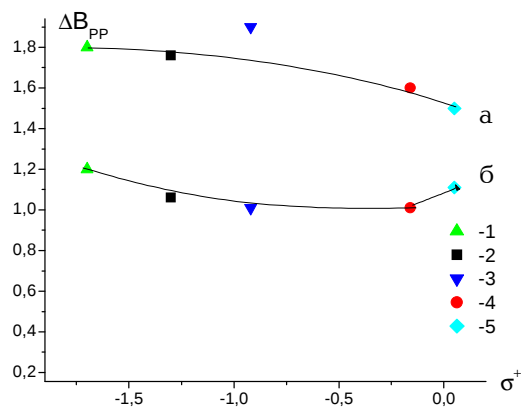
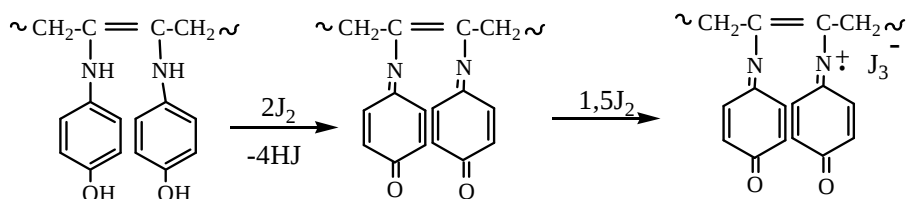


Рис. 2 Зависимость ширины сигнала ЭПР (ΔB_{PP}) от констант заместителей σ^+ : а – полимер, допированный йодом, $Y=1$ и б – недопированный полимер ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), ПЗАФ(4), ПЗМОФ(5).

Из приведенных данных следует, что в случае как недопированных, так и 50% допированных йодом полимеров с увеличением константы σ^+ ширина сигнала ЭПР уменьшается (рис. 2), концентрация ПМЦ увеличивается (рис. 3), за исключением ПЗМОФ. С увеличением значения константы σ^+ электропроводность увеличивается в случае допированных полимеров, а в случае недопированных полимеров она несколько уменьшается, но в последнем случае эти изменения близки к ошибкам эксперимента (рис. 4). Как показали исследования недопированных и допированных йодом полимеров П4ГФ,

последний легко окисляется йодом, вследствие чего в спектре ЭПР взаимодействия П4ГФ с йодом при стехиометрическом соотношении 1:2,3 в растворе ДМФА появляется сверхтонкая структура, состоящая из 3 компонент (рис. 5). Из этих данных следует, что полимер в растворе при действии йода имеет в основном следующее строение:



причем неспаренный электрон локализован на атоме азота.

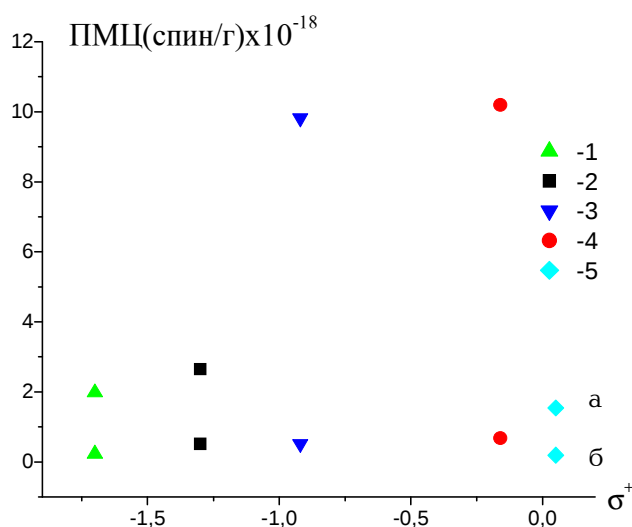


Рис. 3 Зависимость концентрации ПМЦ от констант заместителей σ^+ : а – полимер, допированный йодом, $Y = 1$ и б – недопированный полимер ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), ПЗАФ(4), ПЗМОФ(5).

Константа расщепления на азоте равна 0,67, в случае ПДМАФ – 0,71 и 0,51, а в случае N,N(ди-*n*-октил-*p*-фенилендиамин) и N,N(ди-втор-октил-*p*-фенилендиамин) она равна 0,62 мТл [7]. Полимер такого строения может образоваться в результате окисления *p*-гидроксифениламиногрупп йодом.

С целью проверки вышесказанного проведено окисление П4ГФ йодом в присутствии водного раствора гидроксида натрия. Полимер (поли(1,2-ди-(4-оксо-2,5-циклогексадиен-1-илиденамино)-1-бутен-1,4-диил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (П4ОЦГА), полученный окислением П4ГФ с 2 молями йода в присутствии 4 молей гидроксида натрия, отличается от исходного тем, что в ИК спектрах сильно уменьшаются относительные интенсивности поглощений

гидроксильных и аминогрупп при 3350-3400 и 1250-1270 см^{-1} . В ПМР спектрах полимеров вследствие сильного уширения химических сдвигов гидроксильных и аминогрупп (как и в случае *p*-аминофенола) идентифицировать их было невозможно.

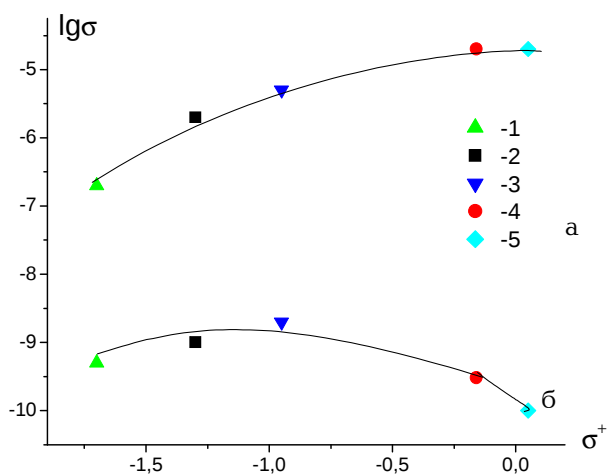


Рис. 4 Зависимость электропроводности от констант заместителей σ^+ : а – полимер, допированный йодом, $Y=1$, б – недопированный полимер: ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), ПЗАФ(4), ПЗМОФ(5)

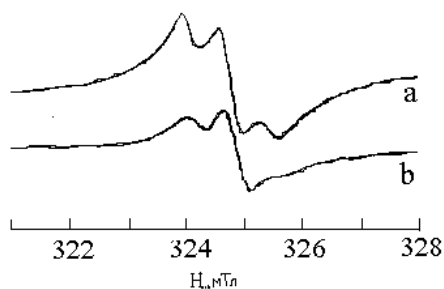


Рис. 5. Спектры ЭПР поглощения катион-радикала, полученного при взаимодействии П4ГФ (0,19 моль/л)(а) и П4ОЦГА (0,19 моль/л)(б) с йодом (0,44 моль/л) в ДМФА.

ЭПР спектр П4ОЦГА, допированного в растворе ДМФА йодом, идентичен со спектром допированного П4ГФ (рис. 5). Таким образом, П4ГФ сильно отличается тем, что легко окисляется до П4ОЦГА и, по всей вероятности, некоторое увеличение ширины линии ЭПР обусловлено тем, что P^+ допированного полимера соответствует в действительности не гидроксифениламинной группе, а хиноиминной.

С увеличением концентрации ПМЦ и уменьшением ширины сигнала ЭПР электропроводность увеличивается. Это объясняется теорией поляронов и биполяронов[10], согласно которой, одним из важных факторов, определяющих

электропроводность полимеров, является концентрация катион-радикалов (поляронов) и их подвижность. Уменьшение ширины сигнала ЭПР линий указывает на увеличение подвижности ПМЦ с увеличением константы σ^+ . Увеличение концентрации ПМЦ с увеличением константы σ^+ можно объяснить тем, что чем больше σ^+ , тем меньше скорость дальнейшего превращения катион-радикалов. А уменьшение значений ширины сигнала ЭПР, вероятно, обусловлено тем, что скорость обмена спинов в этом ряду увеличивается, т. е. активность катион-радикалов с увеличением σ^+ растет.

Энергия активации электропроводности меняется от 1,9 до -0,2 эВ. Высокие значения получаются, когда в ходе определения энергии активации протекали процессы, которые увеличивали электропроводность полимера, вследствие чего измеренная “энергия активации” получается выше ее истинного значения.

Экспериментальная часть

П4АФ, П3АФ, П4ГФ и ПЗМОФ получены взаимодействием эпоксицированного полихлоропрена с соответствующими аминами [8], очищены повторным переосаждением из диоксанового раствора водой.

Окисление П4ГФ йодом. П4ГФ растворяли в 25% водном растворе NaOH, добавляли йод, растворенный в водном растворе йодида калия. На моль П4ГФ брали 1 и 2 моля йода и 2 и 4 моля NaOH, соответственно. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на двое суток, отфильтровывали, осадок промывали водой, осаждали из ДМФА раствора водой.

Комплексы с йодом и бромом получали добавлением раствора йода в четыреххлористом углеводе к твердому полимеру определенного количества, выдерживали 2-3 дня, сливали раствор, полимер промывали четыреххлористым углеводом. Раствор титровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия, а полимер высушивали под вакуумом (0,2 кПа/Р2О5) до постоянного веса.

Электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измерена на приборе "Тераомметр Е6-137" двухконтактным методом. Спектры ЭПР записывали на приборе "SE/X – 2543" фирмы "Radiopan". Ошибка определения ширины линии спектра ЭПР и величины g-фактора составляла $\pm 0,01$ мТл и $\pm 0,001$, соответственно.

**ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՖԵՆԻԼԱՄԻՆԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՂՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ
ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԻ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻՑ**

**Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Ռ. Ա. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է տեղակալված ֆենիլամինային խմբեր պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության և պարամագնիսական կենտրոնների (ՊՄԿ) կոնցենտրացիայի կախվածությունը պոլիմերի

կառուցվածքից: Դիտվել է ուղիղ գծային կախվածություն $\lg(\kappa)$ և ՊՄԿ մինչև $3 \cdot 10^{18}$ սպին/գ կոնցենտրացիայի միջև: Պոլիմեր - դոպանտ 1:1 մոլային հարաբերության դեպքում տեղակալիչի σ^+ հաստատունի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում է էլեկտրահաղորդականությունը և ՊՄԿ կոնցենտրացիան, իսկ ԷՊՌ գծերի լայնությունը փոքրանում է: Էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է կատիոն ռադիկալների ակտիվությամբ:

DEPENDENCE OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND SPIN CONCENTRATION UPON THE STRUCTURE OF SUBSTITUTED PHENYLAMINO GROUP CONTAINING POLYMERS

A. A. DURGARYAN, R. A. ARAKELYAN, N. A. DURGARYAN,
R. A. ASATURIAN and A. A. AVETISSYAN

Dependence of electrical conductivity and spin concentration upon the structure of substituted phenylamino group containing polymers and different doping levels of iodine have been investigated. The increase in electrical conductivity and spine concentration with the increase in dopant concentration shows that cation radical species are generated in consequence of doping process. The $\lg\sigma$ (electroconductivity)-spin concentration curves showed liner behavior up to $3 \cdot 10^{18}$ spin/g concentration. With the increase of dopant concentration the increase in electrical conductivity and spine concentration and decrease in EPR line-width with the increase in substitution constant (σ^+) is observed at polymer-dopant molar ratio equal to 1:1. Thus, the more active cation radical, the greater electrical conductivity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Palmesano F., Centonze D., Zambonin P.G.* // Biosens.Bioelectron., 1994, v. 9, №7, p. 471.
- [2] *Prokes J., Krivka I., Stejskal J.* // Polymer International, 1997, v.43, p.117.
- [3] *Yano J., Kai S., Ogura K.* // J. Mater. Sci. Lett., 1993, v.12, №22, p.791
- [4] Пат. 5286364 (1994). США // С.А. 1994, v.120, N265292.
- [5] *Mueller K., Baumgarten M., Tyutyulkov N., Bietz F.* // Mol. Eng., 1995, v.4, №4, p.353.
- [6] *Chan H.S.O., Ng S.C., Hor T.S.A., Sun J., Tan K.L., Tan B.T.G.* // Eur.Polym.J.1991, v.27, №11, p.1303.
- [7] *Durgaryan A.A., Arakelyan R.A., Durgaryan N.A., Asaturian R.A., Beginyan R.M.* // Polym. Sci., Ser. A, 2000, v.42, p.910; Высокомолекулярные соединения, А, 2000, т.42, с. 1361.
- [8] *Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Аветисян А.А.* //Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с. 109.
- [9] *Риче К.Д., Седжер У. Ф.* Современные проблемы физической органической химии/ под ред. С.Коэн, Э.Стейтвизер, Р.Тафт. М., Мир, 1967.
- [10] *Moliton A.* Handbook of conducting polymers / Second edition, edited by Skotheimer T.A., Elsenbaumer R.L., Raynolds J.R., Marcel.dekker, inc, New York. Basel. Hong Kong, 1998, p. 605.

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И СТЕПЕНИ НАБУХАЕМОСТИ РЕДКОСШИТЫХ
ПОЛИВИНИЛТРИАЗОЛОВ**

**С. Ф. ХАЧАТРЯН, О. С. АТТАРЯН, М. С. МАЦОЯН,
Ф. С. КИНОЯН и Г. В. АСПАТЯН**

Лаборатория “Экслаб” Агентства по лекарствам и медицинским технологиям, Ереван
Ереванский государственный медицинский университет им М. Гераци
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 XI 2004

Предложен метод получения 1-винил-1,2,4-триазола в условиях межфазного катализа. Проведены радикальная полимеризация и сополимеризация полученного мономера, исследованы токсикологические свойства и степени набухаемости полученных поливинилтриазолов. Редкосшитые сетчатые поливинилтриазолы рекомендованы как средства для борьбы с ожирением.

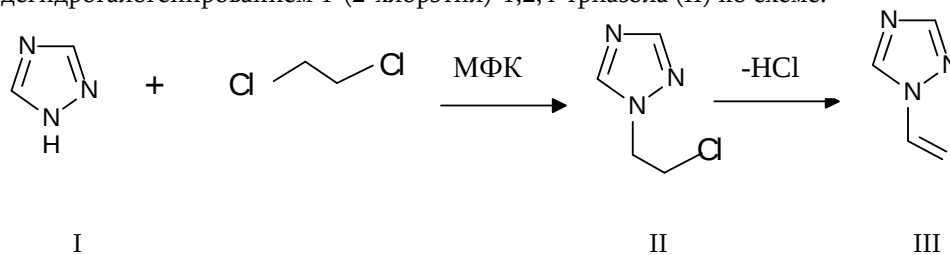
Табл. 2, библиограф. ссылки 11.

В медицине и биологии водорастворимые полимеры широко применяются в качестве заменителей плазмы крови, для стабилизации и очистки некоторых ферментов и в качестве веществ, которые удлиняют срок действия некоторых лекарственных препаратов. Отдельные типы водорастворимых полимеров могут служить для создания полимерных катализаторов [1-3]. Однако, несмотря на столь широкие и разнообразные области применения, ассортимент используемых в настоящее время водорастворимых полимеров невелик. Поэтому весьма актуальной задачей является создание новых типов водорастворимых полимеров на базе N-винилазолов.

Целью данной работы является разработка удобного метода синтеза 1-винил-1,2,4-триазола (III), получение на его основе сополимеров и исследование их свойств.

Описанные в литературе методы синтеза 1-винил-1,2,4-триазола имеют существенные недостатки, связанные с препаративными трудностями и невысокими выходами продуктов [4,5]. В данной работе предложен

двухстадийный метод получения 1-винил-1,2,4-триазола (III) путем прямого алкилирования 1,2,4-триазола (I) дихлорэтаном и последующим дегидрогалогенированием 1-(2-хлорэтил)-1,2,4-триазола (II) по схеме:



Стандартные условия по Макоше (вода, бензол, NaOH, ТЭБАХ) [6] не привели к желаемому результату. Алкилирование I идет медленно с невысокими выходами.

Нами установлено, что реакцию можно осуществить, используя систему твердая фаза – жидкость (диоксан-КОН-ТЭБАХ). Метод удобен тем, что алкилирование и элиминирование происходят одновременно в одном реакторе. Для успешного завершения второй стадии реакции элиминирования КОН прибавляют с избытком, т. к. часть его расходуется на образование хлористого винила. 1-Винил-1,2,4-триазол был выделен с выходом 68%.

В ИК спектре 1-винил-1,2,4-триазола имеются интенсивные полосы поглощения при 3090, 1640, 990, 910 см^{-1} , соответствующие колебаниям винильной группы, и в области 3107, 1512 см^{-1} – триазольному кольцу.

Исследование гомополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола проводили в воде и диметилформамиде в присутствии радикального инициатора – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70°C.

Доказательством протекания полимеризации по двойной связи служат данные ЯМР¹H и ИК спектроскопии. В ИК спектрах поли-N-винил-1,2,4-триазола исчезают полосы поглощения N-CH=CH₂ групп, но сохраняются полосы, характерные для триазольного цикла в области 3107, 1512 см^{-1} .

В спектрах ЯМР¹H мономера N-винил-1,2,4-триазола, снятых в (CD₃)₂SO, резонанс протонов винильной группы наблюдается в областях 5,7,8 и 5,00 (C=CH₂) и 7,12 м.д. (CH=C). В продукте гомополимеризации N-винил-1,2,4-триазола сигналы указанных протонов исчезают, и появляются широкие сигналы в области 4,50 м.д., соответствующие резонансу протонов N-CH в полимерной цепи.

Гомополимеры N-винил-1,2,4-триазола не токсичны и представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, воде, но не растворимые в ацетоне, бензоле, эфире и углеводородах. Характерные параметры вязкости и температуры размягчения полученных гомополимеров имеют следующие значения: $[\eta]$ (дл/г при 20°C в воде 0,53-0,44; температура размягчения 220-240°C.

Исследование термодеструкции поливинилтриазола показало, что ускорение разложения полимера начинается при 350°C, сопровождается отрывом триазола, который был идентифицирован по температуре плавления ($t_{\text{плав.}}$ 118-120°C) и методом ГЖХ.

Поскольку гомополимеры винилтриазола хорошо растворимы в воде, можно было ожидать, что его редкосшитые сополимеры будут водонабухающими, что представляет определенный практический интерес. С этой целью нами получены редкосшитые сетчатые сополимеры винилтриазола с *п*-дивинилбензолом (ВТА-ДВБ). Количество последнего варьировало в пределах 2-5%. Степень набухаемости для сополимеров на основе поливинилтриазола в воде составляет 1000-1100%.

Синтезированные редкосшитые гидрогели на базе поливинилтриазола можно использовать как препараты, способные многократно увеличивать свой объем в желудке и тем самым создавать эффект “насыщенности”, затем выводиться из желудка через кишечник. Такие препараты широко применяются для борьбы с ожирением как средства для похудения [7]. С учетом сорбционных свойств их применяют также и как энтеросорбенты для лечения пищевых и других отравлений, аллергических заболеваний [8,9].

Эффективность набухания ПВТА-ДВБ изучена при различных pH, где концентрация водного раствора едкого натра составляла от 0,1 до 4,0N, а соляной кислоты – 0,1-0,4N, в течение 10 мин, количество взятого ПВТА составляет 1 г (табл. 1).

Таблица 1

Набухаемость 1 г редкосшитого гидрогеля на базе поливинилтриазола (ВТА: ДВБ 98:2), $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ мин

Концентрация раствора в N	Набухаемость в % от исходного
NaOH 4,0	250
NaOH 0,5	1400 (1000)*
NaOH 0,2	1400
NaOH 0,1	1600
H ₂ O	1100 (1000)*
C ₂ H ₅ OH	900
HCl 0,1	2100
HCl 0,2	1800
HCl 0,4	1800

* Сополимер ВТА ДВБ 95:5 %.

Как видно из табл. 1, набухаемость поливинилтриазола в кислой среде превышает набухаемость в нейтральной и щелочной средах. Эти данные подтверждают возможность его использования для набухания в желудке, где pH составляет около 1,5. С этой целью нами проведены исследования набухания ПВТА-ДВБ в среде искусственного желудочного сока в течение 10 мин. Для сравнения был использован широко используемый лекарственный препарат “Боди форм” фирмы “Ферросан” (Дания), имеющий тот же механизм

действия на организм, что и синтезированные нами сорбенты. При приеме по 4-5 таблеток за 20-30 *мин* до еды лекарство набухает в желудке, давит на стенки желудка, тем самым возникает чувство насыщаемости, в связи с чем человек намного уменьшает количество потребляемой пищи. Данные набухаемости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эффективность набухаемости 1 г сорбента ВТА-ДВБ и 1 г препарата “Боди форм” в воде, в 0,1N HCl и в искусственном желудочном соке в течение 10 мин

Концентрация раствора в N	Набухаемость 1 г сорбента ВТА-ДВБ в % от исходного	Набухаемость препарата “Боди форм” в % от исходного
Искусственный желудочный сок	1600	300
H ₂ O	1100	350
HCl 0,1	2100	250

Как видно из табл. 2, ПВТА-ДВБ, по сравнению с известным лекарственным препаратом, имеет более высокую степень набухаемости как в чистой воде, так и в искусственном желудочном соке. Синтезированные редкосшитые сетчатые сополимеры на основе винилтриазола можно рекомендовать как средства для борьбы с ожирением.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H сняты на приборе “Mercury-300 Varian” 300 МГц (CD₃)₂SO, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре “Perkin Elmer 1600 FTIR” для мономеров в тонком слое, полимерных образцов в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ГЖХ анализ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка 1,5 м x 3 мм, заполненная инертном AW-HMD (0,20-0,25 мм) пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде. ТГА полимеров на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы “МОМ” (Венгрия) системы “Паулик-Паулик-Эрдей” при скорости нагрева 5 °С/мин в интервале 20-500°C, навеска полимерных образцов около 50 мг.

ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. ДМФА использовали марки «ч.д.а.», воду – дистиллированную.

1-Винил-1,2,4-триазол. Смесь 6,9 г (0,1 моля) 1,2,4-триазола, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ в 50 мл диоксана нагревали до 80°C в течение 0,5 ч. Затем добавили 39,6 г (0,4 моля) дихлорэтана. Нагрев продолжали при интенсивном перемешивании в течение 5 ч. После чего добавили еще 11,2 г (0,2 моля) едкого калия и продолжали перемешивание еще 2 ч. Затем смесь охладил до 20 °C, отфильтровали и после удаления диоксана

остаток разогнали в вакууме. Получено 6,5 г (68 %) 1-винил-1,2,4-триазола с т. кип. 58-60/10 мм, n_D^{20} 1,5100 [5]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1512 (кольцо), 1640 (C=C), ЯМР¹H спектр (CD_3)₂SO, (δ , м.д.: 8,38с (1H,5-H), 7,93 с (1H, 3-H) 7,12 д.д. (1H, N=C-H, J=15,8 и 9,0 Гц), 5,78д. (1H,=CH, J=15,8 и 1,6 Гц), 5,00д (1H,=CH, J=9,0 и 1,6 Гц).

Радикальная полимеризация 1-винил-1,2,4-триазола. Полимеризацию 1-винил-1,2,4-триазола проводили в среде ДМФА в течение 4 ч при 70°C, в запаянных ампулах. Концентрация мономера 1 моль/л, концентрация инициатора ДАК 0,01 моль/л. Дозировку реагентов в ампулах проводили в атмосфере аргона. Реакционную смесь дегазировали в вакууме. Поли-1-винил-1,2,4-триазол выделяли осаждением и очищали из раствора ДМФА бутанолом, а из водного раствора – ацетоном, сушили при 55°C в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость поливинилтриазолов измеряли в ДМФА при 20(0,5) С. Поливинилтриазол был выделен с выходом 95%.

Сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола с п-дивинилбензолом. Смесь 9,5-9,8 г 1-винил-1,2,4-триазола, 0,5-0,2 г п-дивинилбензола и 0,05 г ДАК в 25 мл ДМФА выдерживали в запаянной ампуле в течение 7 ч при 70°C. Ампулу вскрывали, содержимое разбавляли 50 мл ДМФА. К образовавшемуся гелю при перемешивании прибавляли 300 мл ацетона. Выпавший белый осадок переносили в аппарат Сокслета и экстрагировали ацетоном до полного удаления ДМФА (24 ч). Сополимер высушивали при 55°C/1 мм до постоянной массы. Выход составляет 98-99%.

Исследование полимера на токсичность было проведено согласно методическим указаниям правил доклинической оценки безопасности фармакологических средств [10,11]. Для определения среднесмертельной дозы (LD₅₀) использовано 28 белых беспородных мышей (самцы массой 20 ± 2 г) – 4 группы по 7 мышей в каждой. Полимер с помощью желудочного зонда вводился в желудок мышам в дозах 1000, 2000, 3000 и 4000 мг/кг. Животные наблюдались в течение 14 дней.

Полученные результаты показали, что максимально возможная вводимая пероральная доза для мышей составляет 4000 мг/кг. При введении указанной дозы гибель животных в течение 14 дней не наблюдалась, поэтому определение среднесмертельной дозы (LD₅₀) не представлялось возможным, ее значение больше 4000 мг/кг.

1-ՎԻՆԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՆ: ԿԱՐԿԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՏՐԻԱԶՈԼՆԵՐԻ ՏՈՔՍԻԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՈՒՌՉԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ս. Ֆ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՅՈՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ Ե Գ. Վ. ՀԱՍՏՐԱԹՅԱՆ**

Առաջարկված է միջֆազ կատալիզի պայմաններում 1-վինիլ-1,2,4-տրիազոլի ստացման եղանակ: Ուսումնասիրված են ստացված մոնոմերի

ռադիկալային պոլիմերիզացիան և սոպոլիմերիզացիան, նրանց տոքսիկոլոգիական հատկությունները և ուռչելիության աստիճանը: Կարված պոլիմերիկ տրիազոլները առաջադրված են որպես ճարպակալության դեմ պայքարի միջոցներ:

SYNTHESIS AND POLIMERIZATION OF 1-VINIL-1,2,4-TRIAZOL INVESTIGATION OF TOXICOLOGICAL CHARACTERISTICS AND THE LEVEL OF SWELLING SUTURED POLIVINTRIAZOLS

**S. F. KHACHATRYAN, H. S. ATTARYAN, M. S. MACOYAN,
F. S. KINOYAN and G. B. ASRATYAN**

Suggested is a method for obtaining 1-vinyl-1,2,4-triazol in conditions of inter-phase catalysis. The radical polymerization and so-polymerization of obtained monomer are investigated, the level of swelling and the toxicological characteristics are examined. The sutured retinal polyviniltriazol are recommended as anti-fat agents.

The purpose of this work is to establish an adequate method of the synthesis of 1-vinyl-1,2,4-triazol, the obtaining of so-polymers and the investigation of its characteristics on its basis. In this particular work a two-stage method is suggested for obtaining of 1-vinyl-1,2,4-triazol, by straight alkilization of 1,2,4-triazol with dichlorethan and subsequent dehydrohalogenization 1-(2-chlorethil) 1,2,4-triazol. The reaction can be accomplished by the system of solid phase - liquid (dioxan-KOH-TEBACH). 1-vinyl-1,2,4-triazol was eliminated with the exit of 68%.

The proof of the process of polymerization by the binary link are the data of PMR ¹H и IR spectroscopy. Homopolymers of N-vinyl-1,2,4-triazol are white powder-like substances, soluble in DMFA, DMSO, water, and not soluble in acetone, benzol, ether, and in hydrogen carbon. Characteristic parameters of viscosity and the temperature of colliquation of obtained homopolymers have the following meaning ($[\eta]$ $\frac{\text{ml}}{\text{g}}$ under 20°C in the water 0.53-0.44; temperature of colliquation 220-240°C).

Investigation of the thermo-destruction of polyviniltriazol has shown, that the ускорение resolution of the polymer starts at the temperature of 350°C accompanied with extracting of triazol, which was identified on the temperature of melting (t_{melting} -118 120°C) and by the method of GLCH.

Based on the fact that the homopolymers of viniltriazol are well soluble in the water, it can be anticipated, that its редкосшитые so-polymers will be water-swelling, which has a particular practical interest in itself. With that purpose we have obtained sutured retinal so-polymers of viniltriazol with p-divinilbenzol (VTA-DVB). The quantity of later varied in the range of 2-5%. The level of swelling for so-polymers on the bases of polyviniltriazol in the water is 1000-1100%.

The synthesized редкосшитые hydrohels on the basis of polyviniltriazol can be used as specimens with the ability multi-enlargement of its volume in the stomach and by this to establish an effect of "saturation", and afterwards to be eliminated from the stomach by intestine. Such specimens are widely used as anti-fat drugs. On the other hand taking into account its sorbtional characteristics as enterosorbents for the treatment of food and other poisoning, allergic diseases. The investigation of the toxicological characteristics of the polymer were conducted based on the methodological indications of rules of pre-clinical evaluation of safety of pharmacological agents. PVTА-DVB in comparison with the well-known drug has much higher level of swelling in pure water,

as well as in artificial gastric solution. The synthesis of sutured retinal so-polymers on the basis of vinyltriazol can be recommended as anti-fat agents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химический энциклопедический словарь. М., 1983, с.457.
- [2] *Триаханова Г.А., Григорянц И.К.* // Пластические массы, 1998, N 3, с.35.
- [3] *Шерингтон Д.К., Ходж П., Кунитакэ Т., Питтман У.У., Фрехт Дж. Дж., Стюарт Дж. М., Гейт М.Дж.* Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. М., Мир, 1983.
- [4] *Horff Н.Н., Liray М.* // Makr. Chem., 1963, v. 66, p. 157.
- [5] *Махно Л.П., Ермакова Т.Г., Домнека Е.С., Татарова Л.А., Скворцова Г.Г., Лопырев В.А.* А.с. 444584 (СССР) 1975 // Б.И. 1975, №11.
- [6] *Яновская Л.А., Юфит С.С.* Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982, с.146.
- [7] *Климов А.Н., Никульчева Н.Г.* Обмен липидов и липопротеидов и его нарушения. Санкт-Петербург, Медицина, 1999.
- [8] *Горчаков В. Д., Сергиенко В.И, Владимиров В.Г.* Селективные гемосорбенты, М., Медицина 1989, с. 122.
- [9] *Бороян Р.Г.* Клиническая фармакология, Ереван, 1990, с. 197.
- [10] Государственная фармакопея СССР, 1990, вып. 2, с. 182.
- [11] Руководящий нормативный документ "Правила доклинической оценки безопасности фармакологических средств", М., 2000.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.183.9+547.477.1

ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА СОЛЕЙ ЛИМОННОЙ И ИЗОЛИМОННОЙ КИСЛОТ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННОГО РАСТВОРА

А. Е. АГАДЖАНЫН

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван

Поступило 21 III 2005

Изучен процесс обессоливания и обесцвечивания раствора смеси солей лимонной кислоты путем последовательного пропускания пермеата цитратного ферментационного раствора через три ионообменные колонки, заполненные сульфокатионитом в Na^+ - форме, среднеосновным анионитом в цитратной форме и ионосорбентом в Cl форме. Определены оптимальные параметры ионитового способа обессоливания и обесцвечивания цитратного пермеата. Разработан эффективный способ регенерации анионита, позволяющий возврат основного количества сорбированного на нем цитрат-иона в технологический цикл. Определены технологические параметры выделения и очистки цитрата натрия из обессоленного и обесцвеченного пермеата. Разработан метод выделения и очистки монокальевой соли изолимонной кислоты из цитратного маточника. Разработанный способ позволяет в укороченном цикле с минимальным расходом щелочи и большой удельной производительностью ионообменных смол получать высокоочищенные соли лимонной кислоты.

Рис. 2, библиографических ссылок 18.

Соли лимонной кислоты широко используются в пищевой, фармацевтической, химической промышленности и т.д. [1-5]. Изолимонная кислота и ее соли используются в медицине, биохимических исследованиях и т.д. [6].

Обычно цитраты щелочных металлов получают путем взаимодействия лимонной кислоты с соответствующей щелочью [7]. Известно, что лимонная кислота из ферментационного раствора выделяется путем ее осаждения известковым молоком с последующим растворением цитрата кальция серной кислотой, отделением сульфата кальция из раствора и получением лимонной кислоты из фильтрата обесцвечиванием, обессоливанием, выпаркой,

кристаллизацией и сушкой. Таким образом, получение цитратов вышеуказанным способом является многостадийным, трудоемким и дорогим.

В литературе приводятся и другие способы получения цитратов щелочных металлов [8,9].

Нами разработан способ получения цитрата натрия из ферментационного раствора, минуя стадию выделения лимонной кислоты [10-11].

Целью настоящей работы была оптимизация отдельных стадий выделения цитрата натрия из ферментационного раствора и разработка способа выделения соли изолимонной кислоты из цитратного маточника.

Условия эксперимента

Обессоливание и обесцвечивание цитратного пермеата (рН 4,6), состоящего из эквимольной смеси одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия, осуществляли путем последовательного пропускания пермеата цитратного ферментационного раствора по направлению снизу вверх через три ионообменные колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2х8 в Na^+ -форме, анионитом ЭДЭ-10П в цитратной форме и ионсорбентом ИА-1р в Cl^- форме. Скорость подачи раствора регулировали перистальтическим насосом «Masterflex» (США). Ионообменные колонки имели следующие размеры – сечение 7 см², высота 40 см. Пермеат цитратного раствора получали пропусканием фугата ферментационного раствора через капроновую мембрану с размером пор 0,1 мкм марки МИФИЛ (Республика Беларусь). Регенерацию смолы и их перевод в вышеуказанные формы осуществляли известным способом [12]. Концентрацию лимонной кислоты и ее солей определяли спектрофотометрическим методом, основанным на измерении оптической плотности (ОП) пентабромацетона, получаемого из лимонной кислоты путем ее окисления и бромирования. Измерение ОП хлороформного экстракта пентабромацетона проводили на спектрофотометре “Perkin – Elmer 550 S” UV-VIS (США) при длине волны 245 нм [13]. Содержание лимонной кислоты и ее солей определяли также комплексометрическим титрованием [14]. Изолимонную кислоту определяли энзиматическим методом [15]. Содержание сухих веществ (СВ) в растворе определяли рефрактометрическим методом на рефрактометре “RL-3” (Польша), катионитов – атомно-абсорбционным методом на приборе “AAS-1” (Германия). Цветность раствора определяли измерением оптической плотности раствора по отношению к дистиллированной воде при длине волны 440 нм. Содержание анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) в цитратном растворе определяли согласно методу [16]. Вакуум-упаривание цитратных растворов проводили при остаточном давлении 0,08-0,13 МПа и температуре 55-60°C.

Приведенные в работе результаты усреднены по данным трех опытов.

Результаты и их обсуждение

Ферментационный раствор соли лимонной кислоты, полученный культивированием штамма дрожжей *Yarrowia lipolytica* в питательной среде, содержит 75-80 г/л цитрата натрия [9]; солевой состав ферментационного раствора, без учета в нем иона натрия, по катиону составляет 0,037 г-экв/л.

Для эффективного осуществления сорбционного способа обессоливания цитратного раствора необходимо выяснить формы сорбируемых ионов в пермеате. В цитратном ферментационном растворе (рН 4,6) остальные металлы, за исключением кальция, в основном находятся в катионной форме (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). Так как при вышеуказанном значении рН в пермеате кальций находится в CaHCit форме [17], на стадии обессоливания для очистки раствора от него необходимо соединение перевести в заряженную форму. В зависимости от рН среды кальций в растворе лимонной кислоты находится в CaH_2Cit^+ (рН 1(3), CaHCit (рН 3,5±6,5) или CaCit^- (рН=7±10) формах [17]. Перевод соединения CaHCit в катионную форму можно осуществлять либо подкислением пермеата цитрата натрия лимонной кислотой до рН 2,5, либо на последнем этапе биосинтеза лимонной кислоты путем регулирования щелочной подтитровкой ферментационного раствора.

Обессоливание подтитрованной лимонной кислотой до рН=2,5 пермеата осуществляли фронтальным методом по схеме катионит-анионит-ионосорбент. Количество смолы, загружаемой в каждую колонку, определяли исходя из общего количества катионов, анионов и окрашенных компонентов в пермеате, а также обменной емкости выбранных ионообменных смол. Концентрация цитрат-иона и содержание СВ в выходящем из ионосорбентовой колонки растворе в зависимости от объема пропущенного через один объем смолы раствора на стадии обессоливания и обесцвечивания приведены на рис. 1.

Из обменной емкости катионита, минерализованности цитратного пермеата и из полученных данных следует, что на стадии обессоливания ~85% присутствующего в катионите иона натрия обменивается ионами примесей пермеата (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). В обессоленном и обесцвеченном растворе цитрата натрия содержание вышеуказанных металлов следовое. Результаты анализа анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) в нем показали, что на этой стадии удастся очистить пермеат от вышеуказанных ионов.

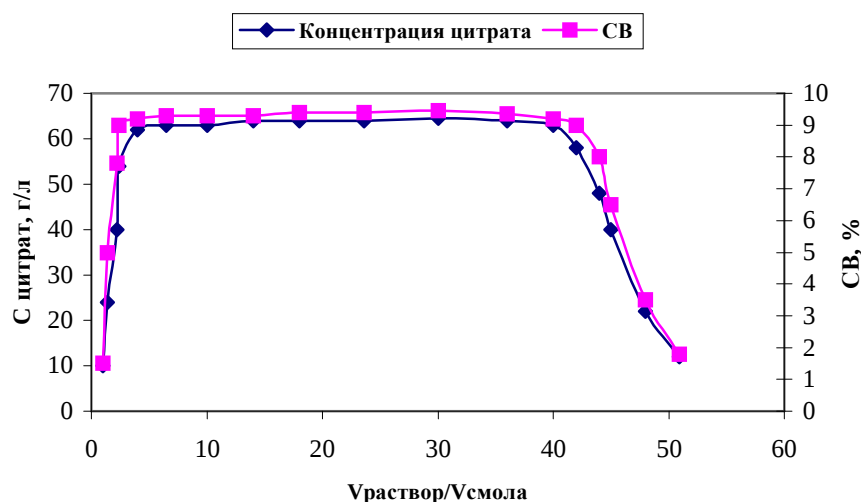


Рис. 1. Изменение СВ и концентрации цитрат-иона в растворе в процессе обесцвечивания и обессоливания пермеата.

Что касается работы третьей обесцвечивающей колонки, то на ионосорбенте ИА-1р происходит поглощение основного количества окрашенных компонентов пермеата. В обессоленном и обесцвеченном растворе цитрата натрия остается лишь опалесценция, имеющая молочный цвет, освободиться от которого можно как фильтрацией раствора через подушку из активного осветляющего угля марки “ОУ-В” толщиной 0,5 см, так и путем ультрафильтрации цитратного раствора через капроновую мембрану с размером пор 0,01 мкм.

Как видно из рис. 1, на стадии обессоливания и обесцвечивания устанавливается стационарный фронт обмена между примесями пермеата и противоионами смол, т. к. изменения величины СВ в процессе не происходит. Лишь в конце процесса во время водной промывки смол СВ раствора резко начинает снижаться. Из полученных данных следует, что при обессоливании и обесцвечивании пермеата через один объем каждой смолы можно пропускать до 42 объемов раствора. При этом объем смолы во всех колонках одинаковый.

После завершения пропускания цитратного раствора колонки с той же последовательностью промывали обессоленной водой до снижения концентрации цитрат иона в выходящей из третьей колонки жидкости до 1,5-2,0 г/л. Опыты показали, что если смолы в катионитовой и ионосорбентовой колонках после водной промывки можно подвергнуть регенерации (т. к. на них не происходит сорбция целевого компонента), регенерация анионита в такой форме может привести к большой потере цитрата. Поэтому обычно применяют доработку анионита путем подключения к другой колонке [17]. Процесс элюции цитрат-иона нами проведен следующим образом: через слой анионита с постоянной линейной скоростью (0,15 м/ч) пропускали 0,5 л

раствор гидроокиси натрия и в собранных фракциях определяли рН, СВ и концентрацию цитрат и неорганических (Cl^- , SO_4^{2-}) анионов (рис. 2).

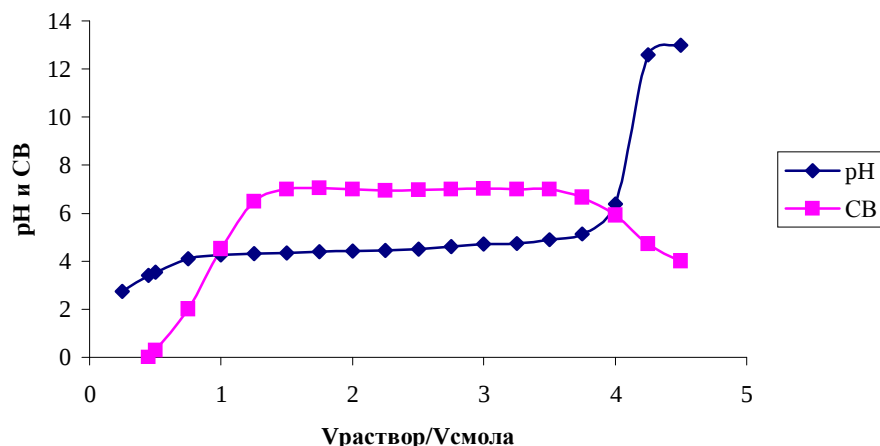


Рис. 2. Изменение значения рН и СВ в выходящем из смолы растворе в процессе элюирования цитрат-иона.

Как видно из полученных данных, если в диапазоне объема элюата 3,75-4,5 на один объем смолы наблюдается крутой подъем кривой рН, то в диапазоне 1÷3,75 на один объем смолы изменение величины рН элюата незначительно. Крутой подъем величины рН выходящего из смолы раствора свидетельствует о завершении процесса перехода смолы из солевой формы в гидроксильную. При элюции цитрата в диапазоне $1,35 \pm 3,75$ объема на один объем смолы раствора устанавливается стационарный фронт десорбции и среднее значение СВ элюата составляет 7%. Дальнейшее увеличение объема элюата приводит к резкому спаду значения СВ в элюате.

В собранном до 3,75 объема элюате Cl^- и SO_4^{2-} ионы отсутствуют и он присоединяется к основному раствору цитрата натрия. Сорбированные неорганические анионы и остаточный цитрат элюируется с анионита при величине рН выходящего из смолы раствора больше 6,5. Из цитратсодержащих солевых элюатов можно получить кристаллы цитрата натрия для технических нужд.

Таким образом, при щелочной обработке анионита, помимо регенерации смолы с переводом ее из солевой формы в гидроксильную, удастся получить основное количество $\sim(85\%)$ сорбированного на смоле цитрата в очищенном от неорганических анионов виде.

Собранные фракции обессоленного и обесцвеченного раствора цитрата натрия объединяли и рН раствора подтитровкой 40% раствором едкого натра доводили до 8,3. Далее подтитрованный раствор трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты подвергали вакуум-упариванию до появления первых

кристаллов в растворе (до концентрации цитрата натрия в растворе (530 г/л) и упаренный раствор переводили в кристаллизатор; перемешивая в течение 1 ч, охлаждали до 14-15°C и выдерживали при этой температуре в течение 4 ч. Выпавшие из раствора кристаллы отделяли фильтрацией. Кристаллы высушивали при 45-47°C до постоянного веса, а маточный раствор вновь упаривали до появления кристаллов. Аналогично первой ступени кристаллизации выделяли вторую порцию кристаллов цитрата натрия. После сушки кристаллы объединяли.

При биосинтезе лимонной кислоты с использованием вышеуказанного штамма-продуцента в ферментационном растворе накапливается также изолимонная кислота до ~10% от общего количества лимонной кислоты [10]. Так как изолимонная кислота и ее натриевая соль не кристаллизуются, они в основном накапливаются в цитратном маточнике. Опыты показали, что в результате захвата части маточника содержание натриевой соли изолимонной кислоты в выделенных кристаллах цитрата натрия доходит до 1,5%. Очистку кристаллов цитрата натрия от изоцитрата проводили перекристаллизацией из воды известным способом. После фильтрации отжатые кристаллы промывали охлажденным (8-10°C) 96% этанолом (0,5 объем на объем кристаллов) и высушивали. В результате получены двухводные кристаллы цитрата натрия с содержанием основного вещества не менее 99,7(0,3%.

После двухступенчатой кристаллизации соотношение цитрат-иона и изоцитрата в маточном растворе составляет примерно 1:1,5. Для получения монокалиевой соли изолимонной кислоты вначале полученный маточный раствор подвергали обессоливанию путем пропускания его через КУ-2х8 в Н⁺-форме, затем обессоленный раствор упаривали до концентрации изолимонной кислоты, равной ~400 г/л, после чего рН упаренного раствора с помощью 40% раствора едкого калия доводили до величины 3,5-3,7, не допуская повышения температуры выше 30°C. При перемешивании монокалиевую соль изолимонной кислоты кристаллизовали сначала при комнатной температуре в течение 5-6 ч, а затем при температуре 4-6°C в течение 20 ч. [18]. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, отжимали и промывали равным объемом 50%-ого охлажденного этанола (2-4°C), а затем охлажденной водой (3-5°C) и снова 96% этанолом (5-7°C). Кристаллы сушили при комнатной температуре до постоянного веса. После одной перекристаллизации из воды получали чистые кристаллы монокалиевой соли изолимонной кислоты. Содержание основного вещества в кристаллах 99,4%. Удельное вращение полученной соли $[\alpha]_D^{25} = +20,1$ (0,1 м раствор в воде) соответствует литературным данным [18].

Полученный продукт – монокалиевая соль изолимонной кислоты является ценным препаратом, а за счет его выделения снижается себестоимость основного продукта. Выход натрия лимоннокислого трехзамещенного с двумя молекулами воды с учетом возврата маточного раствора в технологический цикл составляет 85,7 %, выход монокалиевой соли изолимонной кислоты из цитратного маточника 58%.

Разработанный метод позволяет в укороченном цикле, минуя стадии выделения лимонной кислоты из пермеата, с минимальным расходом щелочи и с большой удельной производительностью ионообменных смол получить высокоочищенные разноразмещенные соли лимонной кислоты.

ՖԵՐՄԵՆՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ ԿԻՏՐՈՆԱԹՎԻ ԵՎ ԻՋՈԿԻՏՐՈՆԱԹՎԻ ԱՂԵՐԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ԵՎ ՄԱՔՐՈՒՄԸ

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կիտրոնաթթվի աղերի լուծույթի աղազրկման պրոցեսը ֆերմենտացիոն լուծույթի Na^+ -ձևի սուլֆոկատիոնիտով, ցիտրատ-ձևի միջին հիմնային անիոնիտով և Cl^- -ձևի իոնոսորբենտով հաջորդական լիցքավորված երեք իոնափոխանակային աշտարակներով պերմեատի անցաթողումով: Որոշվել են իոնափոխանակման եղանակով ցիտրատային պերմեատի աղազրկման և գունազրկման պրոցեսի օպտիմալ ցուցանիշները: Մշակվել է անիոնիտի ռեգեներացիայի էֆեկտիվ եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս խեղդի վրա կլանված ցիտրատի հիմնական մասը վերադարձնել տեխնոլոգիական ցիկլ: Որոշվել են աղազրկված և գունազրկված պերմեատից նատրիումի ցիտրատի անջատման և մաքրման տեխնոլոգիական ցուցանիշները: Մշակվել է ցիտրատային մայր լուծույթից իզոկիտրոնաթթվի մոնոկալիումական աղի անջատման և մաքրման եղանակ: Մշակված եղանակը հնարավորություն է տալիս հիմքի մինիմալ ծախսով և իոնափոխանակային խեղդերի բարձր տեսակարար արտադրողականությամբ ստանալ նատրիումի ցիտրատի և կալիումի իզոցիտրատի մաքուր բյուրեղներ:

ISOLATION OF SALTS OF CITRIC AND ISOCITRIC ACIDS FROM THE ENZYME SOLUTION

A. Ye. AGHAJANYAN

The process of desalting and discoloring of the solution of citric acid salts mixture through consistent gating of citrate enzyme solution permeate through three ion-exchange columns filled with sulfocationite in Na^+ form, average basic anionite in citric form and ion-sorbent in Cl^- form has been studied. Optimal parameters of ionite method of desalting and discoloring of citric permeate have been determined. An effective method of regeneration of anionite has been developed which provides the return of the basic amount of the citrate ion sorbed on it into the technological cycle. Technological parameters of isolation and purification of sodium citrate from desalted and discolored permeate have been determined. A method of isolation and purification of monopotassium salt of isocitric acid from citrate mother solution has been developed. The developed method allows to obtain highly purified salts of citric acid in a shortened cycle with minimal consumption of alkali and high specific productivity of ion-exchange resins.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карклиньш Р.Я., Лиепиньш Г.К.* Микробный биосинтез лимонной кислоты. Рига, Зинатне, 1993, с. 580.
- [2] Пат. №5505979 (1997) США // РЖХ 1998, 18 Р 1196 П.
- [3] Пат №4895980 (1990) США // РЖХ 1991, 14 О 96П.
- [4] Заявка №4328577 (1996) ФРГ // РЖХ 1997, 14 О 250 П.
- [5] Пат №4965013 (1990) США // РЖХ 1991, 20Р 2038 П.
- [6] Пат №5643963 (1998) США // РЖХ 1999, 7Р 260 П.
- [7] Пат №96439 (1990) СРР // РЖХ 1990, 5Н39П.
- [8] ЕП №324210 А (1988) // РЖХ 1989, 15О 83П.
- [9] *Раминя Л.О., Озолинъ М. Я.* // В сб. "Биосинтез оксикислот и кетокислот микроорганизмами". Р., Зинатне, 1984, с. 35.
- [10] *Арзуманов Е.Н., Агаджанян А.Е.* Пат России N 2090611 (1996).
- [11] *Агаджанян А.Е.* Пат Республики Армения №571 А2 (1996) // РР Մրդյունաբերության նեփախնություն, 1999, №2, 50.
- [12] *Волжинский А.И., Константинов В.А.* Регенерация ионитов. Л., Химия, 1990, с. 238.
- [13] *Жаболевская Н.А., Агеев Л.М.* // Хлебопекарная и кондитерская промышленность, 1968, №5, с. 22.
- [14] *Ламба Я.К., Крамзака И.Р., Карклинь Р.Я., Раминя Л.О.* // Изв. АН Латвийской ССР, 1988, №2, с. 77.
- [15] *Methods of enzymatic food analysis*, Boehzinger Mannheim, 1984, p. 13.
- [16] Практикум по физико-химическим методам анализа // под ред. Петрухина О.М., М., Химия, 1987, с. 91.
- [17] Ионообменные методы очистки веществ // под ред. Чикина Г.А., Мягкого О.Н., Воронеж, ВГУ, 1984, с. 283.
- [18] *Ленских Г.В., Романова И.Б., Шишканова Н.В.* А. С. СССР №969036 А (1981), ДСП.

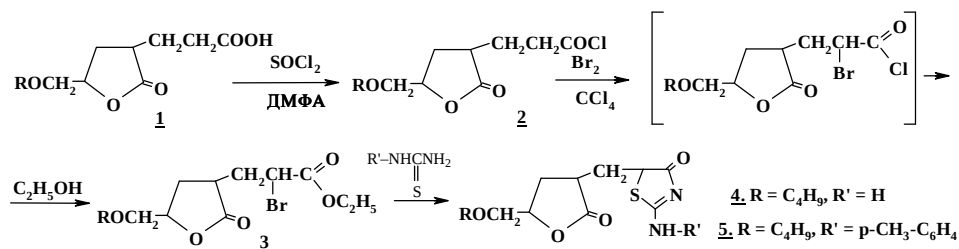
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.294.314.08 + 547.789.1 + 547.791(088.8)

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ КАРБОКСИЛАКТОНОВ

Известно, что многие природные и синтетические соединения, содержащие γ -лактонное кольцо, обладают различными полезными свойствами и, в частности, проявляют широкий спектр биологического действия. В этом ряду особое место занимают лактонсодержащие гетероциклические соединения, отдельные представители которых проявляют кардиоваскулярную, противовоспалительную, гипотензивную активность и т.д. [1-4].

Ранее нами было показано, что карбоксилактоны успешно применяются в качестве исходных для синтеза некоторых классов лактонсодержащих гетероциклических соединений [5,6]. В продолжение исследований в этой области нами показано, что взаимодействие 2-(2'-этоксикарбонил-2'-бром)этил-4-алкоксиметилбутанолидов с тиомочевинной и арилтиомочевинами приводит к новым лактонсодержащим гетероциклическим соединениям – 2-(2'-амино- или ариламино-4'-тиазолидон-5'-ил)метил-4-алкоксиметилбутанолидам. Поставленная цель достигается по следующей схеме:



2. Выход 68%, т.кип. 168-170°C/1 мм; n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,1255.

ИК спектр (в тонком слое), ν , cm^{-1} : 1770(C=O лактон), 1730(C=O ангидр.), 1130, 1180(C-O-C).

3. Выход 70%, т.кип. 148-149°C/1 мм; n_D^{20} 1,4681, d_4^{20} 1,1492. Найдено, %: C 47,95; H 6,40; Br 22,65. $C_{14}H_{23}O_5Br$. Вычислено, %: C 47,86; H 6,55; Br 22,79. R_f 0,46 (этанол:бензол:гексан-1:1:3), "Silufol UV-254".

ИК спектр (в тонком слое), ν , cm^{-1} : 1770(C=O лактон), 1735(C=O сл.эфир), 1125, 1180, 1260(C-O-C), 680(C-Br).

4. Выход 60%, т.пл. 175-176°C; Найдено, %: C 52,10; H 6,55; N 9,45. S 10,45. $C_{13}H_{20}N_2O_4S$. Вычислено, %: C 52,00; H 6,67; N 9,33. S 10,67. R_f 0,44 (этанол:бензол-1:5), "Silufol UV-254".

ИК спектр (в суспензии вазелина), ν , cm^{-1} : 1755(C=O лактон), 1675(C=O цикла.амид), 1120, 1180(C-O-C), 1560(C=N), 3250(NH₂).

Спектр ЯМР 1H (в $CDCl_3$), (δ , м.д.: 0,93 т (3H, CH₃), 1,55 и 1,90 д (4H, 2CH₂ вне цикла), 1,70 м (1H, CH); 1,90 д и 2,10 д (2H, CH₂ вне цикла), 2,25 д и 2,95 д (2H, CH₂ в цикле), 3,40-3,60 м (4H, CH₂O и OCH₂), 4,30 м (1H, CHS), 4,60 м (1H, CHO), 8,55 с и 8,95 с (2H, NH₂).

5. Выход 68%, т.пл. 113-115°C; Найдено, %: C 61,45; H 6,80; N 7,30. S 8,35. $C_{20}H_{26}N_2O_4S$. Вычислено, %: C 61,54; H 6,67; N 7,18. S 8,21. R_f 0,51 (этанол:бензол-1:5), "Silufol UV-254".

ИК спектр (в суспензии вазелина), ν , cm^{-1} : 1755(C=O лактон), 1675(C=O цикла.амид), 1120, 1180(C-O-C), 1560(C=N), 1610(C=C ар.), 3090(=CH), 3190,3200(NH).

Спектр ЯМР 1H (в $CDCl_3$), (δ , м.д.: 0,95 т (3H, CH₃), 1,35 и 1,50 д (4H, 2CH₂ вне цикла), 1,65 м (1H, CH); 1,95 д и 2,00 д (2H, CH₂ вне цикла), 2,10 с (3H, CH₃), 2,20 д и 2,80 д (2H, CH₂ в цикле), 3,40-3,60 м (4H, CH₂O и OCH₂), 4,20 м (1H, CHS), 4,60 м (1H, CHO), 6,85 м (1H, Наром.), 7,10 м (2H, Наром.), 7,60 м (1H, Наром.), 11,60 с (H, NH).

ՆՈՐ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԿԱՐԲՕԲՍԻԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

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

2-(2'-Կարբօքսի)էթիլ-4-ալկօքսիմէթիլբուտանօլիդների քլորանհիդրիդների բրոմացմամբ, դրանց հետագա էսթերացմամբ ստացված 2-(2'-էթօքսիկարբօնիլ-2'-բրոմ)էթիլ-4-ալկօքսիմէթիլբուտանօլիդների և թիոմիզանյութի(արիլթիոմիզանյութերի) հետ փոխազդեցությամբ ստացվել են լակտոնպարունակող նոր հետերոցիկլիկ համակարգեր՝ 2-(2'-ամինո- կամ արիլամինո-4'-թիազոլիդոն-5-իլ)մէթիլ-4-ալկօքսիմէթիլբուտանօլիդներ:

SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC COMPOUNDS ON THE BASE OF CARBOXYLACTONES

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

New lactone-containing heterocyclic systems – 2-(2'-amino- or arylamino-4'-thiazolidon-5-yl)methyl-4-alkoxymethylbutanolids have been obtained as a result of interaction between thiourea (arylthioureas) with 2-(2'-ethoxycarbonyl-2'-brom)ethyl-4-alkoxymethylbutanolids which were obtained by means of bromination and further esterification of 2-(2'-carboxy)ethyl-4-alkoxymethylbutanolids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 3528223(1970), США // *С.А.* 1971, 74, 22694j.
- [2] Пат. 3686211 (1971), США // *С.А.* 1972, 75, 151925w.
- [3] А.с. 565037 (1977), СССР // *Б.и.* 1977, 26.
- [4] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И., Антадзе М.Г.* // *Арм.хим.ж.*, 1985, т. 38, №11, с. 688.
- [5] *Kochikjan T. V.* // *Synth. Comm.*, 2004, v. 34, p. 4219.
- [6] *Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // *ЖОрХ*, 2002, т. 39, с. 411.

Ереванский государственный университет
Поступило 24 VI 2005

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

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

ՀՈԲԵԼՅԱՆՆԵՐ

ՍՈՒՐԵՆ ՍՄԲԱՏԻ ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆԻ ՀԻՇԱՏԱԿԻՆ

Այս տարի լրանում է հանրապետության ականավոր քիմիկոս-տեխնոլոգ, տեխնիկական գիտությունների դոկտոր Սուրեն Սմբատի Կարախանյանի ծննդյան 75-ամյակը: Նա ՌԴ Բնական գիտությունների ակադեմիայի Հայկական բաժանմունքի փոխպրեզիդենտն էր և երկար տարիներ ղեկավարել է Մ.Գ. Մանվելյանի անվան ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտը և նրա փորձնական գործարանը:

ԽՍՀՄ փլուզման տարիներին ու դրանից հետ ընկած ժամանակաշրջանում, երբ մեր ժողովուրդն ու նորաստեղծ պետությունը գտնվում էին տնտեսաքաղաքական շատ բարդ վիճակում, նա գործադրեց անսովոր եռանդ, հետևողականություն և անձնական քաջություն պահպանելու համար այն բոլոր գիտական նվաճումներն ու նյութական բարիքները, որոնք ստեղծել էր ինստիտուտի և գործարանի կոլեկտիվը երկար տարիների անձնուրաց աշխատանքով:

Լայն էր Ս.Ս. Կարախանյանի գիտական հետաքրքրությունների ոլորտը՝ անօրգանական նյութերի տեխնոլոգիա, Մանվելյանի եղանակով նեֆելինային սիենիտներից արգնահողի ստացման տեխնոլոգիական հարցերի լուծում, ֆտորային թափոնների կոմպլեքս մշակում, ցեմենտի գործարանի թափոնային փոշուց շինարարական իրերի ստացում, Հայաստանում ապակու արդյունաբերությունը տեղական հումքով ապահովելու հարցերը և այլն: Իր կյանքի վերջին շրջանում նա աշխատում էր ոսկի պարունակող արտադրական թափոնների կոմպլեքսային վերամշակման և թանկարժեք այլ մետաղների լրիվ դուրս կորզման սկզբունքային նոր սխեմայի մշակման ուղղությամբ:

1982-95թ.թ. նա վարել է անօրգանական նյութերի տեխնոլոգիա առարկայի դասընթացները Երևանի պոլիտեխնիկական ինստիտուտում, եղել է շատ պետական և հասարարական կազմակերպությունների Գիտական խորհուրդների անդամ, պարգևատրվել է կառավարական պարգևներով և մրցանակներով:

Ս.Ս. Կարախանյանը վառ անհատականություն էր, ստեղծագործական նախաձեռնությամբ օժտված գիտնական և գիտության կազմակերպիչ, սկզբունքային և ազնիվ ընկեր:

ГОДИЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

- Авакян Н.А.*, см. *Мартirosян С.А.* №3, с. 29.
- Аветисян А.А.*, см. *Дургарян А.А.* №1-2, с. 109, №4, с. 108
- Кочикян Т.В.* №4, с. 130
- Мхитарян А.В.* №4, с. 5.
- Аветисян А.М.* Кинетический анализ превращения оксидов серы SO₂ и SO₃ в среде цепной реакции окисления метана методом математического моделирования. №3, с. 5.
- Аветисян А.М., Маншатын А.А.* Окисление метана с добавками SO₂ в струевых условиях. №1-2, с. 26
- Агабабян А.Г.*, см. *Акопян Н.З.* №4, с. 57.
- Агаджанян А.Е.* Выделение и очистка солей лимонной и изолимонной кислот из ферментационного раствора. №4, с. 122.
- Агекян А.А., Пирджанов Л.Ш., Соломина, Л.П., Аракелян Е.А., Маркарян Э.Е.* Синтез 1-замещенных 7,8-диметокси-3,4-дигидро- и 1,2,3,4-тетрагидро(5Н)-2-бензапепинов. №1-2, с. 87.
- Акопян Н.З., Агабабян А.Г., Амазаспян Г.С., Пароникян Р.Г., Паносян Г.А., Геворгян Г.А.* Синтез и изучение противосудорожной активности N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензаминов. №4, с. 57.
- Амазаспян Г.С.*, см. *Акопян Н.З.* №4, с. 57.
- Антаносян С.К.*, см. *Аттарян О.С.* №1-2, с. 131.
- Аракелян А.С.*, см. *Геворгян А.А.* №1-2, с. 137; №3, с. 83; №4, с. 92.
- Аракелян Е.А.*, см. *Агекян А.А.* №1-2, с. 87.
- Аракелян Р.А.*, см. *Дургарян А.А.* №1-2, с. 109; №4, с. 108.
- Арутюнян В.С.*, см. *Кочикян Т.В.* №4, с. 130.
- Арутюнян М.М., Панюшкин В.Т.* Влияние иона Mg²⁺ на термодинамические параметры комплексообразования ионов лантаноидов с н-масляной кислотой в водных растворах. №1-2, с. 53.
- Асатурян Р.А.*, см. *Дургарян А.А.* №4, с. 108.
- Асратян Г.В.*, см. *Хачатрян С.Ф.* №1-2, с. 134; №4, с. 115.
- Асратян Г.В.* 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. №3, с. 79.
- Асратян Г.В.* Комплексоны металлов (Au³⁺ и Pd²⁺) с соединениями пиразольного ряда. №4, с. 62.
- Аттарян О.С.*, см. *Хачатрян С.Ф.* №1-2, с. 134; №4, с. 115.
- Аттарян О.С., Антаносян С.К., Григорян Р.Т., Мартirosян С.С., Мацоян С.Г.* К вопросу формилирования 1-(b-оксиэтил)-3,5-диметилпиразола по методу Вильсмайера-Хаака. №1-2, с. 131.

- Аттарян О.С., Балтаян А.О., Мацоян С.Г. Синтез 1-карбоксиэтил-3-метил- и 1-карбоксиэтил-5-метилпиразолов. №4, с. 68.
- Бабахаян А.В., см. Кочарян С.Т. №3, с. 110.
- Овсепян В.С. №4, с. 32.
- Бабахаян А.В., Овсепян В.С., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. Гидридный перенос в продуктах 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих 2-пропинильную или 4-метил-4-пентен-2-инильную группы. №3, с. 57.
- Баданян Ш.О., см. Гарибян О.А. №3, с. 74.
- Баджинян С.А., см. Варданян Л.Р. №3, с. 11.
- Балтаян А.О., см. Аттарян О.С. №4, с. 68.
- Белоконь Ю.Н., см. Сагиян А.С. №3, с. 65.
- Варданян Е.Я., см. Григорян С.К. №4, с. 12.
- Варданян Л.Р., Варданян Р.Л., Казарян С.А., Григорян К.П., Баджинян С.А. Исследование ингибирующего действия этилового эфира салицилиден – DL- тирозина и его хелатов на процесс иницированного окисления кумола и полиоксиэтилированного гексадеканоло. №3, с. 11.
- Варданян Р.Л., см. Варданян Л.Р. №3, с. 11.
- Восканян П.С., Шашкова И.М., Лоттер М.М., Клягина М.В., Тсатсаракис Е.К. Биологически активные полимеры для растений. №1-2, с. 116.
- Галстян А.С. Синтез новых производных вицинальных аминспиртов. №4, с. 79.
- Гарибян О.А., Паликян Г.У., Сардарян А.С., Чобанян Ж.А., Баданян Ш.О. Метилирование продуктов гидроалюминирования-бромирования ениновых α -спиртов. №3, с. 74.
- Геворкян Г.А., см. Акопян Н.З. №4, с. 57.
- Геворкян А.А. Некоторые недостатки перевода химических терминов на армянский язык. №1-2, с. 143.
- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Джанджулян Ж.Л. Генезис “инвертированной” кислотности галогеноводородов в воде. №3, с. 83.
- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. Ионный характер химической связи как мера мягкости и жесткости кислот и оснований в химии. №4, с. 92.
- Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннингем И.Д. К вопросу классификации реакций и реагентов по Ингольду. №1-2, с. 137.
- Гегчян М.Ж., см. Геокчян Н.О. №4, с. 21.
- Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. Взаимодействие хлоридного анионного комплекса родия (III) с основным красителем тиазинового ряда тетраметилтионином. №4, с. 21.
- Григорян А.Ш. Влияние металлов Ib подгруппы и рода носителя на активность нанесенных на различные носители палладиевых катализаторов в разведенных слоях. №3, с. 17.
- Григорян Г.С., см. Григорян С.К. №4, с. 12.
- Григорян Дж.В., см. Бабахаян А.В. №3, с. 57.
- Саргсян Г.Т. №1-2, с. 82.
- Григорян К.П., см. Варданян Л.Р. №3, с. 11.

- Григорян Н.П., Погосян С.А., Пароникян Р.Г. 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. №3, с. 100.
- Григорян Р.Т., см. Аттарян О.С. №1-2, с. 131.
- Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. Комплексообразование лизина с ионами металлов (II) и влияние комплексов на распад гидропероксида кумола в водной среде. №4, с. 12.
- Гюльназарян А.Х., см. Саакян Т.А. №3, с. 112.
- Дадаян С.А., см. Сагиян А.С. №3, с. 65; №4, с. 40.
- Данагулян Г.Г., Мкртчян А.Д. Рециклизации 2-(пиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов, сопровождающиеся замещением атома углерода пиримидинового кольца. №1-2, с. 70.
- Дарбинян Г.Г., см. Мкртчян А.Р. №4, с. 26.
- Джанджулян Ж.Л., см. Геворкян А.А. №3, с. 83.
- Джанинян А.А., см. Саргсян Г.Т. №1-2, с. 82.
- Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Аветисян А.А. Зависимость электропроводности и концентрации парамагнитных центров от строения полимеров, содержащих замещенные фениламинные группы. №4, с. 108.
- Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Аветисян А.А. Взаимодействие эпоксирированного полихлоропрена с некоторыми аминами. №1-2, с. 109.
- Дургарян Н.А., см. Дургарян А.А. №1-2, с. 109; №4, с. 108.
- Егиазарян А.А., см. Геокчян Н.О. №4, с. 21.
- Ерицян Н.Б., см. Хачатрян Л.А. №3, с. 36.
- Иконников Н.С., см. Сагиян А.С. №3, с. 65.
- Исаханян А.У. Синтез 1-(п-этилфенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропанолов и их гидрохлоридов. №3, с. 94.
- Казарян С.А., см. Варданян Л.Р. №3, с. 11.
- Каннинггам И.Д., см. Геворкян А.А. №1-2, с. 137.
- Карапетян В.Е., см. Саргсян Г.Т. №1-2, с. 82.
- Карапетян Л.В. Взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с рядом альдегидов и кетонов. №4, с. 71.
- Караханян С.С., см. Оганесян Э.Б. №1-2, с. 61.
- Киноян Ф.С., см. Хачатрян С.Ф. №1-2, с. 134; №4, с. 115.
- Киноян Ф.С. Частоты колебаний и интенсивности полос поглощений C^oC связи в некоторых функционально замещенных b,g-ацетиленовых аминах и аммониевых соединениях. №1-2, с. 103.
- Киракосян А.Г. Кинетика тепловыделения при высокотемпературной карбидизации тантала. №1-2, с. 46.
- Клягина М.В., см. Восканян П.С. №1-2, с. 116.
- Конькова С.Г., см. Саргсян М.С. №3, с. 45.
- Кочарян С.Т., см. Бабаханян А.В. №3, с. 57.

- Овсепян В.С. №4, с. 32.
- Саакян Т.А. №3, с. 112.
- Саргсян Г.Т. №1-2, с. 82.
- Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабаханян А.В., Овакимян С.А. Присоединение аниона малонового эфира по α , β -непредельной связи триметилвиниламмонийбромид. №3, с. 110.
- Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. Синтез новых гетероциклических соединений на базе карбоксилактонов. №4, с. 130.
- Лоттер М.М., см. Восканян П.С. №1-2, с. 116.
- Мамян С.С., см. Топузян В.О. №3, с. 105.
- Манташян А.А., см. Аветисян А.М. №1-2, с. 26.
- Манташян А.А., Маркарян Э.Р. Особенности превращения метан-кислородных смесей в режиме самовоспламенения в присутствии добавок пропана. №1-2, с. 5.
- Манташян А.А., Микаелян А.Ж. Влияние добавок диоксида серы на феноменологию цепной реакции окисления водорода. №1-2, с. 18.
- Манукян М.О. Циклодимеризация продуктов перегруппировки Стивенса 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутиниламмониевых солей. №4, с. 53.
- Маркарян Э.А., см. Агекян А.А. №1-2, с. 87.
- Маркарян Э.Р., см. Манташян А.А. №1-2, с. 5.
- Мартиросян С.А., Авакян Н. А. Влияние нестационарного зарядного тока и компоновки электродного блока на внутренние короткие замыкания в никель-цинковых аккумуляторах с микропористым сепаратором. №3, с. 29.
- Мартиросян С.С., см. Атнарян О.С. №1-2, с. 131.
- Матнишян А.А. О наличии разветвления в полианилиновых цепях. №3, с. 114.
- Мацюян М.С., см. Хачатрян С.Ф. №1-2, с. 134; №4, с. 115.
- Мацюян С.Г., см. Атнарян О.С. №1-2, с. 131; №4, с. 68.
- Микаелян А.Ж., см. Манташян А.А. №1-2, с. 18.
- Микаелян Дж.А., см. Геокчян Н.О. №4, с. 21.
- Мкртчян А.Д., см. Данагулян Г.Г. №1-2, с. 70.
- Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Спектрофотометрическое определение палладия (II) N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами. №4, с. 26.
- Мкртчян М.В., см. Топузян В.О. №1-2, с. 91; №3, с. 105.
- Мхитарян А.В., Аветисян А.А. Относительные скорости реакций альтернативного образования 2,2-дизамещенных-N-метилтетрагидро-1,3-оксазинов. №4, с. 5.
- Норт М., см. Сагиян А.С. №3, с. 65.
- Овакимян С.А., см. Кочарян С.Т. №3, с. 110.
- Овсепян В.С., см. Бабаханян А.В. №3, с. 57.
- Кочарян С.Т. №3, с. 110.
- Овсепян В.С., Бабаханян А.В., Кочарян С.Т. Сигматропная перегруппировка аллилвиниламмониевых солей в присутствии карбанионов СН-кислот. №4, с. 32.
- Овсепян М.С., см. Топузян В.О. №1-2, с. 91; №3, с. 105.

- Оганесян А.А., см. Топузян В.О. №1-2, с. 91; №3, с. 105.
- Оганесян А.Х., см. Сагиян А.С. №3, с. 65.
- Оганесян К.Б., см. Оганесян Э.Б. №1-2, с. 61.
- Оганесян Э.Б., Караханян С.С., Оганесян К.Б. Синтез и исследование структуры макропористых адсорбционно-емких SiO₂-носителей. №1-2, с. 61.
- Паликян Г.У., см. Гарибян О.А. №3, с. 74.
- Паносян Г.А., см. Акопян Н.З. №4, с. 57.
- Панюшкин В.Т., см. Арутюнян М.М. №1-2, с. 53.
- Пароникян Р.Г., см. Акопян Н.З. №4, с. 57.
- Григорян Н.П. №3, с. 100.
- Петросян Г.Г., см. Григорян С.К. №4, с. 12.
- Петросян К.А., см. Геворкян А.А. №1-2, с. 137; №3, с. 83; №4, с. 92.
- Петросян С.Г., см. Сагиян А.С. №4, с. 40.
- Пирджанов Л.Ш., см. Агекян А.А. №1-2, с. 87.
- Погосян А.С., см. Сагиян А.С. №4, с. 40.
- Погосян С.А., см. Григорян Н.П. №3, с. 100.
- Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т. Образование ацетальдегида при водно-щелочном расщеплении 1,4-бистриметиламмоний-2,3-дибром-2-бутендийодида. №3, с. 112.
- Сагиян А.С., Дадаян С.А., Оганесян А.Х., Иконников Н.С., Белоконь Ю.Н., Норт М. Новые хиральные селеновые комплексы Cu^{II} как катализаторы для асимметрического синтеза α-замещенных α-аминокислот в условиях межфазного катализа. №3, с. 65.
- Сагиян А.С., Дадаян С.А., Петросян С.Г., Погосян А.С. Синтез новых модифицированных хиральных вспомогательных реагентов и их исследование в асимметрических реакциях C-алкилирования. №4, с. 40.
- Самвелян М.А., см. Кочикян Т.В. №4, с. 130.
- Саргсян Г.Т., Карапетян В.Е., Джанинян А.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. Синтез замещенных 3-диметиламинометилпиразолинов. №1-2, с. 82.
- Саргсян М.С., Конькова С.Г. Кольчато-цепная таутомерия в ряду β- или γ-гидроксилсодержащих иминов. №3, с. 45.
- Сардарян А.С., см. Гарибян О.А. №3, с. 74.
- Соломина Л.Ш., см. Агекян А.А. №1-2, с. 87.
- Тадевосян Д.А. Получение новых производных никотиновой кислоты с фармакофорными группами во втором положении. №4, с. 84.
- Топузян В. О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Овсепян М.С., Мамян С.С. Синтез α,β-дегидропептидов, содержащих остатки *п*- и *м*-аминобензойной кислоты. №3, с. 105.
- Топузян В.О., Овсепян М.С., Мкртчян М.В., Оганесян А.А. Синтез аллиловых эфиров N-замещенных α,β-дегидроаминокислот. №1-2, с. 91.
- Тсатсаракис Е.К., см. Восканян П.С. №1-2, с. 116.
- Хачатрян А.Г., см. Геокчян Н.О. №4, с. 21.
- Мкртчян А.Р. №4, с. 26.

- Хачатрян Г.Л.* Синтез композиционных материалов BN-B₄C в режиме горения. №1-2, с. 38.
- Хачатрян Л.А., Ерицян Н.Б.* Твердофазный синтез волокнистого бесщелочного фторсиликата из синтетического силикатного сырья. №3, с. 36.
- Хачатрян С.Ф., Агтарян О.С., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В.* Новый метод синтеза N-винилимидазола. №1-2, с. 134.
- Хачатрян С.Ф., Агтарян О.С., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В.* Синтез и полимеризация 1-винил-1,2,4-триазола. Исследование токсикологических свойств и степени набухаемости редкосшитых поливинилтриазолов. №4, с. 115.
- Чобанян Ж.А., см. Гарибян О.А.* №3, с. 74.
- Чобанян Ж.А.* Синтез (z)-7-додеценил- и (z)-9-тетрадеценилацетатов – феромонов чешуекрылых. №1-2, с. 78.
- Чобанян Ж.А.* Трет-бутилацетилен и пропаргиловый спирт в реакциях с СН-кислотами. №3, с. 89.
- Шапошникова Г.Н., см. Мкртчян А.Р.* №4, с. 26.
- Шахатуни А.А.* Влияние растворителя на структурные параметры метилгалогенидов в различных жидких кристаллах. №1-2, с. 97.
- Шашкова И.М., см. Восканян П.С.* №1-2, с. 116.

INDEX OF AUTHORS AND ARTICLES

- Aghajanyan A.Ye.* Isolation of salts of citric and isocitric acids from the enzyme solution. №4, p. 122.
- Aghekyan A.A., Pirjanov L.Sh., Solomina L.P., Arakelyan E.A., Markaryan E.A.* Synthesis of 1-substituted 7,8-dimethoxy-3,4-dihydro and 1,2,3,4-tetrahydro (5h)-2-benzazepines. №1-2, p. 87.
- Arutunyan M.M., Panyushkin V.T.* Influence of Mg²⁺ ion on thermodynamic parameters of lanthanide ion complexation with n-butyric acid in aqueous solutions. №1-2, p. 53.
- Attaryan H.S., Antanosyan S.K., Grigoryan R.T., Martirosyan S.S., Matsoyan S.G.* About formulation of 1-(oxiethyl)-3,5-dimethylpyrazole by method of Vilsmyer-Haak. №1-2, p. 131.
- Attaryan H.S., Baltayan A.H., Matsoyan S.G.* Synthesis of 1-carboxyethyl-3-methyl- and 1-carboxyethyl-5-methylpyrazoles. №4, p. 68.
- Avetisyan A.M.* Kinetic analysis of sulphur oxides – SO₂ and SO₃ transformation in the medium of methane oxidation chain reaction by the mathematical simulation method. №3, p. 5.
- Avetisyan A.M., Mantashyan A.A.* Oxidation of methane with SO₂ additives in flow conditions. №1-2, p. 26.

- Babakhanyan A.V., Hovsepyan V.S., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.* 1,5-Hydride shift in the products of 3,2-stevens rearrangement of ammonium salts, containing 2-propynyl or 4-methyl-4-penten-2-ynyl groups. №3, p. 57.
- Chobanyan J.A.* The interaction of tert-butylacetylene and propargyl alcohol with CH-acids. №3, p. 89.
- Chobanyan J.A.* The synthesis of (z)-7-dodecenyl- and (z)-9-tetradecenyl acetates pheromones of lepidoptera. №1-2, p. 78.
- Danagulyan G.G., Mkrtchyan A.D.* Recyclizations of 2-(pyrazole-1'-yl)-4-methyl-5-ethoxycarbonylpyrimidines accompanied by substitution of a pyrimidine ring carbon atom. №1-2, p. 70.
- Durgaryan A.A., Arakelyan R.A., Durgaryan N.A., Asaturian R.A., Avetissyan A.A.* Dependence of electrical conductivity and spin concentration upon the structure of substituted phenylamino group containing polymers. №4, p. 108.
- Durgaryan A.A., Durgaryan N.A., Arakelyan R.A., Avetissyan A.A.* Interaction of polychloroprene epoxide with some amines. №1-2, p. 109.
- Galstyan A.S.* The synthesis of new derivatives of vicinal aminoalcohols. №4, p. 79.
- Geokchyan N.O., Gegchyan M.J., Mickaelyan J.A., Eghiazaryan A.A., Khachatryan H.G.* Study of interaction of rhodium(III) chloride anions complex with thiazine raw organic basic tetramethylthionine. №4, p. 21.
- Gevorkyan A.* Some shortcomings in the chemical terms translations into Armenian. №1-2, p. 143.
- Gevorkyan A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* The partial ionic character as the merit for hardness and softness of acids and bases in chemistry. №4, p. 92.
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A., Djanjulyan J.L.* The origin of hydrogen halides "inverted" acidity in water. №3, p. 83.
- Gevorkyan A.A., Petrosyan K.A., Arakelyan A.S., Cunningham I.D.* On the ingold's classification of reactants and reactions. №1-2, p. 137.
- Gharibyan O.A., Palikyan G.U., Sardaryan A.S., Chobanyan J.A., Badanyan Sh.H.* Methylation of hydroalumination-bromination products of enynique α -alcohols. №3, p. 74.
- Grigoryan A.Sh.* The influence of supporters and Ib subgroup metals on the activity of supported palladium catalysts in diluted layers. №3, p. 17.
- Grigoryan N.P., Pogosyan S.A., Paronikyan R.G.* Syntheses and anti-apasmodic activity of hydrochlorids 2(-oxo-(5(-bromindolin)-3(-spiro-1-(1,2,3,4-tetrahydro)-(-carbolins and indoloasepins. №3, p. 100.
- Grigoryan S.K., Petrosyan G.G., Grigoryan G.S., Vardanyan E.Ja.* Complex formation of lysine with metal (II) ions and the action of complexes on cumene hydroperoxide decomposition in aqueous solution. №4, p. 12.
- Hakobyan N.Z., Aghababyan H.G., Hamazaspyan G.S., Paronikyan R.G., Panosyan H.A., Gevorgyan G.A.* Synthesis and study of anticonvulsant activity of N-(4'-chlorophenylacetyl)-4-aminobenzamides. №4, p. 57.

- Hasratyan G.V.* 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. №3, p. 79.
- Hasratyan G.V.* Complexons of metal ions (Au^{3+} and Pd^{2+}) with compounds of pyrazole row. №4, p. 62.
- Hovhannisyan E.B., Karakhanyan S.S., Hovhannisyan K.B.* Synthesis and structure research of macroporous adsorbtion-capacious SiO_2 -carriers. №1-2, p. 61.
- Hovsepyan V.S., Babakhanyan A.V., Kocharyan S.T.* Sigmatropic rearrangement of allylvynylammonium salts in presens of carbanions of CH-acids. №4, p. 32.
- Isakhanyan A.H.* Sinthesis of 1-(p-ethylphenyl)-1-alkyl-2-phenyl-3-aminapropanoles and their hydrochlorides. №3, p. 94.
- Karapetyan L.V.* The interaction of chloroacetic acid hidrazide with a number of aldehydes and ketones. №4, p. 71.
- Khachatryan H.L.* Combustion synthesis of BN-B₄C composite ceramic materials. №1-2, p. 38.
- Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B.* The solid-phase synthesis of fibrous alkali-free fluorosilicate from synthetic silicate raw material. №3, p. 36.
- Khachatryan S.F., Attaryan H.S., Macoyan M.S., Kinoyan F.S., Asratyan G.V.* New method of synthesis of n-vinylimidazole. №1-2, p. 134.
- Khachatryan S.F., Attaryan H.S., Macoyan M.S., Kinoyan F.S., Asratyan G.B.* Synthesis and polimerization of 1-vinil-1,2,4-triazol investigation of toxicological characeristics and the level of swelling sutured polivintrialzols. №4, p. 115.
- Kinoyan F.S.* Oscillation frequencies and the intensity of C(C bond absorption bands in some functionally substituted α,β -acetylene amines and their ammonium compounds. №1-2, p. 103.
- Kirakosyan A.G.* The kinetics of heat reliase at high temperature carbidization of tantalum. №1-2, p. 46.
- Kocharyan S.T., Hovsepyan V.S., Babakhanyan A.V., Hovakimyan S.A.* The joing of the malonic ether anion to the α,β -unsaturated link of trimethylvinylammonium bromide. №3, p. 110.
- Kochikyan T.V., Samvelyan M.A., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A.* Synthesis of new heterocyclic compounds on the base of carboxylactones. №4, p. 130.
- Mantashyan A.A., Markaryan E.R.* The peculiarities of methane-oxygen mixtures transformation with propane additives in the self-ignition mode. №1-2, p. 5.
- Mantashyan A.A., Mikayelyan A.G.* Influence of sulfurous gas on phenomenology of hydrogen oxidation chain reaction. №1-2, p. 18.
- Manukyan M.O.* Cyclodimerization of Stevens's rearrangement products 4-allyl-oxy(phenyloxy)-2-butylnylammonium salts. №4, p. 53.
- Martirosyan S.H., Avagyan N.A.* Non-stationary charging and new configuration to overcome the short-circuiting in nickel-zinc accumulators with microporous separators. №3, p. 29.
- Matnishyan H.A.* Existance of branching in ployaniline chains. №3, p. 114.
- Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A.* Relative rates of alternative formation of 2,2-disubstituted-N-methyltetrahydro-1,3-oxazine. №4, p. 5.

- Mkrtchyan A.R., Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.* Spectrophotometric determination of palladium(II) by N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas. №4, p. 26.
- Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Hovhannisyan A.Kh., Ikonnikov N.S., Belokon' Yu.N., North M.* Chiral Cu^{II} salen-metal complexes as novel catalysts for the asymmetric synthesis of α -substituted α -amino acids under phase-transfer catalysis conditions. №3, p. 65.
- Saghyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Pogosyan A.S.* The synthesis of the novel modified chiral auxiliaries and their application for asymmetric C-alkylation reactions. №4, p. 40.
- Sahakyan T.A., Gyulnazaryan A.Kh., Kocharyan S.T.* Formation of acetaldehyde upon aqueous-alkaline cleavage of 1,4 bistrimethylammonium-2,3-dibromo-2-butenediiodide. №3, p. 112.
- Sargsyan G.T., Karapetyan V.E., Janinyan A.A., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.* Synthesis of substituted 3-dimethylaminomethylpyrazolines. №1-2, p. 82.
- Sargsyan M.S., Konkova S.G.* The ring-chain tautomerism in the series of the β - or γ -hydroxylcontaining imines. №3, p. 45.
- Shahkhatuni A.A.* Solvent effects on structural parameters of monosubstituted halomethanes in different liquid crystals. №1-2, p. 97.
- Tadevosyan D.A.* Obtaining of new nicotinic acid derivatives with pharmacophore groups in the second position. №4, p. 84.
- Topuzyan V.O., Hovhannisyan A.A., Mkrtchyan M.V., Hovsepyan M.S., Mamyan S.S.* Synthesis of α,β -dehydropeptides containing *m*- and *p*-aminobenzoic acid residues. №3, p. 105.
- Topuzyan V.O., Hovsepyan M.S., Mkrtchyan M.V., Hovhannisyan A.A.* Synthesis of allylic esters of the N-substituted (α,β -dehydroamino acids. №1-2, p. 91.
- Vardanyan L.R., Vardanyan R.L., Ghazaryan S.H., Grigoryan K.P., Bajinyan S.A.* The research of inhibitor effect of salicylidenyl-dl-tirosin ethyl ester and its chelates on the process of initiated oxidation by kumene and polioxyethylic ceanol. №3, p. 11.
- Voskanyan P.S., Shashkova I.M., Lotter M.M., Klyagina M.V., Tzatzarakis E.K.* Bioactive polymers for plants. №1-2, p. 116.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

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

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Հոբելյաններ

Թարայան Վ.Մ.	3
---------------------------	---

Ընդհանուր եւ ֆիզիկական քիմիա

Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. 2,2-Դիտեղակալված-N-մեթիլտետրահիդրո-1,3-օքսազինների երկրնտրանքային առաջացման հարաբերական արագությունները	5
Գրիգորյան Ս.Կ., Պետրոսյան Գ.Գ., Գրիգորյան Գ.Ս., Վարդանյան Ե.Յա. Ջրային միջավայրում լիզինի կոմպլեքսագոյացումը մետաղ-իոնների (II) հետ և կոմպլեքսների կատալիտիկ ազդեցությունը կոմոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման վրա	12

Անալիտիկ քիմիա

Գեոկչյան Ն.Օ., Գյոզյան Մ.Ժ., Միքայելյան Ջ.Ա., Եղիազարյան Ա.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Ռոդիումի(III) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիագինային շարքի հիմնային ներկանյութ տետրամեթիլթիոնինի հետ էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակով.....	21
Մկրտչյան Ա.Ռ., Դարբինյան Հ.Հ., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Պալադիում(II)-ի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշումը N,N-դիֆենիլ- և N-N'-դիֆենիլթիոմիդանյութերով	26

Օրգանական քիմիա

Հովսեփյան Վ.Ս., Բաբախանյան Ա.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. Ալիլվինիլամոնիումային աղերի սիզմատրոպ վերախմբավորումը CH-թթուների անիոնների ներկայությամբ .	32
Սադյան Ա.Ս., Դադայան Ս.Ա., Պետրոսյան Ս.Ղ., Պողոսյան Ա.Ս. Նոր մոդիֆիկացված քիրալային օժանդակ ռեագենտների սինթեզն ու նրանց հետազոտումը C-ալկիլացման ասիմետրիկ ռեակցիաներում	40
Մանուկյան Մ.Օ. 4-Ալիլօքսի(ֆեիլօքսի)-2-բուտինիլամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորման արգասիքների ցիկլոդիմերումը.....	53
Հակոբյան Ն.Ջ., Ադաբաբյան Հ.Գ., Համազասպյան Գ.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Գ., Փանոսյան Հ.Ա., Գեւորգյան Գ.Ա. N-(4'-քլորֆենիլացետիլ)-4-ամինաբենզամիդների սինթեզը և հակացնցումային ակտիվության ուսումնասիրությունը	57
Հասրաթյան Գ.Վ. Մետաղների իոնների (Cu ³⁺ և Pd ²⁺) կոմպլեքսոնները պիրազոլային շարքի միացությունների հետ.....	62
Աթթարյան Հ.Ս., Բալթայան Ա.Հ., Մացոյան Ս.Գ. 1-Կարբօքսիէթիլ-3-մեթիլ և 1-կարբօքսիէթիլ-5-մեթիլ պիրազոլների սինթեզը.....	68
Կարապետյան Լ.Վ. Քլորքացախաթթվի հիդրազիդի փոխազդեցությունը ալդեհիդների և կետոնների հետ	71
Գալստյան Ա.Ս. Վիցինալ ամինասպիրտների նոր ածանցյալների սինթեզ.....	79
Թադեւոսյան Դ.Ա. Երկրորդ դիրքում ֆարմակոֆոր խմբեր պարունակող նիկոտինաթթվի նոր ածանցյալների ստացում.....	84

Գեորգյան Ա.Ա., Առաքելյան Ա.Ս., Պետրոսյան Կ.Հ. Քիմիական կապի իոնական բնույթը որպես թթուների և հիմքերի կոշտության և փափկության չափանիշ	92
--	----

Պոլիմերների քիմիա

Դուրգարյան Ա.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա., Առաքելյան Ռ.Հ., Ասատուրյան Ռ.Ա., Ավետիսյան Ա.Ա. Տեղակալված ֆենիլամինային խմբեր պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության և պարամագնիսական կենտրոնների կոնցենտրացիայի կախվածությունը պոլիմերի կառուցվածքից.....	108
Խաչատրյան Ս.Ֆ., Աթթարյան Հ.Ս., Մացոյան Ս.Ս., Քինոյան Ֆ.Ս., Հասրաթյան Գ.Վ. 1-Վինիլ-1,2,4-տրիագոլի սինթեզը և պոլիմերիզացիան: Կարված պոլիվինիլտրիագոլների տոքսիկոլոգիական հատկությունների և ուռչելիության աստիճանի ուսումնասիրությունը.....	115

Քիմիական տեխնոլոգիա

Աղաջանյան Ա.Ե. Ֆերմենտացիոն լուծույթից կիտրոնաթթվի և իզոկիտրոնաթթվի աղերի անջատումը և մաքրումը	122
--	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Ղոչիկյան Տ.Վ., Մամվելյան Մ.Ա., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Նոր հետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզ կարբոքսիլատոնների բազայի վրա	130
--	-----

Հոբելյաններ

<i>Կարախանյան Ս.Ս.</i>	133
Հեղինակների և հոդվածների ցանկ	134
Կանոններ հեղինակների համար	143

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

Тараян В.М.	3
------------------	---

Общая и физическая химия

Мхитарян А.В., Аветисян А.А. Относительные скорости реакций альтернативного образования 2,2-дизамещенных-N-метилтетрагидро-1,3-оксазинов	5
Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. Комплексообразование лизина с ионами металлов (II) и влияние комплексов на распад гидропероксида кумола в водной среде	12

Аналитическая химия

Геокаян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. Взаимодействие хлоридного анионного комплекса родия (III) с основным красителем тиазинового ряда тетраметилтионином.....	21
Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Спектрофотометрическое определение палладия (II) N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами.....	26

Органическая химия

Овсебян В.С., Бабахаян А.В., Кочарян С.Т. Сигматропная перегруппировка аллилвиниламмониевых солей в присутствии карбанионов СН-кислот .	32
Сагиян А.С., Дадаян С.А., Петросян С.Г., Погосян А.С. Синтез новых модифицированных хиральных вспомогательных реагентов и их исследование в асимметрических реакциях С-алкилирования.....	40
Манукян М.О. Циклодимеризация продуктов перегруппировки Стивенса 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутиламмониевых солей	53
Акопян Н.З., Агабабян А.Г., Амазаспян Г.С., Пароникян Р.Г., Паносян Г.А., Геворкян Г.А. Синтез и изучение противосудорожной активности N-(4'-хлорфенилацетил)-4-аминобензамидов	57
Асратян Г.В. Комплексоны металлов (Au^{3+} и Pd^{2+}) с соединениями пиразольного ряда.....	62
Аттарян О.С., Балтаян А.О., Мацоян С.Г. Синтез 1-карбоксиэтил-3-метил- и 1-карбоксиэтил-5-метилпиразолов.....	68
Карапетян Л.В. Взаимодействие гидразида хлоруксусной кислоты с рядом альдегидов и кетонов.....	71
Галстян А.С. Синтез новых производных аминоспиртов	79
Тадевосян Д.А. Получение новых производных никотиновой кислоты с фармакофорными группами во втором положении.....	84
Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. Ионный характер химической связи как мера мягкости и жесткости кислот и оснований в химии	92

Химия полимеров

Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Аветисян А.А. Зависимость электропроводности и концентрации парамагнитных	
--	--

центров от строения полимеров, содержащих замещенные фениламинные группы.....	108
<i>Хачатрян С.Ф., Атнарян О.С., Мацюян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В.</i> Синтез и полимеризация 1-винил-1,2,4-триазола. Исследование токсикологических свойств и степени набухаемости редкосшитых поливинилтриазолов	115
Химическая технология	
<i>Агаджанян А.Е.</i> Выделение и очистка солей лимонной и изолимонной кислот из ферментационного раствора	122
Письма в редакцию	
<i>Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i> Синтез новых гетероциклических соединений на базе карбоксилактонов	130
Юбилей	
<i>Караханян С.С.</i>	133
Годичный указатель авторов	134
Правила для авторов	143

CONTENTS

Anniversaries

<i>Tarayan V.M.</i>	3
---------------------------	---

General and Physical Chemistry

<i>Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A.</i> Relative rates of alternative formation of 2,2-disubstituted-N-methyltetrahydro-1,3-oxazine	5
<i>Grigoryan S.K., Petrosyan G.G., Grigoryan G.S., Vardanyan E.Ja.</i> Complex formation of lysine with metal (II) ions and the action of complexes on cumene hydroperoxide decomposition in aqueous solution.....	12

Analytic Chemistry

<i>Geokchyan N.O., Gegchyan M.J., Mickaelyan J.A., Eghiazaryan A.A., Khachatryan H.G.</i> Study of interaction of rhodium(III) chloride anions complex with thiazine raw organic basic tetramethylthionine	21
<i>Mkrtchyan A.R., Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.</i> Spectrophotometric determination of palladium(II) by N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas	26

Organic Chemistry

<i>Hovsepyan V.S., Babakhanyan A.V., Kocharyan S.T.</i> Sigmatropic rearrangement of allylvynylammonium salts in presens of carbanions of CH-acids	32
<i>Saghyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Pogosyan A.S.</i> The synthesis of the novel modified chiral auxiliaries and their application for asymmetric C-alkylation reactions	40
<i>Manukyan M.O.</i> Cyclodimerization of Stevens's rearrangement products 4-allyloxy(phenyloxy)-2-butylnylammonium salts	53
<i>Hakobyan N.Z., Aghababyan H.G., Hamazaspyan G.S., Paronikyan R.G., Panosyan H.A., Gevorgyan G.A.</i> Synthesis and study of anticonvulsant activity of N-(4'-chlorophenylacetyl)-4 aminobenzamides	57
<i>Hasratyan G.V.</i> Complexons of metal ions (Au^{3+} and Pd^{2+}) with compounds of pyrazole row	62
<i>Attaryan H.S., Baltayan A.H., Matsoyan S.G.</i> Synthesis of 1-carboxyethyl-3-methyl- and 1-carboxyethyl-5-methylpyrazoles	68
<i>Karapetyan L.V.</i> The interaction of chloroacetic acid hidrazide with a number of aldehydes and ketones.....	71
<i>Galstyan A.S.</i> The synthesis of new derivatives of vicinal aminoalcohols.....	79
<i>Tadevosyan D.A.</i> Obtaining of new nicotinic acid derivatives with pharmacophore groups in the second position.....	84
<i>Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.</i> The partial ionic character as the merit for hardness and softness of acids and bases in chemistry	92

Polymeric Chemistry

<i>Durgaryan A.A., Arakelyan R.A., Durgaryan N.A., Asaturian R.A., Avetissyan A.A.</i> Dependence of electrical conductivity and spin concentration upon the structure of substituted phenylamino group containing polymers	108
<i>Khachatryan S.F., Attaryan H.S., Macoyan M.S., Kinoyan F.S., Asratyan G.B.</i> Synthesis and polimerization of 1-vinyl-1,2,4-triazol investigation of toxicological characeristics and the level of swelling sutured polivintriazols	115

Chemical Technology

<i>Aghajanyan A.Ye.</i> Isolation of salts of citric and isocitric acids from the enzyme solution	122
--	-----

Letters to Editors

<i>Kochikyan T.V., Samvelyan M.A., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> Synthesis of new heterocyclic compounds on the base of carboxylactones.....	130
--	-----

Anniversaries

<i>Karakhanyan S.S.</i>	133
-------------------------------	-----

Index of Authors and Articles	134
--	-----

Rules for Authors

143