



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.
Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

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

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻՍ

ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ի.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԶԱՎԱՂՅԱՆ Վ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ Տ.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԻՐԶՈՅԱՆ Ֆ.Վ., ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ Ս.Ա., ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Մ.Ժ. (պատասխանատու խմբագիր), ՓԱՆՈՍՅԱՆ Գ.Ա., ՍԱՂՅԱՆ Ա.Ս., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ. (պատասխանատու խմբագիր)

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՏԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՌԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՂԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒԼԼԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԳՍԻՍՈՎ Օ.Ս. (Ռուսաստան), ԹԱՎԱՂՅԱՆ Լ.Ա.

Сагиян А.С. – главный редактор
Манташян А.А. – консультант
Инджикян М.Г. – заместитель главного редактора
Харатян С.Л. – заместитель главного редактора
Саакян С.С. – ответственный секретарь
Геолчанян А.В. – делопроизводитель

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алебян Г.П. (редактор), Арсентьев С.Д. (ответственный редактор), Бабаян С.Г. (ответственный редактор), Бельский Л.И. (редактор из РФ), Белов Г.П. (редактор из РФ), Данагулян Г.Г. (ответственный редактор), Малеев В.И. (редактор из РФ), Матнишян А.А. (ответственный редактор), Овакимян М.Ж. (ответственный редактор), Паносян Г.А. (редактор), Саркисов О.М. (редактор из РФ), Тоноян А.О. (редактор), Хачатрян А.Г. (редактор).

Saghiyan A.S. – Editor-in-chief
Mantashyan A.A. – Consultant
Injikian M.H. – Deputy Editor
Kharatyan S.L. – Deputy Editor
Sahakyan S.S. – Technical Editor
Geolchanyan A.V. – Secretary

EDITORIAL BOARD

Arsentyev S.D. (executive editor), Babayan S.G. (executive editor), Belenkiy L.I. (editor from Russia), Belov G.P. (editor from Russia), Danagulyan G.G. (executive editor), Halebyan Gh.P. (editor), Hovakimyan M.Zh. (executive editor), Khachatryan H.G. (editor), Maleev V.I. (editor from Russia), Matnishyan A.A. (executive editor), Panosyan H.A. (editor), Sarkisov O.M. (editor from Russia), Tonoyan A.O. (editor).

*“Химический журнал Армении” реферируется
в “Chemical Abstracts” (США) и РЖХим (Россия).*
<http://chemjournal.sci.am>

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА НА
ХОЛОДНЫЕ ПЛАМЕНА ЦИКЛОГЕКСАНА**

Յ. Ք. ՏԱԴԻՆՅԱՆ

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

Поступило 20 III 2008

Изучено влияние пропионового альдегида и ацетальдегида на холодные пламена циклогексана во всем интервале температур существования холоднопламенного окисления циклогексана. Установлено, что при низких температурах (230°C) на возникновение и развитие процесса холоднопламенного окисления циклогексана действуют добавки пропионового альдегида, а добавки ацетальдегида начинают оказывать воздействие лишь при более высоких температурах ($T \geq 255^\circ\text{C}$).

Рис. 5, библи. ссылок 7.

Холодные пламена (ХП) циклогексана в отличие от холодных пламен алканов и алкенов возникают при более низких температурах и давлениях ($T=230^\circ\text{C}$, $P=100\div120$ *Торр*) [1-4], несмотря на то, что энергия С-Н связи в циклогексане практически такая же, что и в пропане – алкановом углеводороде [5]. Можно предположить, что при окислении циклогексана образуются более активные промежуточные продукты, обеспечивающие разветвление и развитие цепей при более низких температурах. Согласно данным работ [2, 3], в продуктах ХП окисления циклогексана обнаруживается ацетальдегид, который при окислении пропана является разветвляющим агентом и, как показано в [6], оказывает влияние на холоднопламенное окисление этого углеводорода. В силу того, что холоднопламенное окисление циклогексана протекает с раскрытием цикла и фрагментацией C_6H_{12} с образованием соединений с различным числом атомов углерода [2, 3], могут образоваться и другие, более активные, чем ацетальдегид, продукты, активизирующие окислительный процесс, например, пропионовый альдегид.

Исходя из этих представлений в данной работе изучено влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на холодные пламена циклогексана, в частности, на такие феноменологические характеристики холодного пламени, как времена задержек, пределы воспламенения и интенсивности вспышек.

Эксперименты проводились в диапазоне температур 230÷300°C. Процесс изучался в статических условиях в кварцевом реакторе с $V=840 \text{ см}^3$ ($d=7,3 \text{ см}$, $l=20 \text{ см}$) на вакуумной установке. Изменение температуры вследствие холоднопламенных вспышек в реакторе регистрировалось дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой ($d=0,1 \text{ мм}$ с диаметром спая $d=0,2 \text{ мм}$), расположенной в центре реактора в тонкостенном чехле (толщина стенки $<0,1 \text{ мм}$), и записывалось на потенциометре. Как было показано в [2-3], в зависимости от условий (P , T , состав реагирующей смеси – $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) холоднопламенная вспышка может характеризоваться несколькими пиками ΔT , накладывающимися друг на друга.

В начале каждого опыта в откачанный реактор, термостатированный при данной температуре, напускался циклогексан при определенном давлении путем испарения его из ловушки, присоединенной к реактору. Затем напускался кислород из стеклянных баллонов установки. Рабочее давление циклогексана в реакторе всегда было ниже упругости его пара при комнатной температуре ($P = 70\div 80 \text{ Торр}$). За давлением следили с помощью ртутных манометров. В опытах с добавками альдегидов вначале в реактор набирались пары альдегида тем же методом, что и циклогексан, а потом циклогексан и кислород.

При определенном давлении процесс из медленного режима переходил в режим холодного пламени, и наблюдалось резкое (скачкообразно) изменение температуры ΔT .

Влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на времена задержек и интенсивность холоднопламенных вспышек изучалось при трех температурах. Как показано в [2-4], холодные пламена циклогексана появляются уже при $T=230^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=60 \text{ Торр}$, а при $T=260^\circ\text{C}$ наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции. Исходя из этого опыты проводились при трех температурах: в области низких температур (230°C), вблизи ОТК (256°C) и высоких температур (280°C).

Следует отметить, что температурная зависимость пределов появления холодных пламен циклогексана для эквимольных смесей $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$ изучалась в [2-4]. В этих работах опыты проводились в реакционном сосуде с теми же размерами, что и в данной работе. В силу этого предельные давления для данной смеси при $T=230^\circ\text{C}$ совпадают и в обоих случаях составляют $P_{\text{пред}}=120 \text{ Торр}$. Совпадение предельных давлений наблюдается и при других температурах.

В низкотемпературной области влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на явление холодных пламен циклогексана изучалось как при давлении ниже предела, так , на пределе возн, кновен, вспышек по давлению. Результаты этих опытов приведены на рис. 1. Как видим, для смеси $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$ при $T=230^\circ\text{C}$ и $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=50 \text{ Торр}$ ниже предела ($P_{\text{общ}}=100 \text{ Торр}$) холодное пламя не наблюдается (рис. 1а). При добавке ацетальдегида $P=11 \text{ Торр}$ к этой смеси ХП по-прежнему не наблюдается, но происходит уменьшение периода индукции примерно на 30% (рис. 1б) и некоторое увеличение саморазогрева. Однако добавление пропионового альдегида в гораздо меньших количествах

($P_{C_2H_5CHO}=3 \text{ Torr}$) приводит к появлению ХП (рис. 1с) даже при давлениях смеси ниже предельных (100 Torr). Это говорит о том, что при данной температуре пропионовый альдегид более активен, чем ацетальдегид. Влияние добавок этих альдегидов при той же температуре 230°C изучалось и при предельном давлении $P_{\text{общ}}=120 \text{ Torr}$ для смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$. Для сравнения на рис. 2 приводятся термограммы холоднопламенных вспышек смесей, не содержащих (рис. 2а) и содержащих (рис. 2б и 2с) добавки этих альдегидов. Как видим, добавки альдегидов в определенной мере влияют на период индукции появления ХП вспышек и разогревы. При этом по-прежнему более активизирующим является влияние пропионового альдегида. Так, добавление 3 Torr пропионового альдегида в смесь $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=60 \text{ Torr}$ приводит к более существенному сокращению периода индукции примерно на 10% и повышению температуры вспышки (рис. 2 б), чем добавление 5 Torr ацетальдегида (рис. 2с).

Таким образом, при 230°C , т.е. в области низких температур пропионовый альдегид более активен, чем ацетальдегид, и играет определяющую роль в возникновении и развитии холоднопламенного окисления циклогексана.

При более высокой температуре (256°C) в области температур, когда наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента [4], проводились опыты с добавками альдегидов – 3 Torr пропионового и 5 Torr ацетальдегида. Добавки производились при давлениях ниже предела и на пределе возникновения холодного пламени, а также внутри области воспламенения. Предельное давление – давление появления вспышки при данной температуре для эквимольной смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$ равно $P_{\text{пред}}=36 \text{ Torr}$. Результаты приведены на рис. 3. Как видим, добавление ацетальдегида в $P=5 \text{ Torr}$ и пропионового альдегида $P=3 \text{ Torr}$ при давлении ниже предела воспламенения не приводит к появлению холодного пламени, а лишь сокращает период индукции медленной реакции. Эти добавки сокращают период индукции и несколько увеличивают саморазогревы, т.е. скорость реакции в этом режиме (рис. 3а). Результаты опытов по влиянию добавок ацетальдегида и пропионового альдегида при предельном давлении ($P_{\text{общ}} = 36 \text{ Torr}$) и внутри области воспламенения ($P=50 \text{ Torr}$) приводятся на рис. 3б и рис. 4, соответственно.

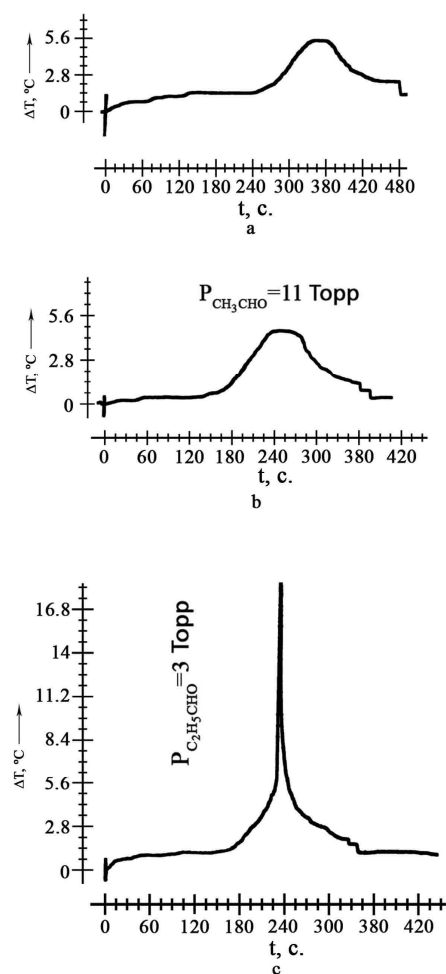


Рис. 1. Влияние добавок ацetalдeгидa ($P=11 \text{ Torr}$) и пропионового альдегидa ($P=3 \text{ Torr}$) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=230^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=50 \text{ Torr}$.

Совокупность приведенных на рис. 3 и 4 данных показывает, что при 256°C добавки обоих альдегидов оказывают примерно одинаковое активизирующее воздействие как на медленное, так и холоднопламенное окисление.

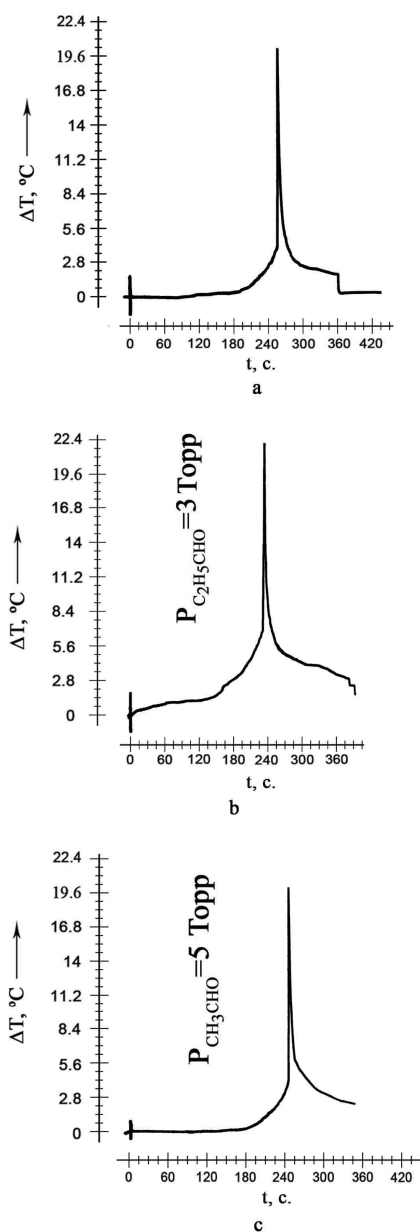


Рис. 2. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5 \text{ Torr}$) и пропионового альдегида ($P=3 \text{ Torr}$) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=230^\circ\text{C}$, $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=60 \text{ Torr}$.

При высоких температурах (280°C) влияние добавок изучалось только внутри области воспламенения, т. к. при этих температурах предельные давления очень низкие. При этой температуре влияние добавок обоих альдегидов так же, как и при температуре 256°C , примерно одинаковое (рис. 5).

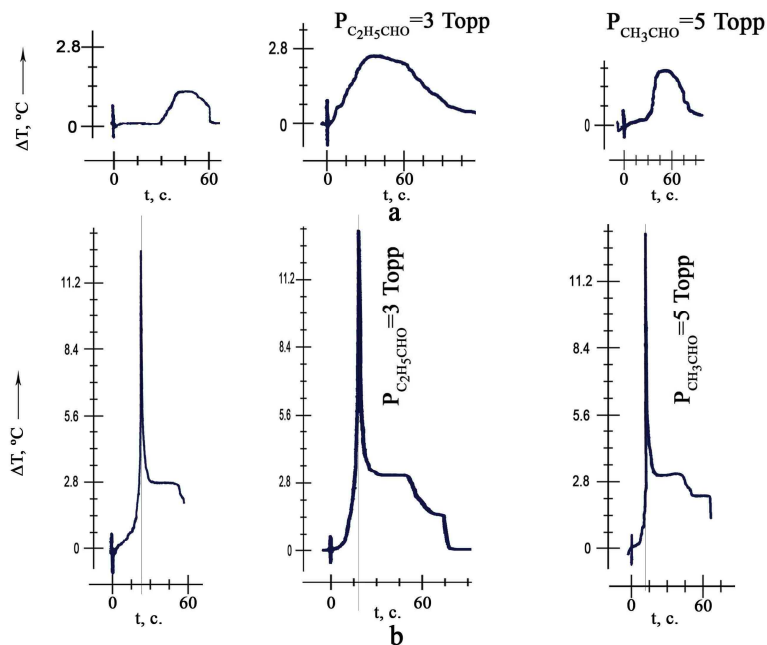


Рис. 3. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5$ Torr) и пропилового альдегида ($P=3$ Torr) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=256^\circ C$, $C_6H_{12}:O_2=1:1$, а- $P_{C_6H_{12}}=10$ Torr, б- $P_{C_6H_{12}}=18$ Torr.

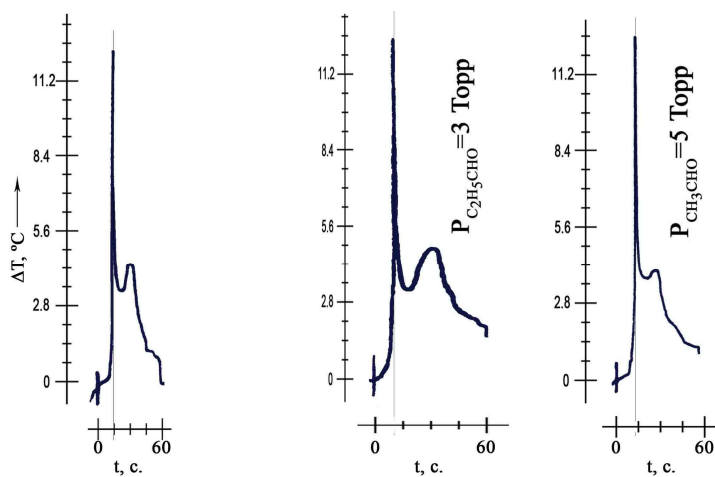


Рис. 4. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5$ Torr) и пропилового альдегида ($P=3$ Torr) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=256^\circ C$, $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=25$ Torr.

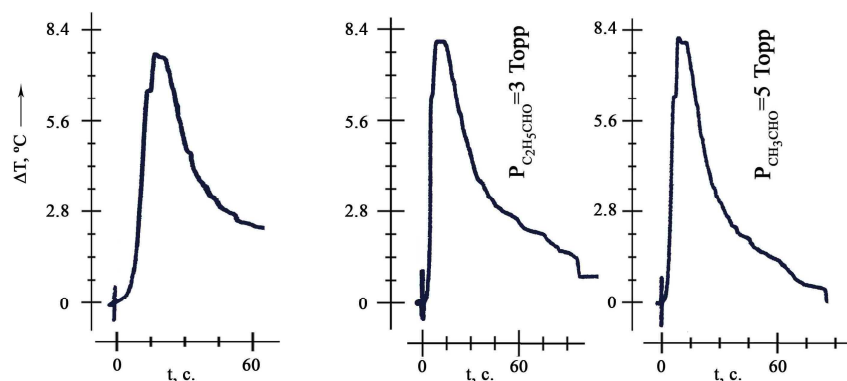


Рис. 5. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5$ Torr) и пропионового альдегида ($P=3$ Torr) на процесс холоднотемпературного окисления циклогексана при $T=280^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=13$ Torr.

Таким образом, при низких температурах 230°C на возникновение холодных пламен циклогексана более сильное воздействие оказывает пропионовый альдегид, а с повышением температуры (256°C и выше) усиливается влияние ацетальдегида. Эти результаты свидетельствуют о том, что за возникновение ХП циклогексана могут быть ответственны оба эти альдегида: при низких температурах – пропионовый, а с повышением температуры также и ацетальдегид. Если следовать представлениям о том, что холодные пламена являются результатом ускоряющегося цепного разветвленного процесса, т.е. цепным взрывом, подавляемым ростом температуры в результате саморазогрева и перехода процесса в область отрицательного температурного коэффициента [6-7], то именно эти два альдегида могут быть продуктами, ответственными за разветвления цепей. Возможно, с этим связан тот факт, что предел критических давлений P_k не описывается единой линейной зависимостью в координатах $\lg P_k - 1/T$ [4] и имеет излом при $T=260^\circ\text{C}$.

ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻՐԻ ԵՎ ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրապիոնալդեհիդի և ացետալդեհիդի հավելումների ազդեցությունը ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման պրոցեսի վրա, ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առաջացման ամբողջ ջերմաստիճանային ինտերվալում: Պարզվել է որ ցածր ջերմաստիճանային տիրույթում (230°C) ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առաջացման և պրոցեսի հետագա զարգացման վրա ազդում է պրապիոնալդեհիդի հավելումը, իսկ ացետալդեհիդի հավելման ազդեցությունը երևում է միայն բարձր ջերմաստիճաններում ($T \geq 255^\circ\text{C}$):

THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE AND PROPIONALDEHYDE ADDITIONS IN THE CYCLOHEXANE COOL FLAME OXIDATION

Sh. E. SHAHINYAN

The influence of acetaldehyde and propionaldehyde additions in the cyclohexane oxidation in cool flame regime at the different temperatures has been studied. At the low temperature interval ($T \sim 230^\circ\text{C}$) propionaldehyde additions have influence on cool flame more effectively than acetaldehyde and at the high temperature intervals ($T \geq 255^\circ\text{C}$) have active influence both of them.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bonner B.H., Tipper C.F.H. // 10th Symp. (Inter.) on combust., Pitsburg, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [2] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с. 843.
- [3] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Горение и плазмохимия, 2007, т. 5, №3, с. 164
- [4] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 906
- [5] Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of antioxidants, CRC Press 2000, p. 22.
- [6] Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А. // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, №5, с.789.
- [7] Mantashyan A.A. // 25th Symp. (Inter.) on combust., Pitsburg, Pennsylvania, 1994, p. 927.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

**НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В
МЕТАНОЛ В ДВУХСЕКЦИОННОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. КИНЕТИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ**

Н. Р. ХАЧАТУРЯН

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

Поступило 20 III 2008

Изучены кинетические особенности окислительного превращения метана в метанол в неизотермических условиях в проточном двухсекционном реакторе, который позволяет осуществить термическое инициирование процесса окисления метана в проточных условиях при повышенной температуре в первой секции $T_1=500^\circ\text{C}$ и продолжить его дальнейшее развитие при пониженной температуре во второй секции $T_2=350^\circ\text{C}$, при которой в несколько раз возрастает избирательность процесса по образованию метанола α . Показано, что α - соотношение метанол/формальдегид при постоянных прочих параметрах процесса зависит от скорости потока реагирующих газов через реактор.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 11.

Недавно в работах по окислительному превращению метана в метанол был применен новый подход для осуществления процесса, который позволил повысить избирательность по образованию метанола [1-3].

Окисление метана осуществлялось в неизотермических условиях в двухсекционном проточном реакторе с разными температурами секций. В первой секции при повышенной температуре T_1 реализовывалась начальная стадия процесса. Затем поток реагирующих газов через узкую трубку, соединяющую секции, поступал во вторую секцию, где процесс, вышедший из периода индукции, продолжал развиваться при пониженной температуре T_2 , благоприятствующей протеканию этой сложной цепной реакции в направлении образования метанола. Подход базируется на механизме окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих реакциях метоксильных радикалов [4-7]. Согласно этому механизму, понижение температуры оказывает более сильное замедляющее воздействие на элементарную реакцию образования формальдегида 1) $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$,

чем на конкурирующую с ней реакцию образования метанола $2) \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4(\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3(\text{R})$ в силу существенно более высокой энергии активации первой (25428 ккал/моль [8-11]) по сравнению со второй (~11 ккал/моль [8-11]). Однако с понижением температуры процесс из-за тяжелой стадии инициирования замедляется в целом и становится неэффективным. Разработанный подход позволяет вывести процесс из периода индукции, проинициировав его при повышенной температуре. Так, удалось достигнуть хороших показателей. Исследования, проведенные при различных температурах, показали, что избирательность действительно повышается с понижением температуры во второй секции и наилучшие результаты по избирательности получаются при $T_2 = 350^\circ\text{C}$ [2].

Однако в работах [1-3] все эксперименты проводились при постоянных скоростях потока реагирующих газов, т.е. постоянных временах контакта в первой и второй секциях реактора.

В данной работе изучалось влияние кинетических факторов на избирательность процесса по образованию метанола. Опыты проводились при различных временах контакта и различных составах реагирующей смеси. Процесс изучался на вакуумной установке. Реагирующие смеси готовились в стеклянных емкостях, соединенных стеклянным коллектором, откуда они поступали в проточный двухсекционный цилиндрический кварцевый реактор с $d = 3 \text{ см}$ и разными длинами секций: $l = 15$ и $l = 30 \text{ см}$. Потоки газов регулировались стеклянными игольчатыми вентилями, установленными на входе и выходе реактора. За давлением в реакторе и во всей системе следили с помощью ртутных манометров. Секции реактора обогревались отдельно с помощью терморегулируемых электропечей. Температура измерялась с помощью тонких хромель-алюмелевых термопар, помещенных в тонкостенные кварцевые чехлы и расположенных внутри в центре каждой из секций. Продукты реакции анализировались хроматографически и фотоколориметрически.

Анализ CH_3OH проводился хроматографически на колонке, заполненной йолисорб-I ($l = 3,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с использованием гелия в качестве газа-носителя ($Q = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$). В качестве анализатора использовался детектор ионизации в пламени.

Для разделения CO_2 использовалась колонка, заполненная йолисорб-I ($l = 4,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с гелием в качестве газа-носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$).

Разделение H_2 , CH_4 , CO проводилось на колонке с молекулярными ситами $5\text{\AA}$ ($l = 2,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с аргоном в качестве газа носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

Формальдегид анализировался фотоколориметрически (желтый фильтр с $\lambda = 590 \text{ нм}$) с использованием хромотроповой кислоты.

Опыты проводились при постоянных температурах: в первой секции 500 и во второй 350°C . Исследовались смеси трех составов: $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$; $1:1$ и $1:2$; при трех временах контакта в первой секции $\tau_1 = 15, 30$ и 45 с . При этих временах контакта в соответствии с размерами второй секции и пропорционально изменению температуры T_1/T_2 изменялось время контакта во второй секции $\tau_2 = 37, 74$ и 111 с .

Результаты экспериментов для изученных смесей трех составов приводятся в табл. 1-3. Данные таблиц показывают, что с повышением времени контакта во всех случаях (для смесей различного состава) возрастают выходы практически всех продуктов. Возрастает и расход

метана. На рис. 1 приводится зависимость расхода метана во второй секции от времени контакта в этой секции для смесей различного состава.

Таблица 1

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; $P = 550 \text{ Torr}$,
 $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$ при разных временах контакта**

$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана $[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	H_2	CO	CO_2		
15	37	0,18	0,12	0,06	7,5	4,5	6,8	1,5
30	74	0,27	0,135	0,08	9,5	5	15	2
45	111	0,29	0,11	0,12	19,3	14	20	2,63

Таблица 2

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$; $P = 550 \text{ Torr}$,
 $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$ при разных временах контакта**

$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана $[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	H_2	CO	CO_2		
15	37	0,22	0,1	0,06	3,2	2,2	2,3	2,2
30	74	0,28	0,12	0,15	6	4	4,2	2,3
45	111	0,3	0,11	0,19	9,2	7	6,2	2,72

Таблица 3

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$; $P = 550 \text{ Torr}$,
 $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$ при разных временах контакта**

$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана $[\text{CH}_4], \%$	α
		CH_3OH	CH_2O	H_2	CO	CO_2		
15	37	0,12	0,05	0,02	2,5	1,5	1,3	2,4
30	74	0,3	0,11	0,045	5,2	3,5	2,8	2,72
45	111	0,32	0,11	0,1	8	5,4	4,2	2,9

В таблицах приведен суммарный процент превращенного метана в первой и второй секциях вместе. На рис. 1 представлены данные по расходу метана только во второй секции. Как видим, во всех случаях расход метана возрастает с увеличением времени контакта и затем мало меняется при наиболее высоком времени контакта $\tau_2 = 111 \text{ с}$. Вместе с тем расход метана при всех временах контакта тем выше, чем больше содержание кислорода в реагирующей смеси. С повышением времени контакта во всех случаях заметно увеличивается отношение выхода метанола к выходу формальдегида α , т.е. избирательность процесса по метанолу возрастает. Однако, если избирательность процесса с повышением времени контакта возрастает лишь на проценты, то расход метана и выход таких продуктов, как CO и CO_2 , возрастает практически в 3 раза, что, естественно, уменьшает селективность процесса по метанолу. Более существенно со временем контакта увеличивается выход водорода H_2 : от 2 до 5 раз при переходе от богатых к бедным по кислороду смесям.

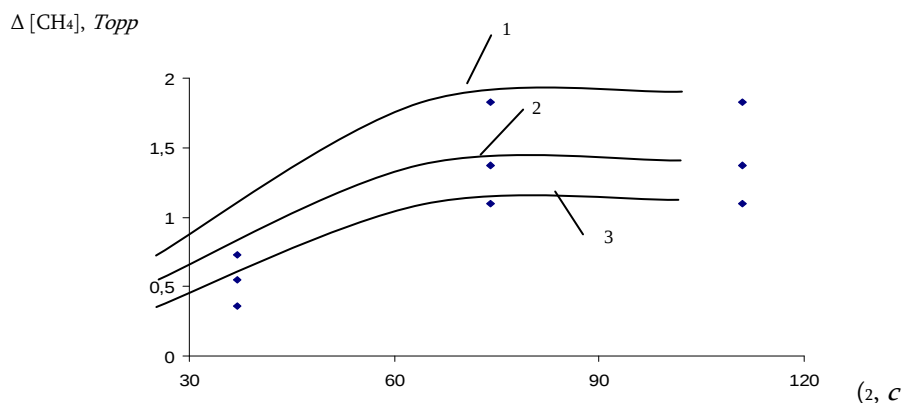


Рис. 1. Зависимость расхода метана во второй секции от времени контакта для смесей: 1 – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; 2 – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$; 3 – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$ при $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Torr}$, $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$.

Сравнение данных таблиц показывает, что наиболее высокие показатели по максимальной избирательности процесса по метанолу получаются для наиболее бедной кислородом смеси: $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0,5$. Очевидно, в этом случае замедлена элементарная реакция 3) $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$, приводящая к образованию формальдегида и тем самым уменьшающая избирательность процесса по метанолу. Она протекает с константой скорости $K_3=10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9], практически без энергии активации, и поэтому понижение температуры должно мало влиять на скорость этой элементарной реакции. Между тем, ее скорость будет снижаться пропорционально уменьшению концентрации кислорода в реагирующей смеси. Поэтому, начиная с определенных значений T_2 и ниже, образование формальдегида будет в основном определяться протеканием реакции (3), т.е. будет определяться содержанием кислорода в реагирующей смеси.

Следует обратить внимание также на то, что с уменьшением содержания кислорода в реагирующей смеси уменьшается выход таких продуктов, как CO и CO_2 (табл. 1-3), что будет приводить к повышению селективности процесса по метанолу.

Обобщая анализ полученных экспериментальных данных, отметим, что аналогичные зависимости получаются также при других температурах. На рис. 2 приводятся зависимости α от времени контакта при разных температурах во второй секции для реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$. Эти данные наглядно показывают, что закономерности, наблюдаемые при $T_2=350^\circ\text{C}$ (данные табл.1-3), справедливы для всех температур во второй секции T_2 . Отсюда следует, что, действительно, наибольшая избирательность достигается при наиболее низкой температуре и зависит от времени контакта в секциях τ_1 и τ_2 .

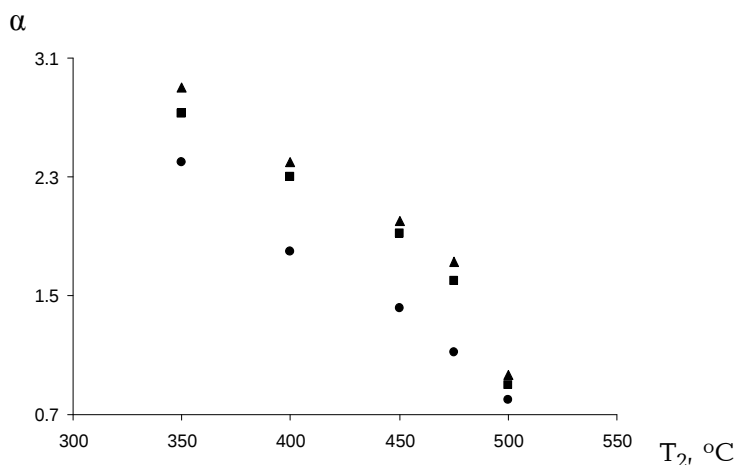


Рис. 2. Зависимость соотношения метанол / формальдегид от температуры во второй секции T_2 , для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1 : 0,5$, $\tau_1 = 15 \text{ с}$, $\tau_2 = 37 \text{ с}$ (●); $\tau_1 = 30 \text{ с}$, $\tau_2 = 74 \text{ с}$ (■); $\tau_1 = 45 \text{ с}$, $\tau_2 = 111 \text{ с}$ (▲) при давлении $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Торр}$ и постоянной температуре в первой секции $T_1=500^\circ\text{C}$.

Таким образом, разработанный в работах [1-3] и основанный на механизме окисления метана подход может оказаться эффективным для осуществления процесса получения метанола на практике. Вместе с тем, полученные данные выдвигают необходимость изучения кинетических закономерностей такого процесса в более широком диапазоне изменения параметров для подбора оптимальных условий при осуществлении его на практике.

**ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ,
ԵՐԿՍԵԿՑԻՈՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ:
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Հետազոտվել է մեթանի օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները ոչ իզոթերմ պայմաններում՝ հոսքային երկսեկցիոն ռեակտորում, որը թույլ է տալիս առաջին սեկցիայում՝ բարձր ջերմաստիճանում (500°C), իրականացնել մեթանի օքսիդացման պրոցեսի թերմիկ հարուցումը և շարունակել պրոցեսի հետագա ընթացքը երկրորդ սեկցիայում՝ ավելի ցածր ջերմաստիճանում (350°C), այդ պայմաններում աճում է մեթանոլ / ֆորմալդեհիդ հարաբերությունը ի օգուտ մեթանոլի: Սույն աշխատանքում նպատակ է դրվել ուսումնասիրել մեթանի օքսիդացման պրոցեսը տարբեր կոնտակտի տևողությունների դեպքում՝ $\tau_1 = 15, 30$ և 45 վրկ, $\tau_2 = 37, 74$ և 111 վրկ, $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $P = 550$ Տորրի պայմաններում:

**NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO METHANOL IN THE
TWO SECTION REACTOR. KINETIC PECULIARITIES**

N. R. KHACHATURYAN

Kinetic peculiarities of methane oxidation to methanol under non isothermal conditions in the two section flow reactor has been studied.

It was shown, that thermal initiation of methane oxidation process can be realized in the first section at the high temperature $T=500^\circ\text{C}$ then continue the process at the low temperature in the second section $T=350^\circ\text{C}$. In these conditions selectivity of the methanol formation rises. The process has been studied at the different resident times - $\tau_1 = 15, 30$ and 45 sec, $\tau_2 = 37, 74$ and 111 sec, under conditions $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $P = 550$ conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с.852.
- [2] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с.887.
- [3] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.168.
- [4] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М. // Журнал физической химии, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [5] Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M, Arsentyew S.D. // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [6] Манташян А.А. // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [7] Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Rep., 1996, v. 15, №4, p. 545.
- [8] Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ, 1990, т. 31, №1, с. 8.
- [9] William J. Pitz, Charles.K. Westbrook // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [10] Кандратев В.Н. // В справ. "Константы скорости газозфазных реакций". М., Наука, 1971.
- [11] Batt L.L., McGulloch R.D. // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 536.46:542.7:546.74

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО НИКЕЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ
ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

М. А. ЯМУКЯН, Х. В. МАНУКЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Ереванский государственный университет

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

Поступило 20 II 2008

Исследована возможность одностадийного восстановления основного карбоната никеля в режиме горения с целью получения порошкообразного никеля. В качестве восстановителя был использован органический восстановитель – полистирол. Изучены закономерности горения и фазообразования в зависимости от различных факторов. Результаты сопоставлены с аналогичными данными по восстановлению оксида никеля в режиме горения. Определены оптимальные условия получения порошкообразного никеля по составу исходной шихты и давлению инертного газа.

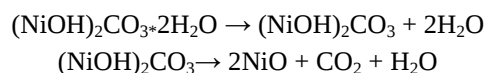
Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 19.

Порошок никеля является важным материалом, используемым во многих областях современной техники. Он применяется для приготовления щелочных аккумуляторов, в химической промышленности в качестве катализатора, как пигмент в антикоррозионных красках, при изготовлении постоянных магнитов, в оптоэлектронике и других областях [1-3]. Известны многие методы получения металлических порошков. Такими методами являются атомизация, электролиз и другие [4-9]. Однако все они многостадийные, трудоемкие и порой дорогостоящие. Следовательно, разработка новых альтернативных, более экономичных и простых методов получения металлических порошков представляет большой интерес. За последние десятилетия самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС или синтез в режиме горения) признан одним из самых перспективных методов получения различных неорганических материалов [10,11]. СВС имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами получения материалов. Это отсутствие энергозатрат для осуществления процесса, простота используемого оборудования, возможность управления

фазовым и химическим составом, а также микроструктурой целевого продукта. Эти преимущества обусловлены, главным образом, экзотермичностью взаимодействия реагентов, благодаря чему после инициирования реакции кратковременным импульсом она становится самоподдерживающейся и распространяется по всему объему смеси. Метод был удачно применен также для получения металлов и металлических сплавов [12-14].

В наших предыдущих работах для восстановления ряда металлов из их оксидов (CuO , Cu_2O , NiO , CoO и Co_3O_4) в режиме горения и получения порошков металлов в качестве восстановителей впервые применялись некоторые органические полимеры и соединения (полистирол, полиэтилен, полипропилен, уротропин, меламин и др.) [15-17]. Проведенные исследования показали, что из перечисленных восстановителей наиболее предпочтительно использование полистирола [16]. В указанных работах было показано, что оксиды металлов можно восстановить до чистого металла в режиме горения. При этом температуры горения оказываются ниже температур плавления соответствующих металлов, в результате чего металл получается в порошкообразном виде. В случае восстановления никеля из оксида никеля полистиролом температуры горения достаточно высоки ($900-1000^\circ\text{C}$) и процесс характеризуется высокими скоростями распространения фронта реакции ($0,05-0,1 \text{ см/с}$) и соответственно высокими скоростями газовыделения. Последнее создает определенные трудности для управления процессом, особенно для поддержания изобарного режима протекания процесса. Это в свою очередь приводит к формированию неоднородного по составу продукта.

Известно, что основной карбонат никеля является одним из исходных материалов для получения никеля и оксида никеля. Последний реагент можно получить термическим разложением основного карбоната никеля. Обычно разложение протекает в два этапа: на первом этапе выделяется только кристаллическая вода, а на втором – выделяются CO_2 и H_2O [18,19]:



Полученный оксид никеля можно восстановить углеродом, водородом и другими восстановителями при различных условиях.

В данной работе исследована возможность одностадийного восстановления основного карбоната никеля в режиме горения с использованием полистирола в качестве восстановителя. Изучены закономерности горения и фазообразования в зависимости от различных факторов.

Методика эксперимента

Для приготовления исходной шихты применялись: основной карбонат никеля $[(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (ГОСТ 4466-70) с размером частиц менее 50 мкм, полистирол $(-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$ марки ПЭС-1 (ГОСТ 20282-74) с размером частиц менее 10 мкм. Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления. Для осуществления реакции из заранее хорошо перемешанной смеси порошков изготавливались цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой 25-40 мм. Реакция горения проводилась в среде азота (чистота 99,7%) при давлениях от 0,1 до 2,5 МПа. Максимальные температуры горения (T_r) измерялись хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0,1 мм. Среднее значение линейной скорости горения (U_r) определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Горение образца инициировалось с верхнего торца образца с помощью нагретой нихромовой спирали. Сгоревшие образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии ("BS-300") и рентгенофазового ("ДРОН-3.0") анализа. Газовые продукты горения исследовались с помощью хроматографического ("ЛХМ-72") анализа. Разложение гидрокарбоната никеля изучалось методом дифференциально-термического анализа (ДТА) при скорости нагрева 20°C/мин (дериватограф "МОМ Q-1500").

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что в системе $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8-)_n$, аналогично системе $\text{NiO}-(\text{C}_8\text{H}_8-)_n$, возможно организовать реакцию восстановления в режиме самораспространения. При этом, как следует из данных таблицы, в идентичных условиях ($P_{\text{N}_2}=0,8$ МПа, $p=1,7$ г/см³) в случае восстановления основного карбоната никеля параметры горения получаются сравнительно ниже. Так, температура горения понижается на 200°C, а скорость горения – в 5 раз по сравнению с процессом восстановления оксида никеля. Предполагается, что низкие параметры горения для системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8-)_n$ обусловлены сильным газовыделением в течение процесса. Как видно из таблицы, в случае восстановления основного карбоната никеля выход никеля по отношению к исходной шихте составляет 45,5% (в случае восстановления оксида никеля – 73,5%): около 55% исходной смеси удаляется в газообразном виде. Процесс восстановления описывается следующей реакцией:



Таблица

Параметры горения и процент выхода никеля по отношению к исходной шихте для систем $\text{NiO}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ и $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$

Система	$T_r, ^\circ\text{C}$	$U_r, \text{см/с}$	Выход никеля, %
$\text{NiO}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	930	0,08	73,5
$(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	740	0,015	45,5

Для изучения влияния газовой выделения на закономерности восстановления проводились опыты по разложению основного карбоната никеля в режиме линейного нагрева дериватографическим методом. На рис. 1 приведена дериватограмма разложения $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (TG – термогравиметрическая кривая, DTG – дифференциально-термогравиметрическая кривая).

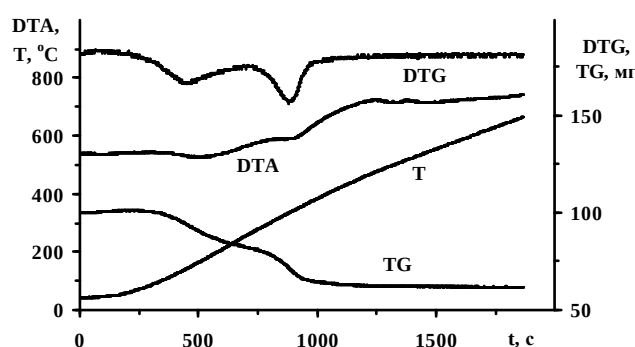


Рис. 1. Дериватограмма разложения основного карбоната никеля.

Как видно из рисунка, процесс разложения имеет эндотермический характер и приводит к образованию оксида никеля. При этом процесс разложения протекает в две стадии, что обусловлено удалением входящей в его состав кристаллической воды на первой стадии, а затем разложением обезвоженного основного карбоната до оксида никеля. Из дериватограммы видно, что первая стадия (дегидратация) начинается при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$, а вторая – при $\sim 350^\circ\text{C}$. Можно утверждать, что низкие параметры горения для системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ обусловлены, с одной стороны, эндотермическим разложением основного карбоната никеля, а с другой – сильным газовыделением.

В отличие от процесса восстановления основного карбоната никеля, при восстановлении оксида никеля отсутствуют процессы эндотермического разложения, а газовыделение значительно меньше. В результате температура горения при восстановлении оксида никеля существенно превосходит температуру горения при восстановлении основного карбоната никеля. С другой стороны, как следует из сопоставления термограмм горения указанных

систем (рис. 2), скорость нарастания температуры для смеси с оксидом никеля примерно на порядок больше по сравнению со смесью с основным карбонатом никеля.

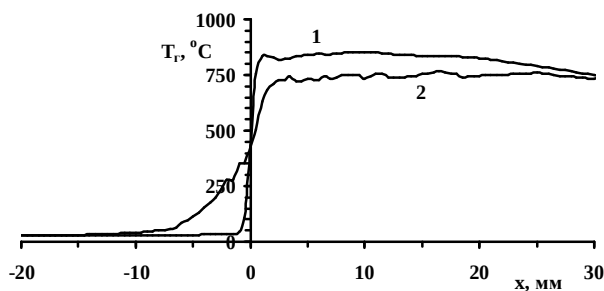


Рис. 2. Температурные профили процесса восстановления оксида никеля (1) и основного карбоната никеля (2) в режиме горения.

Несмотря на то, что при восстановлении основного карбоната никеля выделяется большое количество газов, скорость газовой выделения примерно в 3 раза меньше по сравнению с процессом восстановления оксида никеля. Это позволяет легче управлять процессом газовой выделения и поддерживать изобарный режим горения в целом, что, в конечном итоге, очень важно как с точки зрения обеспечения безопасного режима протекания процесса и работы реактора СВС, так и получения однородного по составу продукта.

Интересные результаты были получены при исследовании зависимости параметров горения от плотности исходной таблетки (рис. 3). Увеличение плотности исходной смеси от 1 до $1,9 \text{ г/см}^3$ приводит к понижению температуры горения от 770 до 650°C и скорости горения от $0,025$ до $0,012 \text{ см/с}$. В том случае, если исходная смесь реагентов запрессовывается под высоким давлением (при котором достигается плотность порядка $2,5 \text{ г/см}^3$), основное количество кристаллической воды (около 90%) отделяется от таблетки, что приводит к изменению состава смеси. В итоге параметры горения этих таблеток существенно повышаются (рис. 3).

Представлялось интересным также выяснение роли давления газа на закономерности горения. С этой целью были проведены серии экспериментов и изучены зависимости параметров горения от давления при двух различных плотностях исходной таблетки. Как видно из данных рис.4, в обоих случаях температура горения слабо зависит от давления газов. В противоположность температуре горения, скорость горения сильно зависит от давления азота. При низкой плотности ($\rho=0,9 \text{ г/см}^3$) увеличение давления азота от $0,1$ до $2,5 \text{ МПа}$ приводит к повышению скорости распространения фронта (U_1) примерно в 5 раз (от $0,013$ до $0,061 \text{ см/с}$). При высокой плотности образца ($\rho=1,7 \text{ г/см}^3$) наблюдается предел горения при давлении $0,2 \text{ МПа}$. Увеличение давления азота от $0,2$ до $2,5 \text{ МПа}$ обуславливает повышение скорости распространения фронта (U_2) примерно в 2 раза (от $0,014$ до $0,03 \text{ см/с}$).

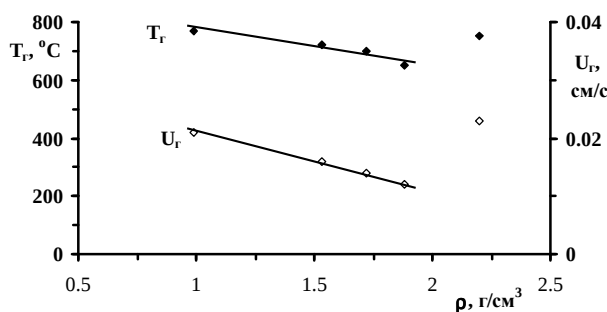


Рис. 3. Зависимость параметров горения системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{C}_8\text{H}_8)_n$ от плотности исходной таблетки.

Согласно рентгенофазовому анализу, в обоих случаях при относительно низком давлении азота ($P < 0,5 \text{ МПа}$) восстановление основного карбоната никеля протекает частично (рис. 5а). А при более высоких давлениях ($P > 0,5 \text{ МПа}$) основной карбонат никеля полностью восстанавливается до металлического никеля (рис. 5б). Это объясняется тем, что процесс начинается разложением полистирола, промежуточные газовые продукты распада которого, ответственные за восстановление, могут частично покидать образец (низкие давления азота), не участвуя в процессе восстановления.

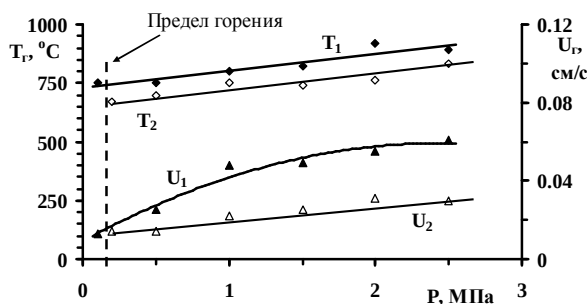


Рис. 4. Зависимость параметров горения системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{C}_8\text{H}_8)_n$ от давления азота при различной плотности исходной таблетки: 1 – $\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$; 2 – $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$.

При относительно высоких давлениях азота ($P > 0,5 \text{ МПа}$) эти промежуточные продукты распада не покидают реакционную зону и полностью участвуют в процессе восстановления. Аналогичные закономерности были получены и при изучении восстановления оксида меди в режиме горения [16].

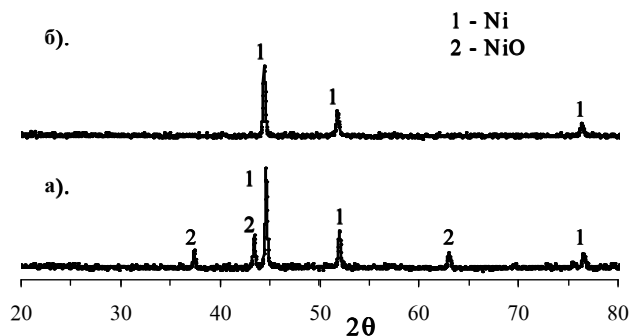


Рис. 5. Рентгенограмма продукта сгорания системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$: а) $-P_{\text{N}_2}=0,3 \text{ МПа}$; б) $-P_{\text{N}_2}=0,8 \text{ МПа}$.

На основе полученных результатов определены оптимальные условия ($P=0,6-1,0 \text{ МПа}$) получения порошкообразного никеля, при которых никель является единственным твердым продуктом реакции (рис. 5б). Согласно рентгеноспектральному анализу, чистота полученного никеля составляет 99,8%. Содержание углерода менее 0,1%. Хроматографический анализ показал, что в этих условиях основным компонентом газовых продуктов реакции, кроме водяного пара, является CO_2 . Согласно данным электронно-микроскопического анализа, размер частиц порошка никеля составляет 20-50 мкм и близок к размеру частиц исходного никельсодержащего реагента.

Восстановление основного карбоната никеля в режиме горения протекает в более мягких условиях, что выгодно отличается от процесса восстановления оксида никеля и в технологическом плане является более предпочтительным.

Таким образом, установлено, что восстановление основного карбоната никеля полистиролом можно организовать в режиме горения. При этом единственным твердым продуктом реакции является порошкообразный никель. В отличие от оксида никеля восстановление основного карбоната никеля в режиме горения протекает в более мягких и легкоконтролируемых условиях.

ՓՈՇԵՆՄԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՆԻԿԵԼԻ ՀԻՄՆԱՑԻՆ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՄԲ

Մ. Հ. ՅԱՄՈՒԿՅԱՆ, Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ Է այրման ռեժիմում նիկելի հիմնային կարբոնատի վերականգնման հնարավորությունը մեկ մակրոսկոպիական փուլում՝ փոշենման նիկելի ստացման նպատակով: Որպես վերականգնիչ օգտագործվել է պոլիստիրոլը: ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ Է՛ն այրման և կառուցվածքագոյացման օրինաչափությունները կախված տարբեր գործոններից: Ստացված արդյունքները համեմատվել են այրման ռեժիմում նիկելի օքսիդի վերականգնման օրինաչափությունների հետ: Գտնվել են փոշենման նիկելի ստացման օպտիմալ պայմաններն ըստ էլային բովախառնուրդի բաղադրության և իներտ գազի ճնշման:

OBTAINING OF NICKEL POWDER UNDER THE COMBUSTION MODE BY REDUCTION OF BASIC NICKEL CARBONATE

M. H. YAMUKYAN, Kh. V. MANUKYAN and S. L. KHARATYAN

The possibility of basic nickel carbonate reduction at one macroscopic stage under the combustion mode was studied. For this purpose polystyrene was used as a reducing agent. Combustion regularities depending on different factors were studied. Comparative studies of combustion regularities for nickel oxide and basic nickel carbonate reduction under the combustion mode were made. Optimum conditions for producing nickel powder were revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tseng W.J., Lin S.Y.* // Mater. Sci. Eng., 2003, v.362A, p.160.
- [2] *Park S.H., Kim C.H., Kang Y.C., Kim Y.H.* // J. Mater. Sci. Lett., 2003, v.22, p.1537.
- [3] *Shoji H., Nakano Y., Matsushita H., Onoe A., Kanai H., Yamashita Y.* // J. Mater. Syn. Process., 1998, v.6, №6, p.415.
- [4] *Kim K.H., Lee Y.B., Lee S.G., Park H.C., Park S.S.* // Mater. Sci. Eng., 2004, v.381A, №1-2, p.337.
- [5] *Park J.W., Chae E.H., Kim S.H., Lee J.H., Kim J.W., Yoon S.M., Choi J.Y.* // Mater. Chem. Phys., 2006, v.97, №2-3, p.371.
- [6] *Rosenband V., Gany A.* // J. Mater. Process. Tech., 2004, v.153-154, p.1058.
- [7] *Li Y.D., Li C.W., Wang H.R., Li L.Q., Qian Y.T.* // Mater. Chem. Phys., 1999, v.59, №1, p.88.
- [8] *Kim K.H., Park H.C., Lee S.D., Hwa W.J., Hong S.S., Lee G.D., Park S.S.* // Mater. Chem. Phys., 2005, v.92, №1, p.234.
- [9] *Carney C.S., Gump C.J., Weimer A.W.* // Mater. Sci. Eng. A, 2006, v.43№№№- 2, p.26.
- [10] *Merzhanov A.G.* History and Recent Developments in SHS. // Ceram. Int., 1995, v.21, p.371.
- [11] *Merzhanov A.G.* Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials // Z.A. Munir and J.B. Holt, et al. (Eds.). 1990. VCH, New York. p.1.
- [12] *Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yamukyan M.H.* // VII International Symposium on SHS, Book of Abstracts, Krakow, Poland, 6-9 July, 2003, p.60.
- [13] *Zivanovich P., Curcich R., Djurkovich G., Jekanovich V., Uskokovich D.* // Int. Journal of SHS, 2001, v.10, №1, p.91.
- [14] *Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W.* // Mater. Chem. Phys., 2005, v.89, p.283.
- [15] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // IX International Symposium on SHS, Abstracts book, Dijon, France, 1-5 July, 2007, posters-T6_P04.
- [16] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Chem. Eng. J., 2008, v.137, №3, p.636.
- [17] *Ямукийн М.А.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №3, с.97.
- [18] *Manabu H., Hiroshi Y.* // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 1998, v.46, №4, p.296.
- [19] *Григорьян Е.Г., Ниязян О.М., Харатян С.Л.* // Международная конференция по химии и химической технологии, Сборник материалов, Ереван, Армения, 22-25 октябрь, 2007, с.54.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 541.124. 7:518.5

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА**

Յ. Ջ. ՏԱԴԻՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՅԱՆ

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

Поступило 20 III 2008

Изучена кинетика химического превращения циклогексана в режиме холодного пламени при 240, 255 и 270°C. Установлено, что процесс протекает с раскрытием цикла исходного углеводорода, и при всех изученных температурах расход исходного углеводорода и накопление продуктов превращения в режиме холодного пламени описываются S-образными кинетическими кривыми, независимо от состава и давления исходной реагирующей смеси. На основе полученных данных сделан вывод о том, что холодное пламя циклогексана является результатом резко ускоряющегося цепного вырожденно-разветвленного процесса (вырожденного взрыва), подавляемого возрастающей температурой, в результате саморазогрева.

Рис. 7, библиограф. ссылки 9.

Исследования по установлению феноменологических характеристик холоднопламенного окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей холодных пламен этого углеводорода [1-4]. Было установлено, что температурная зависимость предела появления холодного пламени (ХП) по давлению не описывается единой экспоненциальной функцией. В координатах Аррениуса она описывается двумя прямыми – в области низких и высоких температур [3]. Выявлено также наличие отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК) в области холодных пламен, который проявляется при более низких температурах [1], чем ОТК при окислении алканов [5,6]. Характерной особенностью холодных пламен циклогексана является то, что они имеют структуру, состоящую не только из одиночных, но и из нескольких последовательных, накладывающихся друг на друга, плохо разделенных во времени температурных пиков ΔT . При этом продолжительность процесса с такими холоднопламенными вспышками большая и сопровождается заметным выгоранием реагентов. Важно отметить и то обстоятельство, что процесс в целом протекает с раскрытием

цикла углеводорода [1-2]. В более ранних исследованиях по холоднопламенному окислению циклогексана [7] эти особенности структуры холоднопламенной вспышки не отмечались. Более того, значения предельных давлений, при которых авторы [7] наблюдали холодные пламена циклогексана, значительно выше величин, зафиксированных в работах [1-4]. Эти обстоятельства, вероятно, связаны с тем, что в [7], в отличие от [1-4], холодные пламена циклогексана изучались в реакторе с малым объемом ($V=150 \text{ см}^3$), т.е. с большой удельной поверхностью (S/V), что могло оказать отрицательное влияние на развитие процесса и препятствовать полному проявлению характерных особенностей ХП циклогексана.

Последние исследования показывают, что на холодные пламена циклогексана оказывают заметное воздействие добавки ацетальдегида и пропионового альдегида. Они сокращают периоды задержек, интенсифицируют процесс и вызывают холоднопламенные вспышки при давлениях ниже предельных [4].

Очевидно, что для установления химического механизма холоднопламенного окисления циклогексана, наряду с данными феноменологического плана, полученными в указанных выше работах, необходимы также данные по кинетике накопления продуктов и расходу исходных реагентов процесса в этом особом режиме его протекания. Данная работа посвящена изучению кинетики окисления циклогексана в режиме холодных пламен. Процесс изучался в реакторе с таким же объемом, что и в работах [1-4], и, следовательно, с таким же соотношением поверхность/объем реактора (S/V), когда особенности холоднопламенного окисления проявляются наиболее полно.

Методика эксперимента

Эксперимент проводился на вакуумной статической установке. Цилиндрический реактор, выполненный из кварцевого стекла объемом $V \sim 840 \text{ см}^3$ ($d = 7,3 \text{ см}$, $l = 20 \text{ см}$), обогревался терморегулируемой электропечью. Реагенты подавались в подогретый реактор непосредственно перед опытом. В начале набирался углеводород (циклогексан) путем испарения его из ловушки, присоединенной к вакуумированному (откачанному) реактору. Давление паров циклогексана во всех случаях не превышало упругость паров циклогексана при комнатной температуре. Затем из стеклянных баллонов установки, в которых заранее набирался кислород, в реактор напускался второй реагент – кислород. За давлением следили с помощью ртутных манометров. В опытах использовался циклогексан марки “Sigma Aldrich” чистотой 99+%. Кислород набирался в стеклянные емкости установки из металлических баллонов путем предварительного сжижения и очистки его от следов азота при температуре жидкого азота с последующим испарением в стеклянные емкости. Температура реактора измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, а скачки температуры в реакторе измерялись дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой. Продукты реакции анализировались хроматографически. C_6H_{12} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ анализировались на колонке, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой OV-17 (длина колонки 2 м, диаметр 2 мм, газ-носитель – азот, скорость газа-носителя 25 мл/с, температура колонки 160°C), CH_4 – на колонке, заполненной силикагелем (длина колонки 2,5 м, диаметр 3 мм, газ-носитель –

азот, скорость газа-носителя 60 мл/с, температура колонки 170°C). В обоих случаях детектор пламенно-ионизационный. CO, H₂ анализировались на газохроме 3101, детектор – катарометр. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции изучалась при трех температурах в области холодногопламенного окисления циклогексана – 240, 255 и 270°C. Результаты, полученные при 240°C для смесей двух различных составов, при различных исходных давлениях реагирующей смеси приводятся на рис. 1 и 2. В верхней части рисунков представлены кинетические кривые расхода циклогексана и накопления продуктов окисления, а в нижней части – кривая изменения температуры в реакторе. Сравнение данных этих рисунков, показывает, что в зависимости от состава реагирующей смеси вспышка характеризуется разными кинетическими закономерностями. В случае эквимольной смеси – C₆H₁₂ : O₂ = 1 : 1 (рис. 1), она характеризуется одним пиком по ΔT, и кинетические кривые имеют S-образный вид, характерный для вырожденно-разветвленных цепных реакций. При этом время достижения максимального значения ΔT практически совпадает со временем достижения точки перегиба на S-образной кривой расхода циклогексана. Глубина превращения углеводорода достигает ~20%. Далее превращение циклогексана практически прекращается, а концентрации продуктов достигают своих максимальных значений и остаются неизменными. Температура внутри реактора после резкого роста (ΔT=11,2÷13°C) спадает, вначале резко, а затем медленнее, стремясь к исходному значению – 240°C. Складывается впечатление, что торможение процесса превращения циклогексана связано с существенным расходом кислорода, т.к. не расходуются даже такие активные промежуточные продукты, как альдегиды. Их концентрации остаются практически неизменными на протяжении последующих ~100÷120 с, тогда как весь процесс превращения длился ~30 с. Следует отметить, что, кроме приведенных на рис. 1 продуктов, в процессе холодногопламенного окисления циклогексана образуется ряд других неидентифицированных продуктов. Кроме того, в определенных концентрациях образуется формальдегид ($2,5 \times 10^{15}$ *част/см³*). Кинетика накопления этого альдегида такого же характера, что и продуктов, приведенных на рис. 1. Она не приводится на рисунках, т.к. не изучалась подробно при разных условиях.

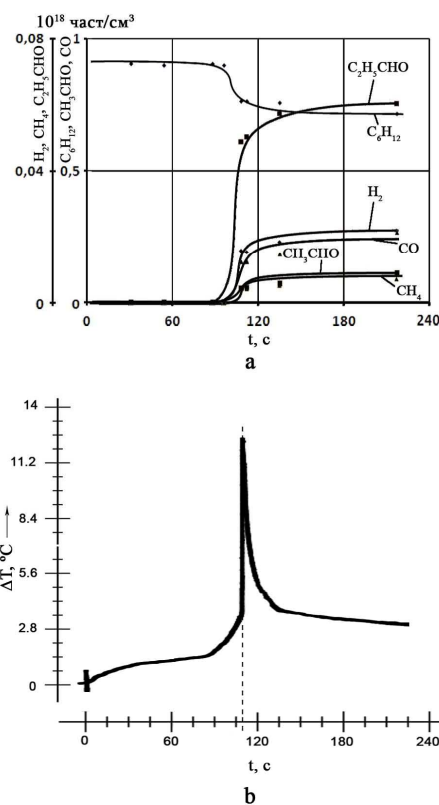


Рис. 1. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=50 \text{ Torr}$, $T=240^\circ C$.

Характер ХП превращения циклогексана при той же температуре $240^\circ C$ меняется с изменением соотношения $C_6H_{12}:O_2$ в сторону более богатых кислородом смесей.

На рис. 2 приводятся результаты, полученные для смеси $C_6H_{12} : O_2 = 1 : 2$ (при $P_{C_6H_{12}} = 30 \text{ Torr}$ и $P_{исх} = 90 \text{ Torr}$). В этом случае процесс в целом больше растянут во времени и термограмма отражает две последовательные стадии с двумя пиками возрастания температуры ΔT .

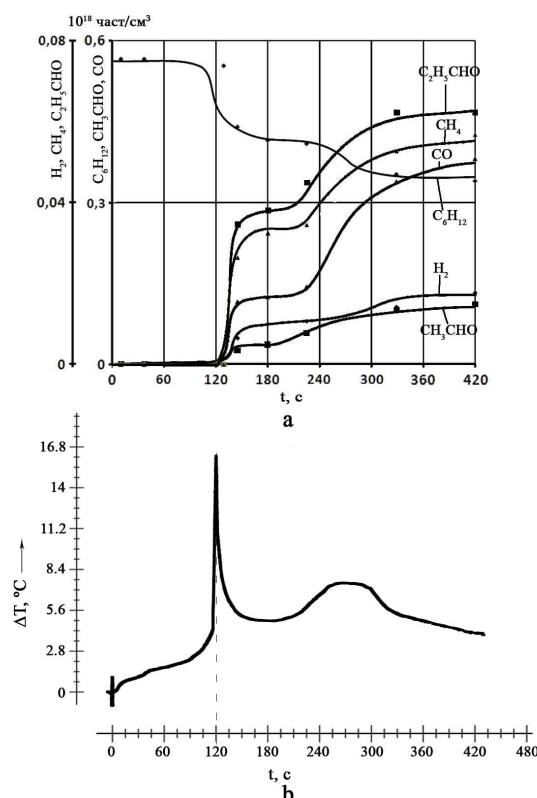


Рис. 2. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:2$, $P_{C_6H_{12}}=30$ Torr, $T=240^\circ C$.

Первый пик такой же резкий, что и в первом случае, но несколько большей интенсивности ($\Delta T_{max} \sim 16^\circ C$), а второй – растянут во времени и с меньшим разогревом. Соответственно кинетика расхода циклогексана, представленная на рис. 2, может быть условно тоже разделена на два участка. В первой части расход C_6H_{12} по времени описывается S-образной кривой, и ΔT_{max} первого пика разогрева по времени совпадает с ее точкой перегиба. Вторая часть кинетической кривой отражает картину, зарегистрированную на термограмме: наблюдается некоторая заторможенность процесса превращения во времени с последующим усилением превращения. Кинетику расхода C_6H_{12} на этой стадии можно считать тоже описываемой S-образной кривой. Двухстадийность ХП превращения отражается также на кинетических кривых накопления продуктов превращения в виде изломов, соответствующих кинетике расхода C_6H_{12} и изменению температуры в результате саморазогревов. Общий расход исходного углеводорода теперь составляет $\sim 40\%$, что вдвое больше, чем в первом случае, в бедной кислородом исходной смеси. Эти особенности, связанные с изменением состава реагирующей смеси, лучше проявляются с повышением температуры.

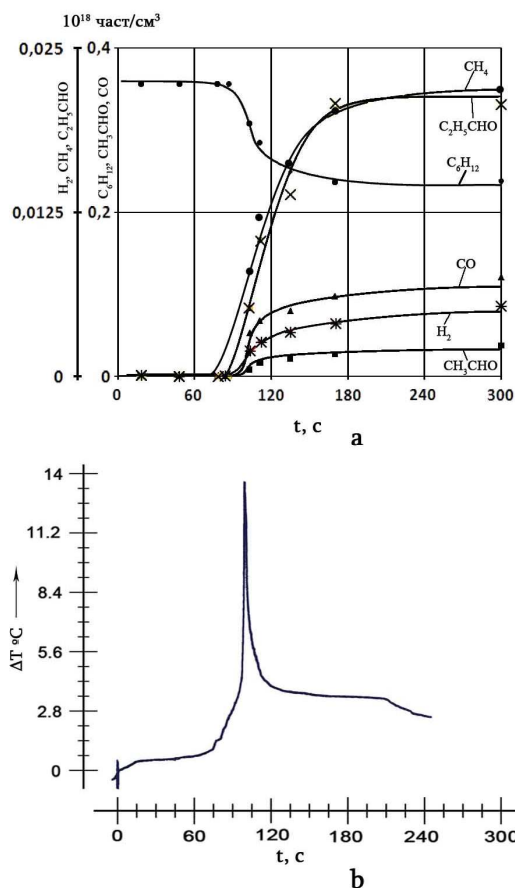


Рис. 3. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=20$ Torr, $T=255^\circ C$.

Данные, полученные при $255^\circ C$ для смесей разных составов, приведены на рис. 3-5. При этой температуре предельное давление, выше которого появляются ХП, для эквимольной смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$ составляет $P_{пред}=18$ Torr. Кинетическое поведение смеси этого состава (рис. 3) идентично кинетике превращения того же состава при $240^\circ C$. Расход циклогексана описывается такой же S-образной кривой, а термограмма тоже характеризуется единичным пиком (T , соответствующим по времени перегибу на S-образной кривой. Отличие лишь в том, что глубина превращения в данном случае несколько возрастает и достигает величины $\sim 33\%$. Соответственно несколько увеличивается и ΔT_{max} . Изменение соотношения $C_6H_{12}:O_2$ в сторону богатых кислородом смесей – $C_6H_{12} : O_2 = 1:2$ и $1:3$ при постоянном парциальном давлении циклогексана $P_{C_6H_{12}}=20$ Torr ($P_{исх} = 60$ и 80 Torr, соответственно) приводит к тому, что термограммы теперь характеризуются двумя (рис. 4) и тремя (рис. 5) острыми пиками ΔT . Расход циклогексана описывается единой S-образной кривой без излома, (рис. 2) и несколько большим расходом циклогексана. С увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси сокращается период индукции процесса.

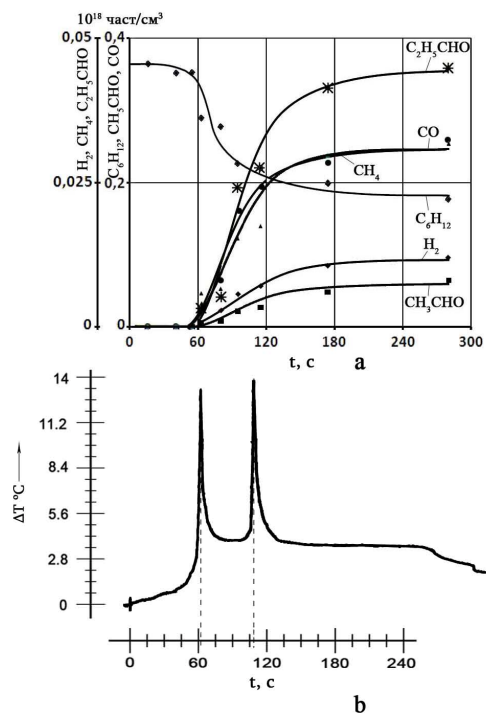


Рис. 4. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:2$, $P_{C_6H_{12}}=20$ Torr, $T=255^\circ C$.

Дальнейшее повышение температуры реактора ($270^\circ C$) приводит к сокращению времени задержки ХП вспышки, как это было установлено в [4], т.е. уменьшению периода индукции реакции ХП окисления циклогексана (рис. 6-7). Как и во всех предыдущих случаях, расход циклогексана характеризуется S-образной кинетической кривой. При этой температуре на этих же рисунках приводятся данные для двух соотношений $C_6H_{12}:O_2=1:1$ и $1:2$ при $P_{C_6H_{12}}=30$ Torr. В первом случае (рис. 6) расход C_6H_{12} составляет $\sim 25\%$, а термограмма имеет определенную структуру с выраженным острым пиком ΔT_{max} в середине и предшествующим и последующим плохо разрешенными пиками ΔT в виде изломов на термограмме. В этом случае время достижения ΔT_{max} по-прежнему соответствует точке перегиба S-образной кривой расхода C_6H_{12} по времени.

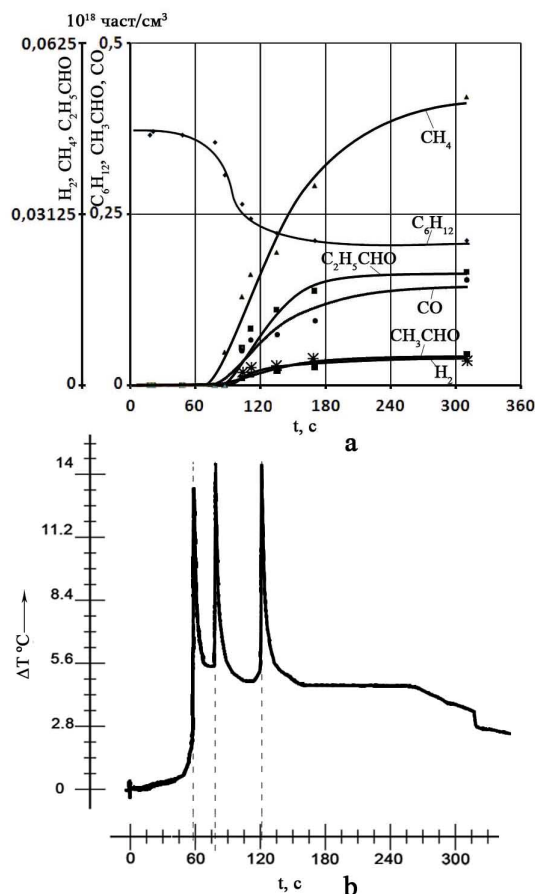


Рис. 5. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:3$, $P_{C_6H_{12}}=20$ Торр, $T=255^\circ C$.

Увеличение содержания кислорода в исходной смеси при этой температуре ($270^\circ C$) приводит к возрастанию расхода C_6H_{12} , который по-прежнему описывается S-образной кинетической кривой, а термограмма характеризуется резким скачком с $\Delta T_{max} \sim 23^\circ C$ и дальнейшим медленным спадом температуры (рис. 7). Однако спад температуры характеризуется не совсем плавной кривой, а проявляется плохо разрешенная структура.

Таким образом, особенности холоднопламенного окисления циклогексана позволили изучить кинетику процесса непосредственно в ходе возникновения и развития холодного пламени. Холодное пламя циклогексана – редкий случай, когда удастся изучить кинетику химического превращения непосредственно в процессе возникновения и затухания холоднопламенной вспышки. Ранее закономерности образования продуктов были изучены только в режиме стабилизированного холодного пламени на примере пропана [8]. Полученные экспериментальные данные показывают, что при всем многообразии проявлений холоднопламенного окисления циклогексана в зависимости от условий (давление,

ние, температура, состав реагирующей смеси), когда холодное пламя характеризуется одиночным или накладывающимися друг на друга последовательными вспышками, во всех случаях расход исходного углеводорода и накопление продуктов превращения характеризуются S-образными кинетическими кривыми.

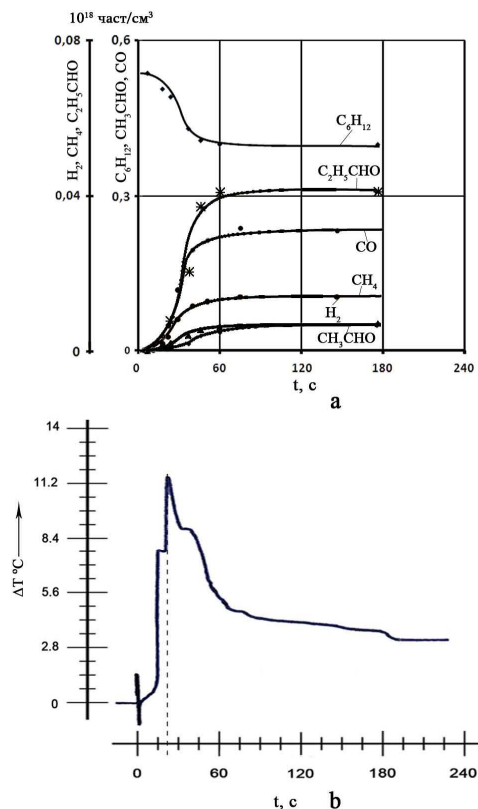


Рис. 6. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=30$ Торр, $T=270^\circ C$.

Хотя кинетика процесса изучена не по всем продуктам, которые образуются в данном режиме, тем не менее, полученные данные однозначно отражают характерные кинетические черты вырожденно-разветвленных реакций и позволяют заключить, что протекание химического превращения циклогексана в данном режиме может быть рассмотрено как цепной вырожденно-разветвленный взрыв, который подавляется возрастающей в результате саморазогрева температурой. Аналогичный вывод относительно цепной природы явления холодных пламен алканов и алкенов [5,6] был сделан на основе данных по свободным радикалам в режиме стабилизированных холодных пламен пропана и пропилена.

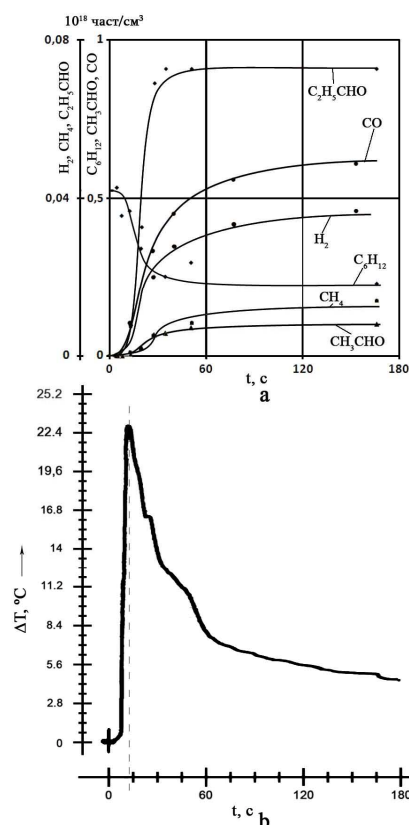


Рис. 7. а– Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:2$, $P_{C_6H_{12}}=30$ Топр, $T=270^\circ C$.

Если исходить из позиций, что природа явления холодных пламен едина для углеводородов различного строения и что по сути холодное пламя во всех случаях является цепным взрывом, то возникновение холодных пламен циклогексана при более низких температурах и давлениях, чем в случае алканов и алкенов, можно связать с образованием более активного промежуточного продукта, ответственного за разветвление цепей. Таким соединением может быть пропионовый альдегид, который образуется в ходе окисления циклогексана и, по данным [4], инициирует возникновение холоднопламенного окисления циклогексана. С позиций представлений о природе вырожденно-разветвленных цепных реакций это означает, что пропионовый альдегид при пониженных температурах лучше обеспечивает разветвление цепей, чем ацетальдегид и поэтому при низких температурах он может быть ответственным за вырожденное разветвление, а ацетальдегид начинает приводить к разветвлениям по мере повышения температуры. Повышенной активностью разветвления цепей можно объяснить также такие отличительные особенности холодных пламен циклогексана, как большие степени превращения циклогексана в режиме холоднопламенного окисления.

Наблюдаемые закономерности и особенности холоднопламенного окисления циклогексана со всей очевидностью свидетельствуют о повышенной активности холодных пламен этого углеводорода и позволяют заключить, что содержание его в топливах органической природы должно способствовать иницирующему и интенсифицирующему воздействию на их горение. Повышенный практический интерес к явлениям холодных пламен связан, в частности, с таким воздействием холодных пламен при осуществлении горения в различных горелочных устройствах и, в частности, в машинах быстрого сжатия [9].

ՑԻԿԼՈՅԷՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի քիմիական փոխարկման կինետիկան սառը բոցային ռեժիմում 240, 255 և 270°C ջերմաստիճանների համար: Պարզվել է, որ ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման պրոցեսը ընդանում է ցիկլոհեքսանի ցիկլի բացումով: Ուսումնասիրված բոլոր ջերմաստիճաններում ցիկլոհեքսանի ծախսի կինետիկան ինչպես նաև ռեակցիայի արգասիքների առաջացման կինետիկան նկարագրվում է մի S-ձև կորով անկախ ռեազենտների սկզբնական քանակությունից և հարաբերություններից: Ստացված արդյունքների հիման վրա կատարվել է եզրակացություն, համաձայն որի ցիկլոհեքսանի սառը բոցերը հանդիսանում են կտրուկ ինքնաարագացող այլասերված ճյուղավորմամբ ռեակցիայի արդյունք, որի ընթացքը արգելակվում է համակարգի ինքնատաքացումով պայմանավորված ջերմաստիճանի աճով:

KINETIC PECULIARITIES OF CYCLOHEXANE COOL FLAME OXIDATION

Sh. E. SHAHINYAN and A. A. MANTASHYAN

The kinetics of chemical conversion of cyclohexane in the cool flame regime at the three temperatures $T=240^{\circ}\text{C}$, 255°C and 270°C has been studied. The cyclohexane cool flame oxidation takes place with the opening of cyclohexane cycle and formation different compounds. In all studied temperatures the cyclohexane consumption and reaction products accumulation are described by S-shape kinetic curve. Basing in all these results can be done a conclusion that cyclohexane cool flame is a result of self – accelerated chain reaction, which can dump by increasing of system temperature as a result of self heating.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №4, с.843.
- [2] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.164.
- [3] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №5, с.906.
- [4] *Шагинян Ш.Э.* // Хим. ж.Армении, 2008, т. 61, №2, с. 145.
- [5] *Mantashyan A.A., Gukasyan P.S., Simonyan T.R.* // Archivum Combustionis, 1982, v. 2, №1-2, p.12
- [6] *Mantashyan A.A.* // 25th Symp. (Inter.) on combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, p. 927.
- [7] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // 10th Symp. (Inter.) on combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [8] *O. Lemaire, M. Ribaucour, M. Carlier, R. Minetti* // Combust. Flame, 2001, v. 127, p. 1971.
- [9] *Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Поладян Е.А., Манташян А.А.* // Арм. Хим. ж., 1984, т. 34, №1, с. 53.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

**НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В
МЕТАНОЛ В ДВУХСЕКЦИОННОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. ВЛИЯНИЕ
ДОБАВОК ПРОПАНА**

Н. Р. ХАЧАТУРЯН и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 20 III 2008

Осуществлен процесс окислительного превращения метана в метанол в неизомерическом режиме. Процесс осуществлялся в проточном двухсекционном реакторе в присутствии добавок пропана. Показано, что добавки пропана в реагирующую смесь увеличивают избирательность процесса по образованию метанола. Установлено, что, когда при повышенной температуре в первой секции ($T_1=500^{\circ}\text{C}$) реализуется стадия инициирования процесса, а во второй – дальнейшее развитие процесса при пониженной температуре ($T_2=350^{\circ}\text{C}$), соотношение метанол/формальдегид достигает значения $\alpha = 3,5$.

Рис. 2, табл. 4, библи. ссылок 8.

Осуществление окислительного превращения метана в метанол в неизомерическом режиме в двухсекционном проточном реакторе позволило повысить избирательность процесса по образованию метанола, изменив соотношение метанол/формальдегид в пользу метанола [1-3]. Полученные в этих работах результаты находятся в хорошем согласии с механизмом окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих элементарных реакциях метоксильных радикалов CH_3O . Проведенный в этих работах сопоставительный анализ экспериментально установленных параметрических зависимостей и основных кинетических характеристик механизма, отражающих особенности конкуренции этих элементарных реакций, взаимосогласуются. Суть предложенного в работах [1-3] подхода заключается в том, что осуществление процесса в неизомерическом режиме позволяет инициировать его при повышенных температурах и в проточном режиме, после выхода из периода индукции продолжить дальнейшее развитие процесса при пониженных температурах, т.е. в условиях, благоприятствующих повышению избирательности по отношению к образованию метанола. Подход позволяет реализовывать процесс при

таких пониженных температурах, при которых окисление метана в обычных изотермических условиях не протекает со сколь-нибудь заметными скоростями. Так, при $T_1=500^\circ\text{C}$ и $\tau_k=30$ с в первой секции, даже при давлениях реагирующей смеси ниже атмосферного ($P=550$ Торр), удастся понизить температуру во второй секции до $T_2=350^\circ\text{C}$ ($\tau_k=74$ с) и в этих условиях обеспечить развитие процесса с высокой избирательностью по отношению к образованию метанола. При этом соотношение метанол/формальдегид достигает величины $\alpha = 2,7$, тогда как при повышенных температурах это соотношение не превышает единицу ($\alpha \leq 1$). Понижение температуры сильнее тормозит одну из основных элементарных реакций метоксильных радикалов, ответственную за образование формальдегида: $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, энергия активации которой ($25 \div 28$ ккал/моль [4-6]) существенно выше энергии активации основной реакции образования метанола — $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$ (11 ккал/моль [4-6]).

Следует отметить, что, как показано в [1, 3], понижению температуры процесса способствуют также добавки относительно небольших количеств пропана в реагирующую метан-кислородную смесь, оказывая иницилирующее, а также активизирующее воздействие на развивающийся окислительный процесс.

Исходя из этого в настоящей работе предпринята попытка комбинировать эти два подхода и изучить процесс окисления метана в неизотермическом режиме с добавками пропана при различных условиях, учитывая, что в [1] было отмечено положительное влияние добавок пропана.

Методика эксперимента

Методика эксперимента подробно описана в предыдущих работах [1,2]. Опыты проводились в том же двухсекционном цилиндрическом проточном реакторе, выполненном из кварцевого стекла. Размеры секций, соединенных последовательно через короткую трубку небольшого диаметра ($d = 0,8$ см, $l = 1$ см) следующие: первая секция ($d_1 = 3$ см, $h = 15$ см), вторая секция ($d_2 = 3$ см, $h = 30$ см). Секции были снабжены независимыми терморегулируемыми электроподогревами. Реагирующие смеси готовились в стеклянных баллонах на вакуумной установке и подавались в реактор при различных давлениях (ниже атмосферного). Скорости потоков регулировались с помощью стеклянных игольчатых вентилей, установленных на входе и выходе реактора.

Продукты реакции, в основном, анализировались хроматографически, а формальдегид — фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты (желтый фильтр с $\lambda=590$ нм).

Анализ CH_3OH , CH_3CHO проводился хроматографически на колонке, заполненной полисорб-I ($l = 3,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ\text{C}$) с использованием гелия в качестве газа-носителя ($Q = 60$ см³/мин). В качестве газа-анализатора использовался детектор ионизационного пламени.

Для разделения CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 использовалась колонка, заполненная полисорб-I ($l = 4,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ\text{C}$) с гелием в качестве газа-носителя ($Q = 30$ см³/мин).

Разделение H_2 , CH_4 , O_2 , CO проводилось на колонке с молекулярными ситами 5E ($l = 2,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ C$) с аргоном в качестве газа-носителя ($Q = 30$ см³/мин). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

Изучались смеси различного состава $CH_4:O_2:C_3H_8=1:0,5:0,1$; $1:0,5:0,15$; $1:0,5:0,2$ при различных временах контакта и при температурах в первой и второй секциях реактора соответственно 500 и 350°C.

Результаты и их обсуждение

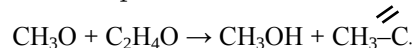
Как было показано в работе [2], соотношение метанол/формальдегид в продуктах реакции (α) возрастает с понижением температуры во второй секции, и наиболее высокие значения $\alpha = 2,7$ были получены при $CH_4:O_2=1:0,5$, $P=550$ Торр и $T_1=500^\circ C$, $T_2=350^\circ C$. При других соотношениях – $CH_4:O_2=1:1$ и $1:2$ – в тех же условиях (P и T) α уменьшается соответственно до значений $\alpha=2,3$ и 2. В то же время (при постоянных значениях параметров реакции зависит от скорости прохождения реагирующей смеси через реактор, т.е. от времени контакта τ_k в секциях [7].

Исходя из этих результатов исследования с добавками пропана проводились с метан-кислородными смесями $CH_4:O_2=1:0,5$, но с разным содержанием пропана: $CH_4:O_2:C_3H_8=1:0,5:0,1$; $1:0,5:0,15$; $1:0,5:0,2$ при общем давлении реагирующей смеси $P=550$ Торр, температуре в первой секции 500, а во второй – 350°C. Опыты проводились при трех скоростях прохождения реагирующей смеси через реактор, т.е. трех временах контакта (τ_k в первой и второй секциях τ_1 и τ_2). При этом процесс изучался при трех значениях (τ_k в первой секции – $\tau_1=15, 30$ и 45 с. Времена контакта во второй секции были $\tau_2 = 37, 74, 111$ с, соответственно, с учетом длины второй секции h и соотношения T_1/T_2 .

В табл. 1 приводятся данные по превращению метан-кислородных смесей $CH_4 : O_2 = 1 : 0,5$ при $P_{общ} = 550$ Торр без добавок пропана при трех различных временах контакта τ_1 и τ_2 , когда температура в первой секции 500, а во второй – 350°C.

В табл. 2 представлены данные для смеси с минимальной добавкой пропана ($CH_4:O_2:C_3H_8=1:0,5:0,1$). Как видим, добавки пропана приводят к увеличению выхода метанола и формальдегида при всех временах контакта не менее, чем в 2,5 раза. Однако их соотношение с добавкой и без добавки пропана практически одинаково при каждом данном времени контакта. И в том, и в другом случае они возрастают с повышением времени контакта и достигают своих максимальных значений $\alpha = 2,9$ при $\tau_1= 45$ и $\tau_2 = 111$ с. Вместе с тем не возрастает выход таких продуктов, как CO и CO_2 . Они практически совпадают в смесях с добавкой и без добавки пропана. Сильно возрастает выход водорода: от 4 до ~20 раз в зависимости от времени контакта. Уменьшается расход метана, очевидно, в силу того, что он образуется также из пропана и тем самым компенсируется его истинный расход. Это обстоятельство отмечено также в [1] в связи с аналогичным эффектом при добавках пропана в метан-кислородные смеси. Так, если при $\tau_1= 45$ и $\tau_2 = 111$ с в смеси без добавок пропана расход метана составляет 4,2%, то с добавкой пропана расход CH_4 уменьшается до 2,2%. С повышением времени контакта увеличивается расход пропана (от 14 до 25%). Он расходуется

в основном в первой секции при повышенной температуре (500°C). Очевидно, во вторую секцию поступают продукты его окисления. Надо отметить, что именно они и оказывают активизирующее воздействие на процесс окисления во второй секции. Основным активным продуктом, усиливающим интенсивность превращения, является ацетальдегид [8]. Он более активно осуществляет разветвление цепей, чем формальдегид и участвует в процессе также в качестве донора водорода в реакции образования метанола:



В качестве донора водорода в образовании метанола будет участвовать также пропан в силу того, что и в ацетальдегиде, и в пропане С-Н связи слабее, чем в метане. Еще на одно обстоятельство следует обратить внимание. Формальдегид в основном образуется из пропана в первой секции. Его выход при переходе из первой секции во вторую практически не меняется, в то время как выход метанола увеличивается не менее, чем в 3 раза (табл. 2).

Увеличение добавки пропана в реагирующую метан-кислородную смесь до 15% начинает оказывать более существенное влияние на интенсификацию процесса. В табл. 3 приводятся результаты опытов для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,15$. В этом случае возрастают не только выходы таких продуктов, как метанол и формальдегид, но и их соотношения, т.е. возрастает избирательность процесса. Она увеличивается с повышением времени контакта и при $\tau_1=45$ и $\tau_2=111$ с достигает значения $\alpha=3,4$ против $\alpha=2,9$ при тех же условиях для смеси с добавкой пропана 10% (табл. 2 и 3). Дальнейшее увеличение содержания пропана приводит к некоторому увеличению выхода метанола и формальдегида и относительно незначительному возрастанию избирательности. Данные для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,2$ приводятся в табл. 4. Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что изменение содержания добавки пропана от 15 до 20% (от метана) практически мало влияет на показатели процесса. Избирательность достигает величины $\alpha=3,5$.

Таблица 1

Выход продуктов окисления метана без добавок пропана при различных временах контакта в первой (τ_1), и во второй секциях (τ_2). $T_1=500^\circ\text{C}$; $T_2=350^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$; $P = 550 \text{ Torr}$

Температура	Время контакта, с	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана $\Delta[\text{CH}_4],\%$	α
		CH_3OH	CH_2O	CO	CO_2	H_2		
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=15$	0,03	0,04	2,2	2	0,02	1,2	0,75
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=15; \tau_2=37$	0,12	0,05	2,5	1,5	0,02	1,3	2,4
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=30$	0,07	0,09	4,5	2,5	0,045	2,5	0,77
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=30; \tau_2=74$	0,3	0,11	5,2	3,5	0,045	2,8	2,72
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=45$	0,095	0,12	7,8	5,2	0,09	3,9	0,79
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=45; \tau_2=111$	0,32	0,11	8	5,4	0,1	4,2	2,9

Таблица 2

Выход продуктов окисления метана с добавками пропана при различных временах контакта в первой (τ_1) и во второй секциях (τ_2), $T_1=500^\circ\text{C}$; $T_2=350^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,1$; $P=550\text{ Torr}$

Температура	Время контакта, с	Парциальные давления продуктов реакции, Torr								Расход пропана $\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$, %	Расход метана $\Delta[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2			
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=15$	0,1	0,13	0,18	0,8	0,5	2,4	2,1	0,6	12	1,1	0,76
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=15$; $\tau_2=37$	0,4	0,16	0,21	0,82	0,7	2,6	2,4	0,8	14	1,2	2,5
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=30$	0,19	0,22	0,3	1,2	0,9	5,4	3,4	1,5	16	1,7	0,8
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=30$; $\tau_2=74$	0,56	0,2	0,32	1,4	1,1	5,6	3,6	1,6	19	1,9	2,8
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=45$	0,21	0,28	0,32	1,3	1,2	8,2	5	1,7	22	2	0,75
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=45$; $\tau_2=111$	0,75	0,26	0,4	1,6	1,3	8,4	5,2	2	25	2,2	2,9

Таблица 3

Выход продуктов окисления метана с добавками пропана при различных временах контакта в первой (τ_1) и во второй секциях (τ_2). $T_1=500^\circ\text{C}$; $T_2=350^\circ\text{C}$, смесь состава $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:0,5:0,15$;
 $P = 550 \text{ Торр}$

Температура	Время контакта, с	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Торр</i>								Расход пропана $\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$, %	Расход метана $\Delta[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2			
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1 = 15$	0,18	0,2	0,21	1	0,8	2,6	2,3	0,8	14	1,2	0,9
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 15$; $\tau_2 = 37$	0,9	0,29	0,25	1,1	0,9	2,8	2,5	1	16	1,3	3,1
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1 = 30$	0,37	0,4	0,5	2,1	1,5	5,6	3,6	2,6	18	2,8	0,92
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 30$; $\tau_2 = 74$	1,2	0,37	0,55	2,3	1,7	5,8	3,8	2,7	21	3	3,24
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1 = 45$	0,4	0,5	0,72	3	2,2	8,5	6	3	26	3,8	0,8
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 45$; $\tau_2 = 111$	1,4	0,41	0,75	3,1	2,6	8,8	6,2	3,2	29	4	3,4

На рис. 1 приводятся зависимости α от содержания добавок пропана при трех временах контакта $\tau_1 = 15$ и $\tau_2 = 37$ с; $\tau_1 = 30$ и $\tau_2 = 74$ с; $\tau_1 = 45$ и $\tau_2 = 111$ с, построенные на основании данных табл.1-4, а на рис. 2 – зависимость α от времени контакта τ_2 для смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0,5$ с различными добавками пропана. Эти графики наглядно показывают влияние добавок на избирательность процесса по образованию метанола.

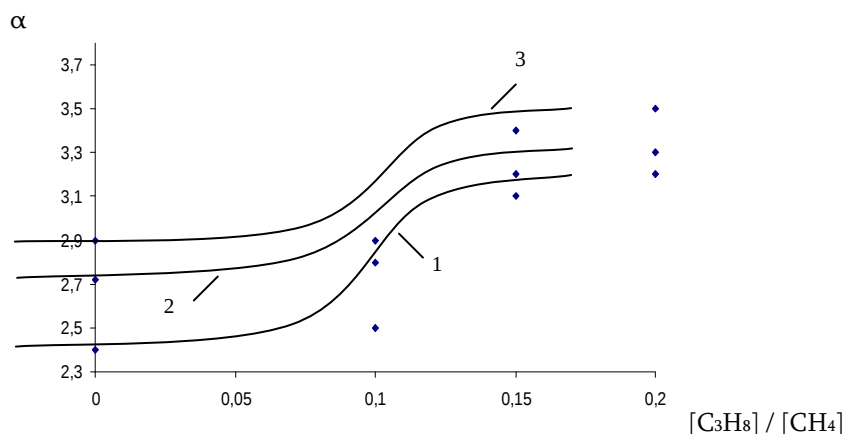


Рис. 1. Зависимость α от содержания пропана при окислении метан-пропановых смесей. $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 550 \text{ Torr}$, 1 – $\tau_1 = 15$ с и $\tau_2 = 37$ с, 2 – $\tau_1 = 30$ с и $\tau_2 = 74$ с, 3 – $\tau_1 = 45$ с и $\tau_2 = 111$ с.

Таким образом, полученные результаты показывают, что добавки пропана оказывают существенное влияние на выход продуктов превращения и, в частности, на выход метанола и формальдегида и значительно меняют избирательность процесса, увеличивая α от 2,7 (для смеси без добавок) до 3,5 (для смеси с добавкой пропана). Судить на основании этих данных об оптимальных условиях нельзя, т.к. результаты получены лишь при ограниченном изменении параметров. Более того, в реакторе с определенными размерами первой и второй секций невозможно изменять независимо времена контакта в этих секциях. Они меняются только в определенной постоянной пропорции. Очевидно, для независимого изменения этих параметров необходимы другие конструктивные решения. При более гибком изменении параметров процесса могут быть достигнуты другие, более высокие показатели, и решение задачи подбора оптимальных условий будет более обоснованное.

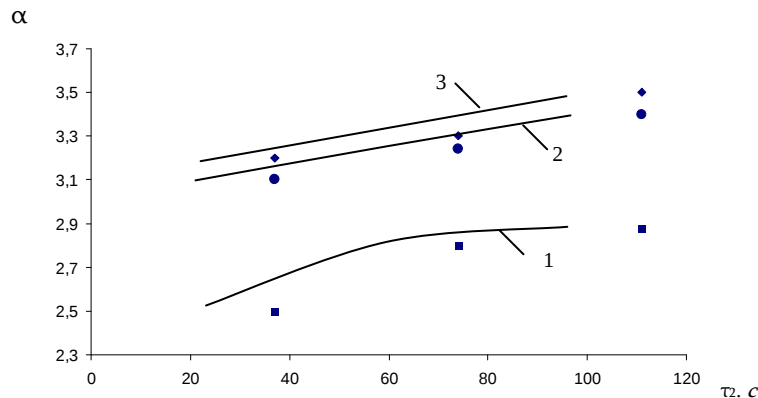


Рис. 2. Зависимость α от времени контакта во второй секции реактора τ_2 при окислении метан-пропановых смесей $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 550 \text{ Torr}$ $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$, 1 – $\text{C}_3\text{H}_8 = 10\%$, 2 – 15% , 3 – 20% .

Тем не менее, полученные результаты показывают, что осуществление процесса окислительного превращения метана в метанол в неизотермических условиях в двухсекционном проточном реакторе с добавками пропана обеспечивает повышение избирательности процесса по метанолу и открывает новые возможности на пути решения этой практически важной проблемы.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ, ԵՐԿՍԵԿՑԻՈՆ ՀՈՍՔԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ: ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՈՒՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մեթանի օքսիդացումը մեթանոլի ոչ իզոթերմ պայմաններում, երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում, պրոպանի հավելումների առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ելային խառնուրդում պրոպանի հավելումները նպաստում են պրոցեսի ընտրողականության բարձրացմանը դեպի մեթանոլ: Հաստատվել է, որ երբ, առաջին սեկցիայում՝ բարձր ջերմաստիճանում 500°C իրականացվում է պրոցեսի հարուցման փուլը, իսկ երկրորդ սեկցիայում՝ ցածր ջերմաստիճանում 350°C , շարունակվում է պրոցեսի հետագա ընթացքը, ֆորմալդեհիդ / մեթանոլ հարաբերությունը աճում է մինչև 3,5:

**NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE
TO METHANOL IN THE TWO SECTION FLOW REACTOR.
INFLUENCE OF PROPANE ADDITIONS**

N. R. KHACHATURYAN and A. A. MANTASHYAN

Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section flow reactor with propane additions into the initial mixture of reagents has been studied. It was shown that propane additions assist rising of methanol selectivity. It was established when in the first section the temperature as high as $T_1=500^{\circ}\text{C}$ and in the second section the temperature is low and equals $T_2=350^{\circ}\text{C}$ the methanol / formaldehyde ratio rises more than in propane less mixture from $\alpha = 2.9$ up to $\alpha = 3.5$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с.852.
- [2] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с.887.
- [3] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.168.
- [4] *William J. Pitz, Charles.K. Westbrook* // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [5] *Кондратьев В.Н.* // В справ. "Константы скорости газофазных реакций". М.,1971.
- [6] *Batt L.L., McGulloch R.D.* // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.
- [7] *Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №2, с. 153.
- [8] *Штерн В.Я.* // Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., 1960, с.495.

NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO METHANOL IN THE TWO SECTION FLOW REACTOR. INFLUENCE OF PROPANE ADDITIONS

N. R. KHACHATURYAN and A. A. MANTASHYAN

Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section flow reactor with propane additions into the initial mixture of reagents has been studied. It was shown that propane additions assist rising of methanol selectivity. It was established when in the first section the temperature as high as $T_1=500^\circ\text{C}$ and in the second section the temperature is low and equals $T_2=350^\circ\text{C}$ the methanol / formaldehyde ratio rises more than in propane less mixture from $\alpha = 2.9$ up to $\alpha = 3.5$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с.852.
- [2] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с.887.
- [3] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.168.
- [4] William J. Pitz, Charles.K. Westbrook // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [5] Кондратьев В.Н. // В справ. "Константы скорости газозфазных реакций". М., 1971.
- [6] Batt L.L., McGulloch R.D. // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.
- [7] Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №2, с. 153.
- [8] Штерн В.Я. // Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., 1960, с.495.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.7:535.343

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
КЛАССА «РАФАЕЛИТОВ»***

Р. М. ОГАНЕСЯН

Научно-исследовательское и производственное
предприятие материаловедения, Ереван

Поступило 30 VII 2007

Исследованы дериватографические, рентгенометрические и дилатометрические характеристики стекол и закристаллизованных стекол стехиометрических составов с общей формулой $RAI_2B_2O_7$ ($R=Ca, Sr, Ba$) и в псевдобинарных системах $BaAl_2B_2O_7-CaAl_2B_2O_7$, $BaAl_2B_2O_7-SrAl_2B_2O_7$ и $CaAl_2B_2O_7-SrAl_2B_2O_7$ при взаимном замещении щелочно-земельных катионов. Получены стабильно низкие величины термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), равные $(5\div 18)\cdot 10^{-7} K^{-1}$ в интервале $20-300^\circ C$ для закристаллизованных монокристаллических и прессованных порошковых образцов стекол стронций-кальций алюмообратных составов. Для закристаллизованных монокристаллических барий-стронциевых стекол выявлены отрицательные значения ТКЛР, изменяющиеся в интервале $(10\div 38)\cdot 10^{-7} K^{-1}$. Показаны пути получения ситаллов с тонкой кристаллической структурой. Обсуждены возможные механизмы низкого и ультранизкого термического расширения исследованных закристаллизованных щелочно-земельных алюмообратных стекол.

Впервые выявлено, что закристаллизованные стекла состава $BaAl_2B_4O_{10}$ имеют обратимый фазовый переход в интервале $500-525^\circ C$, сопровождающийся экстремально отрицательным ТКЛР, равным минус $1250\cdot 10^{-7} K^{-1}$ в интервале $525-625^\circ C$.

Рис. 10, библиографических ссылок 24.

Керамические, стеклообразные и стеклокристаллические материалы, имеющие низкие и ультранизкие величины ТКЛР, нашли широкое применение в машиностроении, авиации, космонавтике, астрофизике, лазерной технике, электронике и в быту. Их основные разновидности подробно описаны в обзоре [1]. Это литиевые алюмосиликаты (β -эвкрипит),

* Публикация доклада, сделанного на 17^{ой} Университетской научной конференции о стекле «New Functionality of Glasses», Пенсильванский университет, 26-30 июня, 2005.

β -сподумен, петалит), магниевые алюмосиликаты (кордиерит) и различные ситаллы на их основе (пирокерам, церодур, цер-вит и др.), алюмотитанаты, алюмофосфаты, натрий(кальций)цирконий(титано)фосфаты (NZP, СТР) и конечно кварцевые, титанокварцевые и высококремнеземистые стекла. Аномально низкое термическое расширение имеют также известные семейства сегнетоэлектриков (вольфраматы, ниобаты, титанаты) с перовскитовой структурой.

Метаборат бария имеет отличную стеклообразующую способность в сочетании с Al_2O_3 , что позволило нам синтезировать стекла в широком интервале введенного Al_2O_3 [2-4]. При исследовании свойств закристаллизованных стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ нами выявлено не известное ранее явление: при увеличении количества Al_2O_3 величина ТКЛР закристаллизованных стекол резко уменьшалась и в постэвтектической области составов становилась очень низкой и отрицательной при эквимолекулярном соотношении $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1:1$. Продуктом кристаллизации стекол данного состава был идентифицированный нами $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [3], впервые синтезированный и описанный Уалером[5] и Хюбнером[6]. Зарегистрированные в 1984 г. бариевоалюмообратные ситаллы с низким ТКЛР [7] стали логическим завершением первой стадии наших исследований.

Следующими составами, выявленными нами в 1985-87 г.г., были ситаллы с низким ТКЛР на основе стехиометрического кальций алюмобората (1:1:1)[8]. Идентифицированная кристаллическая фаза представляла две модификации $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, согласно Шаферу и Кузелью[9]. Используя закономерности кристаллизации смешанных барий-кальций алюмоборатов стехиометрических $(\text{Ba}+\text{Ca})\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и близких к ним составов с добавками TiO_2 , были разработаны практические составы стеклоцементов [10].

В 1986-88 г.г. нами были получены ситаллы с низким ТКЛР при кристаллизации стекол на основе стехиометрического стронций алюмобората [11]. Нагаи и Ихара в 1972 г. предположили аналогию структур кальциевого и стронциевого алюмоборатов[12]. Однако $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ был впервые синтезирован нами кристаллизацией из стекла в 1986 г. [11,13].

Все разработанные нами составы имели практическое применение для нужд электроники: как кристаллические добавки для снижения ТКЛР низкотемпературных стеклоприпоев и как стеклоцементы для толстопленочных технологий. Стекла служили основами для разработки и промышленного производства стекол, устойчивых к парам щелочных металлов.

МакДовел в 1990 г. опубликовал результаты своих исследований стехиометрических (1:1:1) и близких к ним составов закристаллизованных барий, стронций и кальций алюмообратных стекол, описал их некоторые физико-химические свойства и, в первую очередь, их низкий ТКЛР и низкую диэлектрическую постоянную [14]. Он подчеркнул хорошую спекаемость ситаллов в интервале температур 800-1000°C, привел рентгеновские характеристики двух модификаций кристаллического $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$: гексагональной и кубической, образующихся при кристаллизации соответствующих составов стекол[14].

Новый этап интенсивных исследований стекол и ситаллов на основе щелочно-земельных алюмоборатов начался в 1999 г. в рамках проекта МНТЦ А-288: на основе данных ДТА построены диаграммы плавкости в псевдобинарных системах $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{B}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$;

выявлены закономерности изменения ТКЛР стекол и закристаллизованных стекол; идентифицированы составы фаз образующихся при кристаллизации стекол; были исследованы процессы взаимодействия, протекающие в шихтах бинарных щелочно-земельно боратных и тройных алюмоборатных стекол и приводящие к образованию бинарных боратов и тройных щелочно-земельных алюмоборатов [13,15]. Был исследован характер плавления известных стехиометрических щелочно-земельных алюмоборатов и показано, что $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [15,16] имеют инконгруэнтный характер плавления с образованием расплава и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Впервые было выявлено, что закристаллизованные монокристаллические барий алюмоборатные стекла (1:1:1) имеют отрицательный ТКЛР $(-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20-300°C и $(-20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20- (425-450)°C [15,16].

Ситаллы нового класса на основе щелочно-земельных алюмоборатов под названием «Рафаэлиты» были представлены научной общественности в виде публикаций [13,15] и докладов на международных конференциях в США (2002 и 2005 г.). Как признание их новизны и значимости Международным научно-техническим центром были профинансированы два проекта: А-288 «Alkaline-earth aluminum borates as a basis for developing new kinds of glass and glass ceramics» в 1999 г. и А-952 «Rafaelites-basis for developing of new multi-purpose glass ceramics» в 2003 г.

Можно добавить, что прогресс не стоит на месте, и новые стехиометрические составы, имеющие низкий и отрицательный ТКЛР, были выявлены нами кристаллизацией бинарных щелочно-земельных боратных стекол [17,18], а также в настоящей публикации.

Природа низкого и отрицательного термического расширения сложна и многогранна [1] и требует дополнительных исследований, необходимых как для понимания явлений низкого расширения каждой из групп материалов, так и решения технологических нюансов синтеза оптимальных практических составов.

Методика эксперимента

Синтез стекол в количестве до 70-100 г осуществлялся в платиновых тиглях емкостью до 50 мл в электрической печи марки “Superterm 17/08” фирмы Naber (1400-1600°C, 1 ч). Карбонаты бария, стронция, кальция, борная кислота и окись алюминия (“х.ч.”или“ос.ч.”) использовались для приготовления шихты. Все исследованные составы образуют стабильные стекла и не проявляют признаков кристаллизации при грануляции расплава в воду, отливке в металлические формы и после отжига образцов в электрических муфелях при температурах стеклования (T_g). Данные химического анализа синтезированных стекол и методики дилатометрических, дериватографических и рентгенометрических измерений описаны в [13]. Следует отметить, что для ДТА монолитных образцов стекол порошки стекол предварительно наплавлились в дериватографические Pt тигли при температурах их варки и снимались со скоростью 3,75 К/мин и чувствительности в 2,5 раза выше, чем для порошковых образцов. Идентификация рентгенограмм проводилась с использованием электронной (PDF) базы данных JCPDS-ICDD[19].

Результаты экспериментов

Дериватографический и рентгеновский анализы. Кривые ДТА исходных $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (BaAB), $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (SAB) и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (CAB) порошковых и монолитных стекол показаны на рис. 1. Два экзотермических эффекта (слабый и сильный) с максимумами при 830 и 920°C и два эндотермических эффекта (сильный и слабый) в интервалах: 950-1020°C (минимум при 995°C) и 1020-1125°C (минимум при 1100°C) наблюдаются на кривой ДТА порошка стекла BaAB (рис.1, кр.1). Сильный экзотермический эффект при 850°C (SAB) и 840°C(CAB) и два эндотермических эффекта в интервале 900-1100°C (минимум при 1085°C) и 1100-1140°C (минимум при 1125°C) (рис. 1, кр. 2) для SAB и 1060-1190°C (минимум при 1135°C) и 1190-1430°C (минимум при 1260°C) (рис. 1, кр. 3) для CAB наблюдались на кривых ДТА порошков стекол составов SAB и CAB.

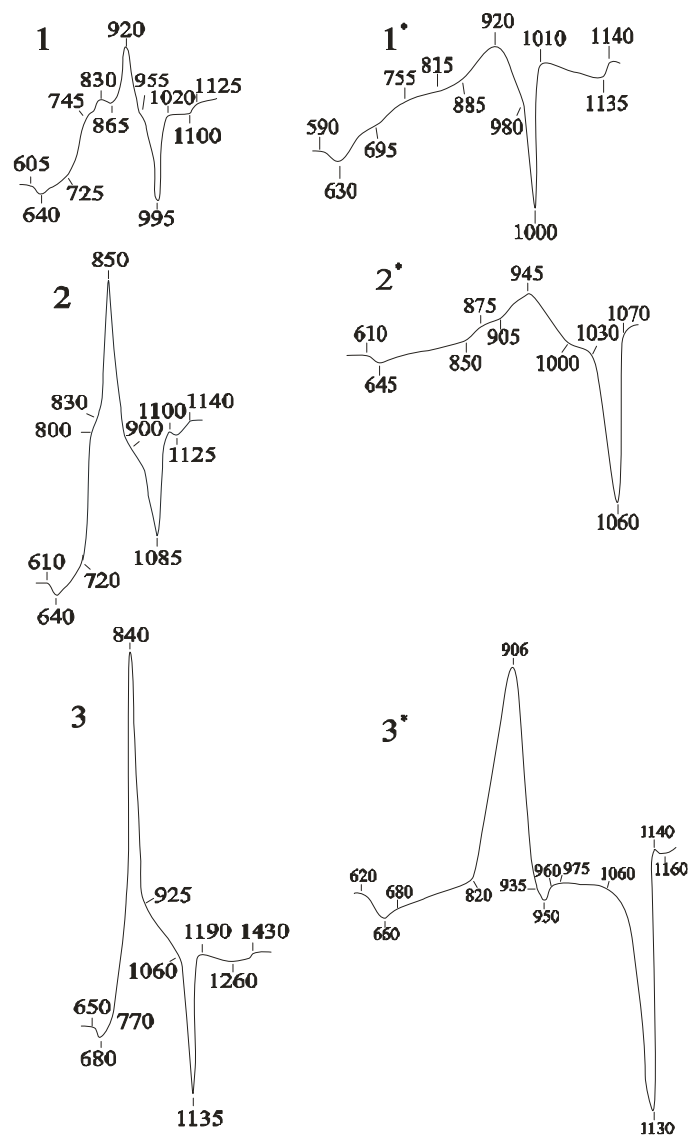


Рис. 1. Кривые ДТА порошковых (скорость нагрева 15 К/мин, чувствительность 250 мВ) и монокристаллических (скорость нагрева 3,75 К/мин, чувствительность 100 мВ) образцов стекол стехиометрических составов $RAl_2B_2O_7$: ВаАВ (1 – порошок; 1* – монокристалл); САВ (2 – порошок; 2* – монокристалл); САВ (3 – порошок; 3* – монокристалл).

Монокристаллические образцы, сохраняя на кривых ДТА все характеристические точки порошковых аналогов, имеют сглаженный ход экзоэффектов (рис.1, кр.1*-3*). На кривых ДТА монокристаллических образцов САВ и ВаАВ наблюдаются очень слабые экзоэффекты в интервале: 850-905°C для САВ (рис.1, кр.2*) и 695-885°C для ВаАВ (рис.1, кр.1*).

Более сложные псевдобинарные системы BaAB-SAB, BaAB-CAB и SAB-CAB были исследованы методом ДТА. Взаимная замена щелочно-земельных катионов в каждой системе сопровождается плавным изменением характера кривых от исходного до конечного щелочно-земельного алюмобората. В псевдобинарных системах BaAB-CAB и BaAB-SAB в области составов, содержащих 30-40 мол.% кальциевого или стронциевого алюмоборатов, наблюдается образование простых эвтектик, которые сдвинуты в сторону более легкоплавкого барий алюмобората (рис. 2, кр. 1,2). Более глубокая эвтектика наблюдается в системе BaAB-SAB, где разница между температурами плавления алюмоборатов составляет ~100°C (рис. 2, кр. 2). В системе SAB-CAB эвтектика слабо выражена из-за близости температур плавления исходных алюмоборатов (рис. 2, кр. 3).

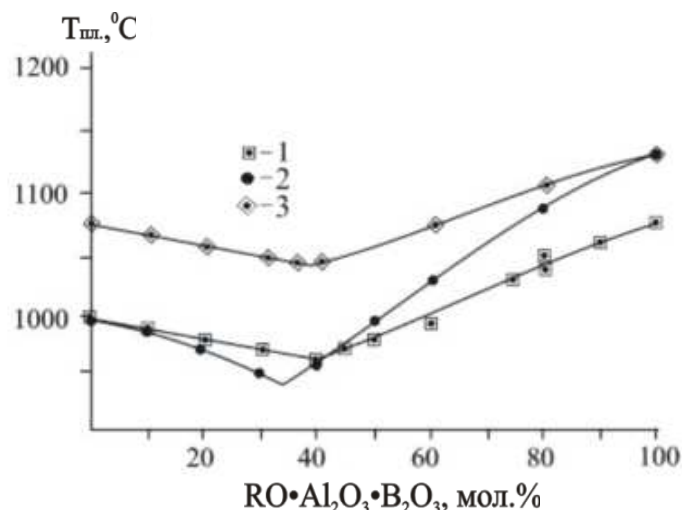


Рис. 2. Диаграммы плавкости в исследованных псевдобинарных системах: 1 – (1-х)BaAB-хSAB; 2 – (1-х)BaAB-хCAB; 3 – (1-х)SAB-хCAB.

В закристаллизованных исходных порошковых и монокристаллических стеклах стехиометрических BaAB, CAB и SAB составов рентгеновским анализом идентифицированы следующие кристаллические фазы: моноклинная $BaAl_2B_2O_7$ [7, 8, 19 (PDF файл 29-0144)] для BaAB (900°C, 6 ч), смесь кубической и гексагональной $SrAl_2B_2O_7$ [13, 7, 20 (PDF файлы 47-0182 и 46-0621)] для SAB (850°C, 6 ч), и смесь α -(гексагональная) и β -(моноклинная) форм $CaAl_2B_2O_7$ [7, 9, 19 (PDF файлы 19-0206 и 19-0205)] для CAB (840°C, 6 ч). После термообработки стекла состава SAB при 750°C, 24 ч основной кристаллической фазой являлась кубическая форма $SrAl_2B_2O_7$ (ее основные характеристики: $d(\text{\AA})$ (7,99, 3,46, 2,45, 2,09, 1,565, 1,549) [7, 19 (PDF файл 47-0182)]).

При замене стронция на кальций в системе SAB-CAB проявляется только кубическая форма $SrAl_2B_2O_7$, идентифицированная в продуктах кристаллизации стекол (880°C, 6 ч). Моноклинная форма $CaAl_2B_2O_7$ наблюдается при данных режимах кристаллизации только в постэвтектических составах и становится доминирующей в продуктах кристаллизации стекол, содержащих более 80 мол.% CAB.

В системе ВаАВ-SAB при введении стронций алюмобората вместе с моноклинной формой $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ наблюдаются обе формы $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в продуктах кристаллизации стекол (830°C , 6 ч). Для всех трех кристаллических фаз наблюдается смещение основных рентгеновских пиков. При увеличении содержания SAB в стеклах пропорционально увеличивается количество кубической и гексагональной форм $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в продуктах кристаллизации стекол.

Стекла, лежащие близко к эвтектической области в системе ВаАВ-САВ (30-40 мол.% САВ), имеют низкую кристаллизационную способность, и их образцы трудно было закристаллизовать. Основными продуктами кристаллизации являются $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (920°C , 6 ч) и $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (α -и β -формы) (60-100 мол.% САВ, 920°C , 6 ч).

Дилатометрические исследования. При замене одного алюмобората на другой в псевдобинарных системах ВаАВ-SAB, ВаАВ-САВ и SAB-САВ изменения ТКЛР стекол носят линейный характер (рис. 3).

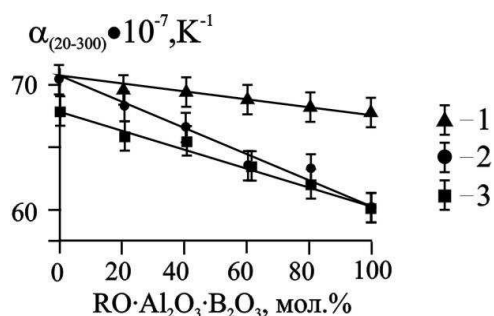


Рис. 3. Изменения ТКЛР ($\alpha_{20-300} \cdot 10^{-7}, \text{K}^{-1}$) стекол систем: 1-(1-x)ВаАВ-xSAB, 2-(1-x)ВаАВ-xСАВ, 3-(1-x)SAB-xСАВ.

Совершенно другую картину мы наблюдаем при измерении ТКЛР закристаллизованных образцов стекол исходных стехиометрических составов и в псевдобинарной системе при их взаимном замещении. Закристаллизованные монолитные образцы стекол составов SAB (850°C , 6 ч) и САВ (840°C , 6 ч) имеют ультранизкие величины ТКЛР в интервале $20-300^\circ\text{C}$, равные $(16-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для САВ и $(5-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для SAB (рис. 4, кр. 2,3). Величины ТКЛР закристаллизованных стекол составов SAB и САВ не критичны к изменению составов и практически идентичны для монолитных и прессованных порошковых образцов.

Закристаллизованные монолитные образцы стекол стехиометрического состава ВаАВ (900°C , 6 ч) имеют отрицательные величины ТКЛР в интервале до 600°C (рис. 4, кр. 1). Кривая проходит через минимум при $350-450^\circ\text{C}$. Величина ТКЛР равна минус $(15-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $20-(400-425)^\circ\text{C}$ и минус $(10-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $20-300^\circ\text{C}$ (рис. 4, кр. 1). Для прессованного порошкового образца закристаллизованного при 900°C 6 ч стекла состава ВаАВ величина ТКЛР($20-300^\circ\text{C}$) несколько выше и равна $(14-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4, кр. 4).

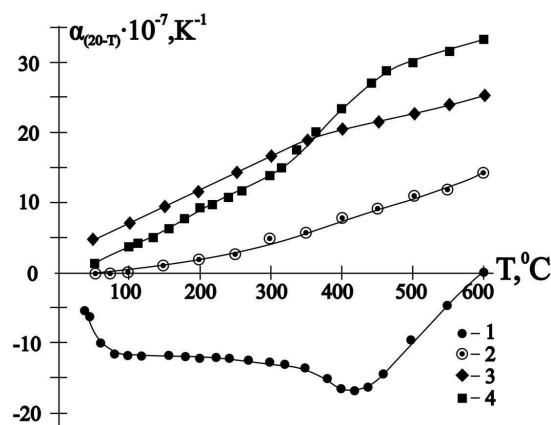


Рис. 4. ТКЛР в интервале (20-Т°С) закристаллизованных монокристаллических составов: 1- ВаАВ 900°С, 6 ч; 2- SAB 850°С, 6 ч; 3- САВ 840°С, 6 ч; 4- ВаАВ (прессованный порошок) 900°С, 6 ч.

Величина ТКЛР закристаллизованных (850°С, 6 ч) стекол псевдобинарной системы SAB-САВ изменяется практически линейно от исходного закристаллизованного SAB к САВ (рис. 5 А,В)

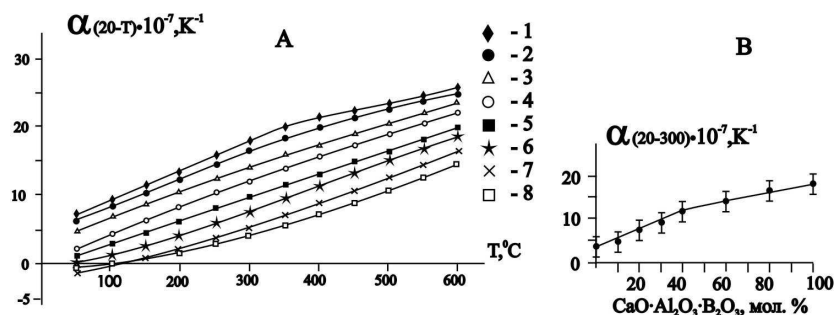


Рис. 5. ТКЛР в интервале (20-Т°С)-А и в интервале (20-300°С)-В закристаллизованных (850°С, 6 ч) порошковых образцов стекол системы (1-х)SAB –хСАВ: 1-САВ; 2-80; 3-60; 4-40; 5-30; 6-20; 7-10 мол.% САВ; 8- SAB.

В псевдобинарной системе ВаАВ-SAB замена до 20 мол.% ВаАВ на SAB ведет к еще более аномальному уменьшению ТКЛР закристаллизованного исходного монокристаллического образца стекла состава ВаАВ. На кривой наблюдается глубокий минимум при 300-350°С с величинами ТКЛР, равными минус (36-38) · 10⁻⁷ К⁻¹ (рис. 6А, кр.2). Дальнейшая замена до 40 мол.% ВаАВ на SAB ведет к увеличению величины ТКЛР закристаллизованных монокристаллических образцов до величины ТКЛР SAB (рис. 6А, кр.3-6). Значения ТКЛР(20-300°С) закристаллизованных прессованных порошковых образцов стекол монотонно уменьшаются при замене до 40 мол.% ВаАВ на SAB от 14,5 · 10⁻⁷ К⁻¹ до (6-8) · 10⁻⁷ К⁻¹ и становятся равной величине ТКЛР SAB (рис. 6В, кр. 2).

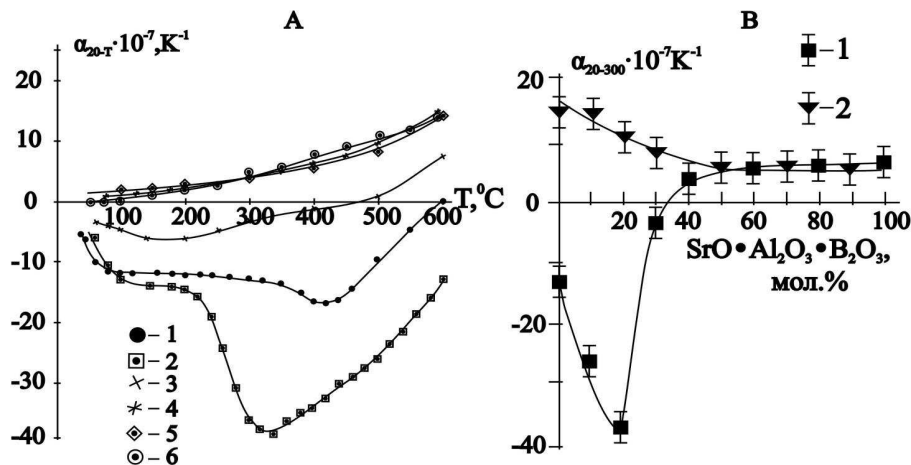


Рис. 6. ТКЛР в интервале (20- $T^{\circ}\text{C}$)-А монолитных и в интервале (20-300 $^{\circ}\text{C}$)-В монолитных(1) и порошковых (2) образцов стекол системы (1-х)BaAB-хSAB, закристаллизованных по режиму 830 $^{\circ}\text{C}$, 6 ч. 1-BaAB; 2-20; 3-30; 4-60; 5-80; 6-100 мол.% SAB.

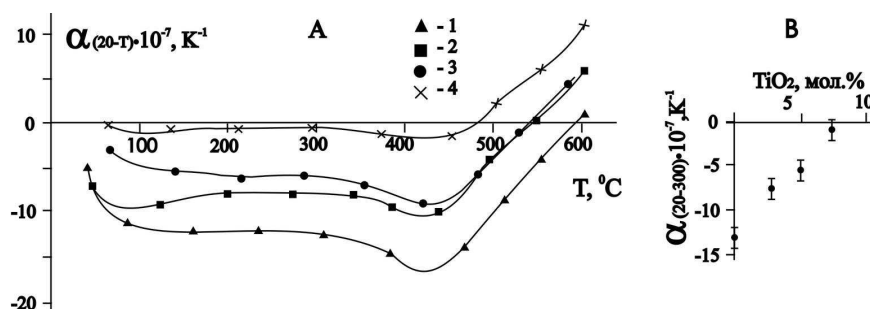


Рис. 7. Влияние добавок 0(1); 3,0 (2); 5,0(3) 7,0(4) мол.% TiO_2 на изменение ТКЛР в интервале (20- $T^{\circ}\text{C}$)-А и в интервале (20-300 $^{\circ}\text{C}$) – В закристаллизованных монолитных образцов стекол стехиометрического состава BaAB.

Было исследовано влияние TiO_2 на величину ТКЛР стекол составов BaAB и SAB. Добавки TiO_2 линейно увеличивают ТКЛР исходного закристаллизованного монолитного образца стекла состава BaAB и при содержании 7,5 мол.% TiO_2 величина ТКЛР приходит практически к нулю в интервале температур до 450-470 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 7 А,В). Введение до 7,5 мол.% TiO_2 в стекло состава SAB практически не влияет на величину ТКЛР закристаллизованного образца стекла, и при более высоком содержании TiO_2 (7,5-10 мол.%) начинается увеличение ТКЛР закристаллизованного образца стекла (рис. 8 А,В). Одновременно введение TiO_2 уменьшает на 20-50 $^{\circ}\text{C}$ температуру плавления исходных стекол и смещает на 20-50 $^{\circ}\text{C}$ в область низких температур максимумы экзоэффектов на кривых ДТА стекол.

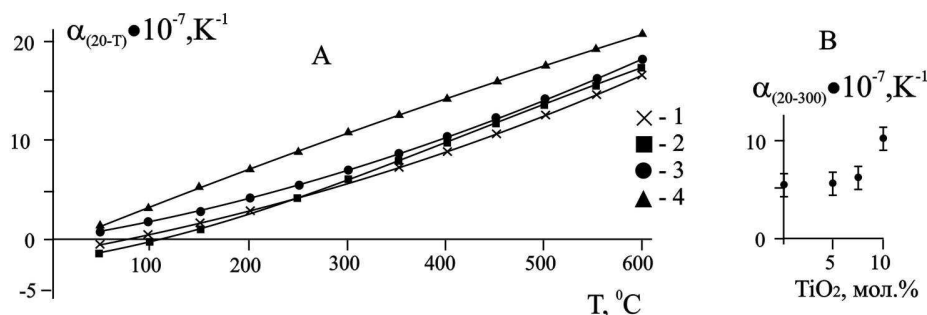


Рис. 8. Влияние добавок 0 (1-830°C, 6 ч); 5,0 (2-830°C, 6 ч); 7,5 (3-820°C, 6 ч) 10 (4-800°C, 6 ч) мол.%TiO₂ на изменение ТКЛР в интервале (20-Т°C)-А и в интервале (20-300°C) –В закристаллизованных моноклинных образцов стекол стехиометрического состава SAB.

Обсуждение результатов

Исследованные стехиометрические составы имеют разную кристаллизационную способность, которая увеличивается от BaAB к SAB и CAB. Процесс кристаллизации сопровождается явно выраженными экзотермическими эффектами на кривых ДТА (рис.1, кр.1-3). Все исследованные составы плавятся инконгруентно, образуя расплав и α -Al₂O₃ (для SAB и BaAB) и 9 Al₂O₃·B₂O₃ (для CAB). На кривых ДТА наблюдается второй эндотермический эффект (эндотермическая впадина), связанный с растворением в расплаве стекол кристаллических α -Al₂O₃ (BaAB и SAB) и 9 Al₂O₃·B₂O₃ (для CAB) (рис.1, кр.1-3), что приводит к увеличению температуры варки стекол до 1500°C (для BaAB и SAB) и до 1600°C для CAB.

Общеизвестно, что кристаллизация стекла является комбинацией двух процессов: зародышеобразования и роста кристаллов. Поверхностная кристаллизация является доминирующей для бариевоалюмоборатных стекол [6,20]. На кривых ДТА исследованных нами моноклинных стекол экзоэффекты имеют сглаженный вид, что свидетельствует о превалировании поверхностной кристаллизации над объемной (рис.1, кр.1*-3*). Однако на кривых ДТА стекол составов BaAB и SAB наблюдается первый (слабый) низкотемпературный экзоэффект, который может быть атрибутом предкристаллизационных флуктуаций [21], имеющих место в стеклах этих составов (рис.1, кр.1*, 2*). Это подтверждает тот факт, что продуктами низкотемпературной кристаллизации этих стекол являются те же кристаллические фазы, что и в случае кристаллизации при температурах максимумов на кривых ДТА: BaAl₂B₂O₇ и SrAl₂B₂O₇ (обе формы). Высокая дисперсность порошков стекол приводит к резким экзотермическим эффектам, свидетельствующим об объемном характере кристаллизации порошков стекол BaAB, SAB и CAB (рис.1, кр.1-3).

Исследование процессов кристаллизации исходных стекол составов BaAB, SAB и CAB выявило, что продуктами их кристаллизации являются моноклинная форма BaAl₂B₂O₇, кубическая и гексагональные формы SrAl₂B₂O₇, моноклинная и гексагональные формы CaAl₂B₂O₇. Мы не можем четко разделить механизмы влияния на величины ТКЛР обеих форм кристаллических SAB и CAB. Нами зафиксировано, что для закристаллизованных

порошковых и монокристаллических составов SAB и CAB величины ТКЛР имеют стабильные и идентичные значения. (рис.4, кр.2,3; рис. 5, кр. 1,8). При взаимном замещении стронция на кальций наблюдаемая практическая линейность изменения ТКЛР от состава может свидетельствовать о близости структур и аддитивности их вкладов в ТКЛР (рис.5).

BaAB ведет себя иначе: не наблюдая различия в рентгенограммах, сделанных порошковым методом, мы видим существенную разницу в величинах ТКЛР порошковых и монокристаллических образцов, что, по нашему мнению, может быть следствием направленной кристаллизации, имеющей место в монокристаллическом образце даже при незначительном градиенте в печи кристаллизации. При замещении до 20 мол.% BaAB на SAB происходит усиление процессов, имеющих место в исходном монокристаллическом BaAB, приводящих к достижению еще более отрицательных величин ТКЛР до минус $(36-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 6А, кр. 1). Эти аномальные явления отсутствуют в порошковых закристаллизованных образцах в системе BaAB-SAB, где наблюдается плавный ход изменения ТКЛР при взаимном замещении катионов бария на стронций (рис. 6А, кр. 2).

Мы не имеем достаточного количества данных о структурах стеклообразных и кристаллических BaAB, SAB и CAB. Nagai и Ihara [12] предложили новый тип структуры для $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и дистронциевого бороалюмината $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Оба имеют цепочечную структуру, формируемую AlO_4 -тетраэдрами и BO_3 -треугольниками, простирающимися вдоль оси-С. Два AlO_4 -тетраэдра и один BO_3 -треугольник образуют базовую структурную единицу цепочки, в которой AlO_4 -тетраэдры соединяются вершинами друг с другом и с BO_3 -треугольниками (рис. 9). В случае $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ каждый AlO_4 -тетраэдр соединяется с другим и с BO_3 -треугольником (рис. 9,В). В случае $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ один BO_3 -треугольник соединяется с двумя AlO_4 -тетраэдрами (рис.9,А). Эти алюмоборатные цепочки образуют слои, которые соединяются восьмикоординированными атомами Ba, Sr и Ca. Величины ТКЛР закристаллизованных стекол составов $\text{SAB}=(5-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и $\text{CAB}=(15-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, тогда как для закристаллизованных стекол составов $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (2SAB) и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (2CAB), также синтезированных нами впервые, величины ТКЛР на порядок выше и равны $50 \cdot 10^{-7}$ и $55 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, соответственно.

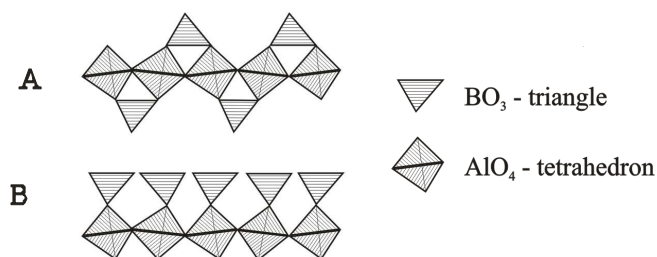


Рис. 9. Расположение AlO_4 -тетраэдров и BO_3 -треугольников в бороалюминатных группах в стехиометрических кристаллических $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (A) и $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (B) (согласно Nagai и Ihara [12]).

Близость величин ТКЛР как исходных стекол составов BaAB, SAB и CAB, так и стекол псевдобинарных систем BaAB-SAB, BaAB-CAB и SAB-CAB (рис. 3) говорит об изоструктурности структурных единиц в исследуемых стеклах. Камитсос с коллегами[22], исследовав методами ИК и Раман спектроскопии приготовленные нами образцы стекол, показали, что структура щелочно-земельных алюмооборатных стекол состоит из тригональных BO_3 и тетраэдрических AlO_4 , не исключая и наличие и BO_4 структурных единиц.

Согласно модели, предложенной Байером [23], низкое термическое расширение щелочно-земельных алюмооборатов с общей формулой $\text{RAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ может быть связано с аномальным сжатием одной из осей кристаллической решетки и одновременным вращением BO_3 -треугольников при нагревании. В случае закристаллизованных образцов стекол составов 2SAB и 2CAB треугольники BO_3 связаны двумя вершинами с тетраэдрами AlO_4 и, по-видимому, не имеют возможности вращения при нагреве, что приводит к большим на порядок значениям ТКЛР закристаллизованных образцов стекол.

Все закристаллизованные монолитные образцы имеют блочно-кристаллическую структуру. Один из путей изменения характера кристаллизации стекол и получения тонкокристаллической структуры лежит в введении нуклеирующих агентов в состав исходных стекол, каковым может быть TiO_2 [24]. Однако его количество, способное создать тонкокристаллическую структуру в щелочно-земельных алюмооборатных стеклах, лимитируется образованием щелочно-земельных боротитанатов, имеющих высокий ТКЛР $(60-80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [17]. Свыше 7,5-10 мол.% TiO_2 ведет к увеличению ТКЛР исходных закристаллизованных стекол стехиометрических составов BaAB, SAB и CAB (рис. 7,8), что напрямую связано с образованием щелочно-земельных боротитанатов в составе продуктов кристаллизации [17]. Эффективным является сочетание двухступенчатой термообработки с совместным введением оксидов титана, циркония, олова и др. Этим путем можно получить образцы с отрицательным (около нуля) ТКЛР в интервале 20-400°C (на уровне образца рис.7, кр.4) и хорошей, тонкой стеклокристаллической структурой.

Новый стеклокристаллический материал с экстремально низким ТКЛР был впервые выявлен и синтезирован нами на основе стехиометрического $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ – бариевоалюмодибората (рис. 10, кр.1). Закристаллизованные прессованные порошковые образцы (700-800°C, 72-96 ч) имеют величины термического расширения около нуля в

интервале до 500°C и резко отрицательные значения выше 525°C: ТКЛР равен минус $1250 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 525-625°C или минус $200 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20-625°C. Это аномальное изменение ТКЛР связано с обратимым фазовым переходом, четко зафиксированном на кривой термического расширения (рис. 10, кр. 1,2) и на кривых ДТА закристаллизованных стекол в режиме нагрева (500-525°C) и охлаждения (480-485°C) (рис. 10, кр. 3,4).

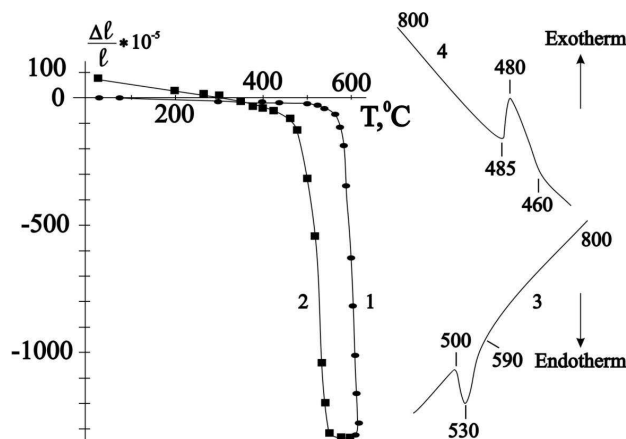


Рис. 10. Кривые термического расширения (1,2) и ДТА (3,4) закристаллизованного (700-800°C, 72-96 ч) стехиометрического барий алюмодибората при нагреве (1,3) и охлаждении (2,4).

Кристаллическое соединение состава $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ впервые синтезировано Хюбнером [7] и практически не изучено. Нами выявлено, что оно плавится инконгруентно при 850°C с образованием двух кристаллических фаз: $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [16]. Его структура не описана. Можно предположить, что механизм отрицательного скачка ТКЛР в том числе связан с изменением положения BO_3 групп при фазовом переходе и нуждается в тщательном исследовании.

В заключение следует отметить, что нами впервые исследованы дериватографические, рентгенометрические и дилатометрические характеристики стекол и закристаллизованных стекол стехиометрических составов с общей формулой $\text{Ba}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и в псевдобинарных системах BaAB-CAB , BaAB-SAB и CAB-SAB при взаимном замещении щелочно-земельных катионов и впервые получены следующие результаты.

- Построены диаграммы плавкости в псевдобинарных системах BaAB-CAB , BaAB-SAB и CAB-SAB , на которых выявлены простые эвтектики с устойчивыми к кристаллизации составами стекол.
- Получены стабильно низкие величины ТКЛР (20-300°C), равные $(5 \div 8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для закристаллизованных монолитных и прессованных порошковых образцов стронций алюмооборатных стекол и равные $(16-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для кальций алюмооборатных составов. Величина ТКЛР закристаллизованных монолитных барий алюмооборатных стекол равна минус $(10-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

- Выявлены сверхнизкие величины ТКЛР, равные минус $(35-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для закристаллизованных монокристаллических барий-стронций алюмообратных стекол.
- Исследованы и выявлены пути получения ситаллов с низким ТКЛР с тонкокристаллической структурой. Показано, что широко распространенное введение двуокиси титана вместе с формированием тонкокристаллической структуры приводит к увеличению ТКЛР из-за образования щелочно-земельных титанообратов.

Для исследованных ситаллов наиболее приемлема байеровская модель низкого и ультранизкого термического расширения, связанная с аномальным сжатием одной из осей кристаллической решетки и одновременным вращением VO_3 -треугольников при нагревании.

Впервые выявлено, что закристаллизованные стекла состава $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ имеют обратимый фазовый переход в интервале $500-525^\circ\text{C}$, сопровождающийся экстремально отрицательным ТКЛР, равным минус $1250 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $525-625^\circ\text{C}$.

Результатом настоящих исследований стала широкая гамма практических материалов:

- технические стекла для лазерной техники, устойчивые к парам щелочных металлов, для спаивания различных керамик и металлов или нанесения покрытий на них;
- ситаллы с низкой диэлектрической постоянной и потерями для покрытий на нитридные, боридные и алюмооксидные подложки или их спаивания; наполнители для снижения ТКЛР композиций; ситаллы для современных LTCC технологий.

Автор выражает искреннюю благодарность МНТЦ за финансовую поддержку исследований в виде грантов А-288 и А-952.

**“ՌԱՖԱԵԼՏԻՆԵՐ” ԴԱՍԻ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՈՒՄԸ**

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Առաջին անգամ հետազոտվել են $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ եւ $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ պսեւդոբինար համակարգերի ապակիների եւ բյուրեղացված ապակիների գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի (ԳԸՋԳ) ռենտգենոֆազային եւ դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզների ուսումնասիրությունների հողալկալիական կատիոնների փոխադարձ փոխակերպմամբ: Ստացվել են Sr-Ca ալյումոբորատային բաղադրությամբ մոնոլիտ եւ փոշուց պրեսված բյուրեղացված ապակե նմուշների գերցածր ԳԸՋԳ-ի ստաբիլ արժեքներ $(5-18)10^{-7} \text{ K}^{-1}$ $20-300^\circ\text{C}$ տիրույթում: Ba-Sr բյուրեղացված մոնոլիտ ապակիների համար բացահայտվել են ԳԸՋԳ-ի բացասական արժեքներ $(13-38)10^{-7} \text{ K}^{-1}$: Ներկայացվել են նուրբ բյուրեղական կառույցով ապակեբյուրեղային նյութերի ստացման եղանակները: Քննարկվել են բյուրեղացված հողալկալիական ալյումոբորատային ապակիների ցածր եւ գերցածր ԳԸՋԳ-ի հնարավոր մեխանիզմները:

Առաջին անգամ հայտնաբերվել է, որ $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ բաղադրությամբ բյուրեղացված ապակիները $500-525^\circ\text{C}$ միջակայքում ունեն հակադարձելի ֆազային անցում, որը ուղեկցվում է ԳԸՋԳ-ի անոմալ բացասական արժեքով $(1250)10^{-7} \text{ K}^{-1}$ $525-625^\circ\text{C}$ միջակայքում:

THERMAL EXPANSION OF “RAFAELITES”-TYPE GLASS CERAMICS

R. M. HOVHANNISYAN

DTA, X-ray and dilatographical studies of glasses and the crystallized glasses of stoichiometric compositions with common formula $\text{RAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (R-Ca, Sr, Ba) and compositions of pseudo binary $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ systems with mutual replacement of alkaline-earth cations have been carried out. The melting diagrams in studied pseudobinary systems have been constructed. Stably low TEC ($20-300^\circ\text{C}$) of the crystallized glasses (monolith and press powders samples) of stoichiometric strontium alumoborate $(5-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, calcium alumoborate $(16-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and mixed strontium-calcium alumoborate compositions have been obtained. The negative TEC ($20-300^\circ\text{C}$) values of crystallized monolith barium aluminum borate glasses equal to minus $(10-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and barium-strontium aluminum borate glasses equal to minus $(35-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ have been revealed. Ways for development of glass ceramics with thin crystal structure are shown. The possible mechanism of low and ultra low thermal expansion of the studied crystallized stoichiometric alkaline-earth aluminum borate glasses is discussed.

It is revealed for the first time, that the crystallized $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ stoichiometric glass samples have convertible phase transition in an interval of $500-525^\circ\text{C}$. Phase transition is accompanied by extremely negative TEC jump equal to minus $1250 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ in an interval of $525-625^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Roy R., Agraval D.K, McKinsty H. A. //Annual Rev. Mater.Sci., 1989, №19, p.59.
- [2] Оганесян Р.М., Костанян К.А. Разработка стекол и закристаллизованных стекол для межслойной изоляции на основе систем $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-R}_2\text{O}_3\text{-R}^1\text{F}_x$. Научно-технический отчет №08-79Е, Гос. регистрационный № 80055863, Инвентарный № В864937, 1979.
- [3] Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костанян К.А. // Арм.хим.ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [4] Оганесян Р.М., Тороян В.П., Хачатрян Э.Г., Овакимян О.А., Дарьян А.В. // Физика и химия стекла. 1985, т.11, №2, с. 228.
- [5] Wahlers R.L. Nucleation and Crystallization of Glasses in a Portion of the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. Ph.D. Thesis, Alfred University, 1967.
- [6] Hubner K.-H.// Neues Jahrb. Mineral., Abhandl, 1970, №112, p.150.
- [7] Оганесян Р.М., Тороян В.П., Князян Н.Б. А.с.1144332(1984) // Б.И.1984, №16.
- [8] Оганесян Р.М., Геодакян Дж.А. А.с.1351013(1987)// Б.И.1987, №39.
- [9] Schafer V.L.,Kuzel H.-J. // Neues Jahrb. Mineral., Monatsch., 1967, №4-5, p. 131.
- [10] Оганесян Р.М., Кочканян Р.М., Геодакян Дж.А. А.с.1304335 (1986)// Б.И.1986, №20.
- [11] Оганесян Р.М. А.с.1512022(1989)// Б.И.1989, №37.
- [12] Nagai T., Ihara M. // Yogyo-Kyokai-Shi, 1972, №80, p. 432 (Яп).
- [13] Hovhannisyan R.M. // Glass Technology, 2003, v.44, №3, p.96.
- [14] MacDowell J.F. // J.Am.Cer.Soc., 1990, №73, p. 2287.
- [15] Оганесян Р.М. // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с.37.
- [16] Hovhannisyan R.M. // Melt Chemistry, Relaxation, and Solidification Kinetics of Glasses. Proceedings of the 106th Annual Meeting of the Am.Cer. Soc., Indianapolis, Indiana, USA (2004), Ceramic Transactions, 170 (2004) 201, Hong Li, Editor.
- [17] Hovhannisyan R.M. // Proceedings of the XX ICG in Kyoto, Sep. 27th-Oct 1st, 2004, PDF file No O-07-056.
- [18] Hovhannisyan R.M.// Phys.Chem.Glasses-Europ. J.Glass Sci. Technol.,part B, 2006, v.47,№4, p.460.
- [19] Powder Diffraction Failes. JCPDS-ICDD, PDF Data Base, 1997, USA
- [20] Pernice P., Esposito S., Aronne A. // Phys. Chem. Glasses, 1998, v.39, p. 222.
- [21] Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М., Изд.РХТУ им.Менделеева, 1997, с.218.
- [22] Todorov R., Varsamis C.P.E., Kamitsos E.I., Hovhannisyan R.M.// Abstracts of 7th ESG Conference on Glass Science and Technology, April 25-28 2004, Athence, Greece, p.78.
- [23] Bayer G. // Zeitschrift Fur Kristallographie, 1971, №133, p.85.
- [24] Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М., 1978, с.288.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 628.34+541.128+547.56

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. А. АРУТЮНЯН

Государственный экономический университет Армении, Ереван

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 30 VII 2007

Изучено алкилирование фенола в разбавленных водных растворах в условиях межфазного катализа. Алкилирование проведено доступным алкилгалогенидом – амилбромидом. Наибольшую каталитическую активность проявляет катамин-АБ, широко используемый в промышленности ПАВ. Метод может быть предложен для очистки загрязненных вод от фенольных соединений.

Табл.1, библи. ссылок 4.

Метод межфазного катализа (МФК) предложен для извлечения фенольных соединений из сточных вод [1]. Известно, что загрязненные фенольными соединениями сточные воды являются одним из распространенных промышленных отходов и, в основном, образуются в коксохимической и нефтехимической индустрии, в производстве полимерных веществ и т. д. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в атмосферном воздухе составляет 0,003 мг/м³, а в воде водоемов – 0,002 мг/л [2].

Ранее было установлено, что фенол успешно алкилируется алкилгалогенидами в условиях МФК [3,4]. Настоящая работа посвящена изучению алкилирования фенола в разбавленных водных растворах, приближенных к содержанию исследуемого вещества в фенольных сточных водах.

Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на хроматографе “ЛХМ-8МД” модели 3 с детектором по теплопроводности: колонка из нержавеющей стали размерами 2000(3 мм, наполнитель – 70% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-HMDS (0,25-0,36 мм), газ-носитель – гелий, скорость 70-80 мл/мин, температура 180-220°C.

ТСХ проведено на пластинках “Silufol UV-254” в системе растворителей бутанол: этанол: вода: уксусная кислота, 7:5:2:2, проявление – параами йода.

Алкилирование в присутствии мономерных и полимерных четвертичных аммониевых солей. Опыт без катализатора и с катализаторами I-IV проводили следующим образом: смесь 1 г (0,01 моля) фенола, 1,8 г (0,012 моля) амилбромид, 0,8 г (0,0143 моля) КОН в 1л воде и катализатора (0,001 моля) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане. Через каждый час приостанавливали перемешивание и после расслаивания отбирали, по возможности, из органической части 10-20 мл пробы, дополнительно экстрагировали органическую часть эфиром, сушили над сульфатом магния и хроматографировали.

Таблица

$C_6H_5OH + C_5H_{11}Br \rightarrow C_6H_5OC_5H_{11}$
**Алкилирование фенола в разбавленном водном растворе
 в условиях МФК при 90-95°C.**

Катализатор	Выход амилфенилового эфира					
	1 ч		2 ч		3 ч	
	по ГЖХ	титрация Hal ⁻	по ГЖХ	титрация Hal ⁻	по ГЖХ	титрация Hal ⁻
без катализатора	–	13	–	–	–	29
ТЭБАХ I	30	33	54	55	68	72
катамин-АБ						
II	35	38	67	71	76	80
III	28	–	–	–	59	62
IV	–	14	–	40	53	57

Сравнением с известным образцом методом внутренней нормализации определяли выход продукта. В водном слое титрованием определяли количество образовавшегося Br⁻. Остановка мешалки длилась 25-35 с. Реакцию проводили в течение 3 ч, затем реакционную колбу охлаждали и экстрагированием эфиром, отделяли органической слой. После ГЖХ и титрации перегонкой под вакуумом выделяли чистый амилфениловый эфир: R_f 0,47 (гептан-гексан, 1:1), т. кип. 120-121°C /22мм, n_D^{20} 1,4911, d_4^{20} 0,9189 [3].

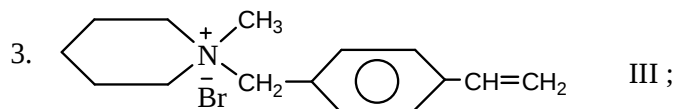
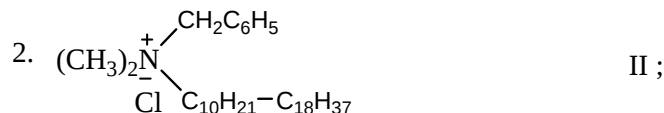
Обсуждение результатов

Результаты алкилирования фенола амилбромидом приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, во всех случаях имеет место катализ реакции алкилирования, хотя скорость значительно низка по сравнению с алкилированием в обычных неразбавленных растворах [3,4]. Так, если в обычных межфазнокаталитических условиях “жидкость–жидкость” алкилирование в присутствии катамина-АБ полностью завершается за 30 мин, то в этом случае 80% выход амилфенилового эфира получается за 3 ч.

За ходом реакции следили по ГЖХ. Через каждый час пробу, органическую часть экстрагировали эфиром и хроматографировали. В водном слое титрованием определяли количество образовавшегося аниона брома – Br⁻. Следует отметить, что выходы амилфенилового эфира, определенные по ГЖХ и титрованием бром-аниона, хорошо согласуются. Это дало основание определить выходы также титрованием бром-аниона.

В качестве катализаторов использованы триэтилбензиламмонийхлорид (товарное название – ТЭБАХ) – I, катамин АБ (смесь диметилбензилалкил/C₁₀-C₁₈/аммоний хлоридов) – II, а также N-(д-винилбензил)-N(метилпиперидиний бромид) – III и его полимер – IV.



Как и следовало ожидать [3], катамин-АБ проявляет высокую каталитическую активность. Каталитические свойства полимерного катализатора проявляются через 2 ч после начала реакции. Возможность легкой регенерации полимерного катализатора делает его использование технологически целесообразным [4].

На наша взглядя настоящимя способомя алкилирования разбавленных водных растворов фенола в условиях межфазного катализа можно провести так же очистку загрязненных вод от фенольных соединений. Водорастворимые фенолы превращаются в эфиры, которые выделяются обычным экстрагированием

я

ՖԵՆՈԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՆՈՍՐ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ս. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հոսքաջրերից ֆենոլային միացությունների կլանման համար առաջարկված է միջֆազային եղանակը: Որպես միջֆազային կատալիզատորներ օգտագործվել են տրիէթիլբենզիլամոնիումի քլորիդը, կատամին-ԱԲ-ն, ինչպես նաև պ-վինիլբենզիլպիպերինիդը և նրա պոլիմերը: Ցույց է տրվել, որ ամենաբարձր կատալիտիկ ակտիվությունը ցուցաբերում է կատամին-ԱԲ-ն: Չնայած այն հանգամանքին, որ պակաս ակտիվ է պոլիմերային ամոնիումային աղը, այնուամենայնիվ նրա օգտագործումն առավել շահավետ է:

THE ALKYLATION OF PHENOL IN DILUTED WATER SOLUTIONS

S. H. HARUTYUNYAN

The phase transfer method it is offered for phenolic compounds extraction from sewage. Polluted by phenolic compounds sewage are one of the widespread industrial wastes and, in general are formed in the cokechemical and petrochemical the industries, in manufactures of polymeric substances, etc.

It has been earlier established, that phenol alkylated by alkylammoniums successfully in conditions of phase transfer catalysis /PTC/. At the present work is devoted to studying phenol alkylation in the strong diluted water solutions approached to the contents of researched substance in phenolic sewage.

As PTC catalysts was used triethylbenzylammoniumchloride / the commodity name - TEBACH-1, catamin-AB /mix of dimethylbenzylalkyl/_{C₁₀-C₁₈}/ ammonium of chlorides, is issued by the industry / - II, and also N-/p-vinylbenzyl/N-methylpiperidine bromide / - III and its polymer – IV.

Catamin-AB shows high catalytic. activity. The catalytic properties of polymeric catalysts are shown at two hours after the beginning of reaction. However, the opportunity of easy regeneration of the polymeric catalyst makes technologically reasonable its use.

The present way for alkylation in higher diluted water solutions of phenols in conditions of PTC it is possible to carry out sewage treatment from phenolic connections also. Water-soluble phenols turn to ethers which are allocated by usual extraction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Торосян Г.О., Паравян С.Л., Галоян А.М.* // Известия строителей Армении, 1998, т. 3 (20), с. 38.
- [2] *Гадаскина Л.Д., Филипов В.А.* Превращение и определение промышленных органических ядов. Л., 1971, с. 123.
- [3] *Паравян С.Л., Торосян Г.О., Бабалян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №9, с. 708.
- [4] *Торосян Г.О., Паравян С.Л., Мкртчян А.Т., Погосян Г.М., Бабалян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №10, с. 640.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №2, 2008 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 547.7+547.541.75+547.87

SYNTHESIS OF 1-AMINOPYRROLES AND 1-AZAXANTHONES BY CYCLIZATION
OF 1,3-BIS(SILYL ENOL ETHERS) WITH ELECTROPHILES

V. A. KARAPETYAN

Institute of Chemistry, University of Rostock,
Albert Einstein Str. 3a, 18059 Rostock, Germany

Faculty of Chemistry, Yerevan State University,
Alex Manoogian 1, 0025 Yerevan, Armenia

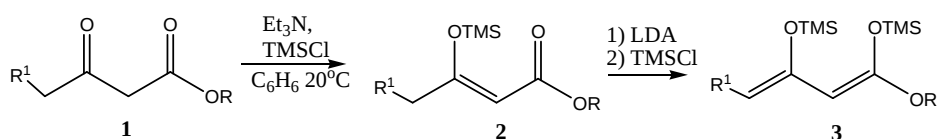
The regioselective synthesis of functionalized 1-azaxanthones and 1-aminopyrroles by condensation/heterocyclization of 1,3-bis(silyl enol ethers) with 3-(cyano)benzopyrylium triflates and 1,2-diaza-1,3-butadienes, respectively. These reactions occur under mild conditions and, therefore, represent a new and useful entry to the above-mentioned compounds.

Dianions are important building blocks for the regioselective formation of carbon-carbon bonds [1,2]. Due to their high basicity and reactivity, cyclization reactions of dianions can be affected by different side-reactions, particularly, polymerisation, decomposition, deprotonation, formation of open-chained products and elimination. To overcome these limitations, electroneutral dianion equivalents (masked dianions) have been developed [3]. The regioselectivity observed for reactions of true and masked dianions is the same in most cases [4]. 1,3-Bis(silyl enol ethers), which can be regarded as electroneutral equivalents of 1,3-dicarbonyl dianions (masked dianions), represent versatile building blocks in one-pot cyclization reactions with various electrophiles, such as oxalyl chloride, epoxides, 3-siloxy-2-en-1-ones, 1,4-diketones, iminium salts or benzopyrylium triflates [5]. Cyclization reactions of 1,3-bis(silyl enol ethers) with electrophiles provide a convenient access to a variety of hetero- and carbacycles.

1-Azaxanthones (*i.e.* 5-oxo-5*H*-[1]-benzopyrano[2,3-*b*]pyridines) are of considerable pharmacological significance. For example, they show antiinflammatory activity and represent inhibitors of the passive cutaneous anaphylaxis [6]. Pyrroles and indoles and their hydrogenated derivatives are of considerable biological relevance and occur in many natural products (*i.e.*

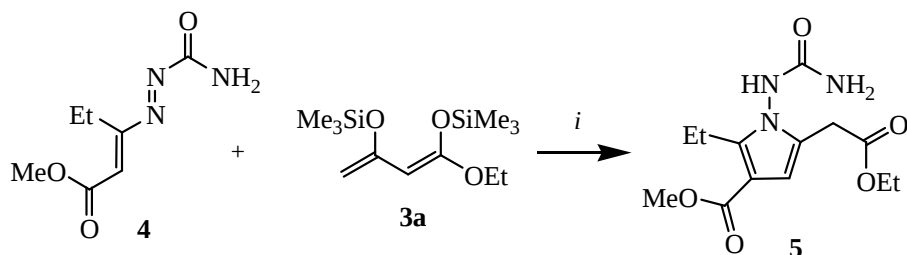
porphyrins, phthalocyanines, alkaloids) and pharmaceuticals (*i.e.* vitamin B₁₂, pyrrolnitrin, fenpiclonil, pyrvinium, stallimycin, clemizole, piracetam, prostaglandin PGF_{2α}, vinblastine, vincamine, reserpine, perfluoroalkylpyrroles). Quinoxaline derivatives are of considerable pharmacological importance and occur in a number of natural products (clofazimine, vitamin B₂ and lumiflavin).

Herein, an efficient method for the synthesis of 1-azaxanthenes and 1-aminopyrroles by cyclization reactions of 1,3-bis(silyl enol ethers) **3** with electrophiles is described. 1,3-Bis(silyl enol ethers) are available from corresponding 1,3-dicarbonyl compounds in one or two steps (**Scheme 1**). Following the procedures of Chan [7], Danishefsky [8] and Molander [9], ester-derived bis-silyl enol ethers **3** can be prepared by treatment of the respective β-ketoesters **1** with NEt₃-Me₃SiCl to give the silyl enol ethers **2**. Deprotonation of **2** with LDA and subsequent addition of Me₃SiCl afforded the dienes **3**.



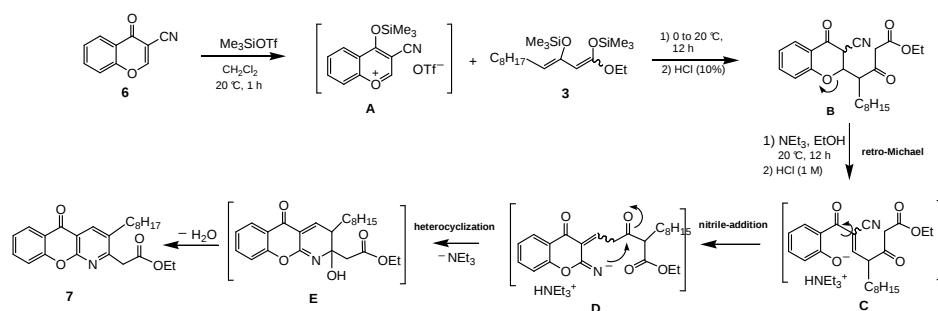
Scheme 1: Preparation of 1,3-bis(silyl enol ethers)

The ZnCl₂ catalyzed reaction of 1,3-bis(silyl enol ether) **3a** with 1,2-diaza-1,3-butadiene **4** afforded 1-aminopyrrole **5** (**scheme 2**) after addition of trifluoroacetic acid (TFA), removal of the solvent and chromatographic purification. The best yields were obtained using ZnCl₂ as a catalyst and TFA for protonation [10].



Scheme 2. Synthesis of 1-aminopyrrole **5**; *i*: 1) ZnCl₂ (0.2 equiv.), CH₂Cl₂, 20 °C, 12 h; 2) TFA

The reaction of 1,3-bis(silyl enol ether) **3** with benzopyrylium triflate [11] **A**, which was initiated by treatment of the CH₂Cl₂ solution of 3-cyano-4-benzopyranone **6** with trimethyl silyl triflate (Me₃SiOTf) afforded 3-cyano-2,3-dihydropyran-4-one **B** (**Scheme 3**). During the optimization, the best results were obtained when the reaction was carried out at 0 → 20°C (reaction time: 12 h). To completely hydrolyze the silyl groups, an aqueous solution of hydrochloric acid (10%) was used for the work-up. Treatment of the ethanolic solution of crude **B** with triethylamine afforded directly 1-azaxanthone **7**.



Scheme 3. Synthesis of azaxanthenes **7**; i: 1) TMSOTf, CH₂Cl₂, 2) **3b**, 20 °C, 12 h, then: HCl (10%); 2) NEt₃, EtOH, 20 °C, 12 h, then: HCl (1 M), R¹ = C₈H₁₇

The base-mediated retro-Michael reaction of **B** resulted in open-chained intermediate **C**. The attack of the negatively charged oxygen (intermediate **C**) onto the nitrile gave intermediate **D**. Furthermore, the attack of the imino nitrogen atom onto the carbonyl group (intermediate **E**) and subsequent aromatization by extrusion of water afforded **7**. The transformation of **B** into **7** can be regarded as a domino “retro-Michael - nitrile-addition – heterocyclization” reaction.

In summary, we describe the regioselective synthesis of functionalized 1-azaxanthenes and 1-aminopyrroles by condensation/heterocyclization of 1,3-bis(silyl enol ethers) with 3-(cyano)benzopyrylium triflates and 1,2-diaza-1,3-butadienes, respectively. These reactions occur under mild conditions and, therefore, represent a new and useful entry to the above-mentioned compounds. Further investigations are currently in progress to improve the utility and application of this synthetic procedure.

Experimental

General. Bruker TO 250 (250 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz) or Varian Inova 500 (500 MHz); δ = 0.00 ppm for Tetramethylsilane; δ = 2.50 ppm for d₆-DMSO; δ = 7.26 ppm for Deuteriochloroform (CDCl₃). Characterization of the signal fragmentations: s = singlet, d = doublet, dd = double of doublet, ddd = doublet of a double doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintet; sext = Sextet, sept = Septet, m = multiplet, br = broadly. Spectra were evaluated according to first order rule. All coupling constants are indicated (*J*). Equipment: Bruker AM 250 (62.9 MHz), Bruker ARX 300 (75 MHz) or Bruker Advance 600 (150 MHz). δ = 37.90 ppm for d₆-DMSO; δ = 77.00 ppm for CDCl₃. The multiplicity of the carbon atoms was determined by the DEPT 135 and APT techniques (APT = Attached Proton Test) and quoted as CH₃, CH₂, CH and C for primary, secondary, tertiary and quaternary carbon atoms. Characterization of the signal fragmentations: quart = quartet the multiplicity of the signals was determined by the DEPT recording technology and/or the APT recording technology. Mass spectroscopy: APPM MS40, Varian MAT CH 7, MAT 731, Finnigan MAT 95 spectrometer (EI, 70 eV), Finnigan LC-Q (ESI). Highly resolution mass spectroscopy: Finnigan MAT 95 or Varian MAT 311; Bruker FT CIR. Infrared spectroscopy (IR): Bruker IFS 66 (FT IR), Nicolet 205 FT IR; KBr and/or KAP; Abbreviations for signal allocations: w = weak, m = middle, s = strong, br = broad. UV/VIS spectroscopy: Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 as solvent,

CH₃CN was used. Melting points: Micro heating table HMK 67/1825 Kuestner (Büchi apparatus). Melting points are uncorrected. Column chromatography: Chromatography separation took place at Merck silicagel 60 (0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh) as normal and/or at Macherey silica gel 60 (0,040 - 0,063 mm, 200 - 400 mesh) as Flash Chromatography. All solvent was distilled in using. TLC: Merck DC finished foils silicagel 60 F₂₅₄ on aluminum foil and Macherey finished foils Alugram® Sil G/UV₂₅₄. Detection under UV light with 254 nm and/or 366 nm without dipping reagent, as well as with anisic aldehyde sulfuric acid Dip-reagent (1 mL anisic aldehyde consisting in 100 mL stock solution of 85% methanol, 14% acetic acid and 1% sulfuric acid).

General procedure for the synthesis of 5-Ethoxycarbonylmethyl-2-ethyl-1H-pyrrole-3-carboxylic acid methyl ester (5). To a CH₂Cl₂ solution (12 mL) of 1,2-diaza-1,3-butadiene **4** (0.250 g, 1.35 mmol) was added 1,3-bis(silyl enol ether) **3b** (0.445 g, 1.62 mmol) and freshly dried ZnCl₂ (0.037 g, 0.37 mmol) at 20 °C. The solution was stirred for 12 h at room temperature and subsequently TFA (0.15 mL) was added. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography (silica gel, from heptane to heptane:EtOAc = 30:70). After crystallization (EtOH), **5** was obtained as a colourless solid (0.304 g, 60%); mp. = 201–203 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.06 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CCH₂CH₃); 1.20 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 2.70 (m, 1H, CCH₂CH₃); 2.81 (m, 1H, CCH₂CH₃); 3.47 (ABq, ²J = 17.0 Hz, 2H, CH₂CO); 3.69 (s, 3H, CH₃O); 4.09 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 6.19 (br, 2H, NH₂), 6.25 (s, 1H, CH_{Hetar}); 9.14 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.8 (C_{Hetar}CH₂CH₃); 14.2 (OCH₂CH₃); 17.9 (C_{Hetar}CH₂CH₃); 31.2 (C_{Hetar}CH₂); 50.7 (CH₃O); 60.7 (OCH₂CH₃); 106.5 (CH_{Hetar}); 107.8 (C_{Hetar}CO); 126.2, 142.5, (C_{Hetar}); 157.1 (CO); 164.6 (CONH); 169.8 (COOCH₂CH). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3437 (s); 3325 (m); 3250 (m); 3207 (m); 2978 (w); 1736 (s); 1677 (s); 1592 (m); 1540 (s); 1439 (m); 1392 (m); 1276 (m); 1239 (s); 1212 (s); 1167 (s); 1135 (m); 1093 (s); 1055 (m); 1029 (m); 783 (w); 771 (w). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 297 (M⁺, 18); 280 (3); 254 (12); 238 (100); 224 (21); 207 (14); 181 (42); 164 (35); 149 (17); 132 (19); 106 (9); 77 (7). HRMS (EI): Calcd. for C₁₃H₁₉N₃O₅ (M⁺) 297.13192. Found 297.131448.

Typical procedure for the synthesis of 7: To 3-cyanochromone **6** (0.343 g, 2 mmol) was added Me₃SiOTf (0.577 g, 0.47 mL, 0.92 mmol) and CH₂Cl₂ (2 mL) at 20 °C. After stirring for 1 h, CH₂Cl₂ (13 mL) and **3** (1.000 g, 2.6 mmol) were added at 0 °C. The mixture was stirred for 12 h at 20 °C and subsequently poured into an aqueous solution of hydrochloric acid (10%). The organic and the aqueous layers were separated and the latter was extracted with CH₂Cl₂ (4 x 80 mL). The combined organic layers were washed with water, dried (Na₂SO₄), filtered and the filtrate was concentrated *in vacuo*. To an ethanol solution (23 mL) of crude **B** was added NEt₃ (1.01 g, 1.4 mL, 10 mmol) and the solution was stirred for 12 h at 20 °C. To the solution were subsequently added an aqueous solution of hydrochloric acid (1 M) and ether (50 mL). The organic and the aqueous layer were separated and the latter was extracted with ether (4 x 80 mL). The combined organic layers were washed with water, dried (Na₂SO₄), filtered and the filtrate was concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography (silica gel, EtOAc/hexane = 1:5) to give **7** as a yellow solid (0.221 g, 28 %), mp. = 100 - 104 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3 H, (CH₂)₇CH₃); 1.22-1.49 (m, 13 H, CH₂CH₂C₅H₁₀CH₃, OCH₂CH₃); 1.49-1.73 (m, 2 H, CCH₂CH₂); 2.73 (t, 2 H, CCH₂); 4.0 (s, 2 H, CCH₂CO); 4.2 (dd, 2 H, ³J = 7.16 Hz, OCH₂CH₃); 7.41 (m, 1 H, ArH); 7.58 (dd, 1 H, ³J = 8.51, ⁴J = 0.67 Hz, ArH); 7.76 (m, 1 H,

ArH); 8.30 (dd, 1 H, $^3J = 7.90$, $^4J = 1.5$ Hz, ArH); 8.49 (s, 1 H, ArH). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 14.2 (CH_3); 22.6 (CH_2); 29.2 (CH_2); 29.4 (CH_2); 29.4 (CH_2); 30.0 (CH_2); 31.6 (CH_2); 31.8 (CH_2); 41.8 (CCH_2CO); 61.4 (OCH_2CH_3); 115.5 (C); 118.5 (CH_{Ar}); 121.6 (C); 124.5 (CH_{Ar}); 126.7 (CH_{Ar}); 134.8 (C); 135.4 (CH_{Ar}); 137.2 (CH_{Ar}); 155.8 (C); 158.6 (C); 169.4 (C); 177.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3047 (w); 2951 (w); 2921 (m); 2851 (w); 1732 (s); 1665 (s); 1603 (s); 1558 (m); 1472 (m); 1426 (s); 1366 (m); 1338 (m); 1319 (m); 1201 (s); 1173 (s); 1116 (m); 1033 (m); 939 (w); 922 (w); 874 (m); 802 (w); 763 (s); 755 (s); 722 (m); 660 (w); 641 (w); 629 (m); 589 (w); 575 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 395 (M^+ , 1); 351 (6); 309 (100); 226 (15). HRMS (EI): Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_1$ ($[\text{M}]^+$) 395.20911, Found 395.208348.

СИНТЕЗ 1-АМИНОПИРРОЛОВ И 1-АЗАКСАНТОНОВ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ 1,3-БИС(СИЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЕНОЛОВ) ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

В. А. КАРАПЕТЯН

Предлагается региоселективный синтез функционализированных 1-азаксантонов и 1-аминопирролов путем гетероциклизации 1,3-бис(силиловых эфиров енолов) трифлатом 3-цианобензопирилия и 1,2-диаза-1,3-диенами. Реакция происходит в мягких условиях и является новым подходом к синтезу указанных соединений.

1-ԱՄԻՆՈՊԻՐՐՈԼՆԵՐԻ ԵՎ 1-ԱԶԱԿՏԱՆՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ՝ ԵՆՈԼՆԵՐԻ 1,3-ԲԻՍ(ՍԻԼԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ) ԷԼԵԿՏՐՈՖԻԼՆԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎՈՂ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄՈՎ

Վ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Առաջարկվում են ֆունկցիոնալացված 1-ազաքսանտոնների և 1-ամինոպիրրոլների ռեգիոսելեկտիվ սինթեզներ 1,3-բիս(սիլիլային եթերների) ու 3-ցիանոբենզոպիրիլիումի տրիֆլատի և 1,2-դիազա-1,3-դիենների էլեկտրոֆիլներով հարուցվող ցիկլացման ռեակցիաներով: Փոխարկումները իրականանում են մեղմ պայմաններում և հանդիսանում են այդ տիպի մոլեկուլների ստացման նոր ուղիներ:

REFERENCES

- [1] Williard P.G., Grab L.A., de Laszlo S.E. // J. Org. Chem., 1983, v.48, p.1123.
- [2] Langer P., Holtz E. // Angew. Chem., Int. Ed., 2000, v.39, p.3086; Angew. Chem., 2000, v.112, p.3208.
- [3] Brownbridge P. // Synthesis, 1983, p.85.
- [4] Molander G.A., Cameron K.O. // J. Am. Chem. Soc., 1993, v.115, p.830.
- [5] Langer P. // Synthesis, 2002, v.4, p.441.
- [6] Akira N., Toshihira I., Kiyoshi U. // J. Med. Chem., 1985, v.28, p.559.
- [7] Chan T.-H., Brownbridge P. // J. Am. Chem. Soc., 1980, v.102, p.3534.
- [8] Danishefsky S.J., Bilodeau M.T. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1996, v.35, p.1380.
- [9] Molander G.A., Cameron K.O. // J. Am. Chem. Soc., 1993, v.115, p.830.
- [10] Schmidt A., Karapetyan V., Attanasi O.A., Favi G., Görls H., Mantellini F., Langer P. // Synlett, 2007, p.2965.
- [11] Langer P. // Synlett, 2007, v.7, p.1016.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННОЙ
НЕБЕЛКОВОЙ α -АМИНОКИСЛОТЫ - (S)-2-(2'-АМИНО-2'-
КАРБОКСИЭТИЛ)АМИНО-3-АЗА-1-ТИА-7-ОКСА-8,8-ДИМЕТИЛСПИРО-[4,4]-2-
НОНЕН-1,6-ДИОНА

А. С. САГИЯН, Л. Л. МАНАСЯН, А. М. СИМОНЯН, Т. В. КОЧИКЯН,
Э. В. АРУТЮНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 V 2007

Исследована реакция асимметрического присоединения 2-аза-3-амино-4-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро[4,4]-2-нонен-1,6-диона к С=С связи дегидроаланина в хиральном Ni^{II} -комплексе его основания Шиффа с (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном. После кислотного разложения смеси диастереомерных комплексов выделена целевая оптически активная аминокислота – (S)-2-(2'-амино-2'-карбоксиэтил)амино-3-аза-1-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро[4,4]-2-нонен-1,6-дион, с высокой энантиомерной чистотой ($ee > 98\%$).

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 11

Оптически активные β -замещенные α -аминокислоты являются компонентами многих важных физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1,2]. Указанные соединения физиологически активны и пригодны для включения в состав лекарственных и других препаратов только в энантиомерно чистых формах. Известно, что оптический антипод субстанции лекарственного препарата в основном оказывает отрицательное фармакологическое воздействие [3].

Небелковые α -аминокислоты успешно применяются также в микробиологии для селекции высокоактивных штамм-продуцентов белковых аминокислот в качестве их аналогов [4,5]. Особенно высокую активность проявляют аминокислоты, содержащие различные гетероциклические заместители (триазольный, тиодиазольный и т.д.) в боковом радикале [6]. К сожалению, число известных гетероциклических α -аминокислот, тем более оптически неактивных рацематов, очень ограничено, а энантиомерно чистые отсутствуют.

Ранее нами были разработаны методы асимметрического синтеза β -замещенных (S)- α -аминокислот с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими

заместителями в боковом радикале через асимметрическое присоединение соответствующих нуклеофилов к хиральным комплексам иона Ni^{II} основания Шиффа дегидроаминокислот (дегидроаланина и дегидроаминомасляной кислоты) и хирального вспомогательного реагента (*S*)-2-N-(N(бензилпролил)аминобензофенона [(*S*)-BPB] [7,8].

В настоящей работе сообщается об асимметрическом присоединении нового класса гетероциклического амина – 2-аза-3-амино-4-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро[4,4]-2-нонен-1,6-диона, к электрофильной $\text{C}=\text{C}$ связи хирального Ni^{II} -комплекса основания Шиффа дегидроаланина с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-BPB [$\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})\text{-BPB}-\Delta\text{-Ala}$].

Комплекс $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})-\text{BPB}-\Delta-\text{Ala}$ (**1**) был получен согласно методике [9].

Гетероциклический нуклеофил 2-аза-3-амино-4-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро-[4,4]-2-нонен-1,6-дион (**2**), существующий в растворе, по данным ЯМР ^1H , в виде смеси таутомеров (рис) в соотношении 1:1 был синтезирован согласно [10].

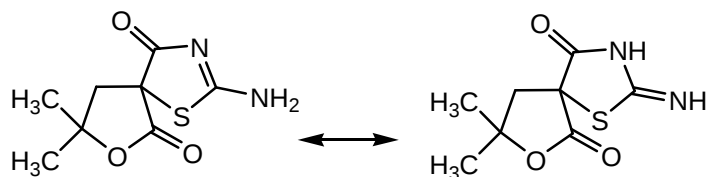


Рис. Равновесие 2-аза-3-амино-4-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро-[4,4]-2-нонен-1,6-диона (**2**).

Присоединение 2-аза-3-амино-4-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро[4,4]-2-нонен-1,6-диона (**2**) к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи комплекса **1** легко происходит в среде ацетонитрила в присутствии безводного K_2CO_3 при 45-50°C (схема 1).

За ходом реакции присоединения следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1)] по исчезновению пятна исходного комплекса **1** и установлению термодинамического равновесия между диастереоизомерами продуктов присоединения. В результате реакции присоединения образуются два основных продукта, отличающихся друг от друга значениями R_f , соотношение которых было определено после их хроматографирования. По данным ^1H ЯМР анализа, в результате реакции образуются продукты присоединения **2** к комплексу **1** как по аминогруппе (**3**), так и по гетероциклической иминогруппе (**4**). Соотношение диастереоизомеров продуктов присоединения (*S,S*)-3/(*S,R*)-3 и (*S,S*)-4/(*S,R*)-4 определяли методом ^1H ЯМР. Результаты приведены в таблице.

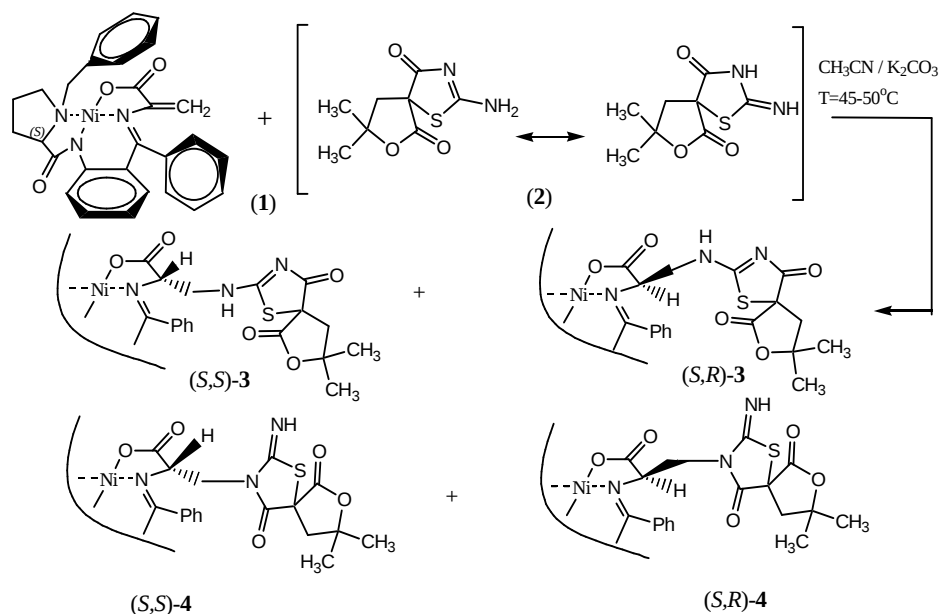


Схема 1

Основные диастереоизомеры продуктов присоединения [(*S,S*)-**3** и (*S,S*)-**4**] были хроматографированы [SiO_2 , 30x30 см, CHCl_3 - CH_3COCH_3 (3:1)]. Современными физико-химическими методами анализа исследована их структура (см. эксп. часть).

Таблица

**Соотношения и химические выходы продуктов присоединения
2 к комплексу 1 и их диастереоизомеров**

Диастереомерные комплексы	Соотношение, %	Выходы, %
(<i>S,S</i>)- 3 /(<i>S,S</i>)- 4	75/25	87
(<i>S,S</i>)- 3 /(<i>S,R</i>)- 3	95/5	65
(<i>S,S</i>)- 4 /(<i>S,R</i>)- 4	97/3	22

Абсолютную конфигурацию вновь генерированного хирального центра α-аминокислотного остатка диастереомерных комплексов определяли по знаку удельного оптического вращения, как это было сделано ранее для аналогично построенных комплексов других α-аминокислот [7,9]. Разложение диастереомерно чистого комплекса (*S,S*)-**3** и выделение целевой оптически активной аминокислоты осуществляли по ранее разработанной стандартной методике [7,9] (схема 2).

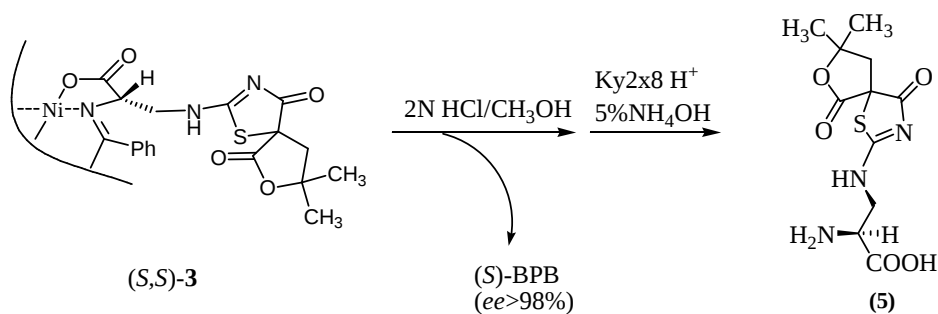


Схема 2

Целевая оптически активная аминокислота **5** была выделена ионообменным методом и перекристаллизована из смеси C_2H_5OH/H_2O (1:3). При этом исходный хиральный вспомогательный реагент (*S*)-BPB в виде гидрохлорида регенерируется с выходом более 90% и без потери исходной оптической чистоты. Структура полученной аминокислоты **5** установлена физико-химическими методами анализа (1H ЯМР, т. пл, элементный анализ).

Экспериментальная часть

Спектры 1H ЯМР регистрировали на приборе “Mercury-300 Varian” (300 МГц), химические сдвиги (δ , м.д.) измерены относительно внутреннего стандарта ТМС. В качестве растворителя использован d_6 -DMSO/ CCl_4 (1/3). Отнесение сигналов в спектрах 1H ЯМР сделано на основании экспериментов по двойному резонансу, а также двумерных экспериментов 2D-COSY.

Используемые реагенты приобретены у фирмы “Aldrich” и “Реахим” (РФ). Все использованные растворители очищали по стандартной методике [11]. Для колоночной хроматографии использовали стеклянную колонку (3х30 см), носитель Silica gel L 40/100, а для ТСХ – готовые стеклянные пластинки с SiO_2 (5(10 см) фирмы “Merck”.

Присоединение 2-аза-3-амино-4-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро[4,4]-2-нонен-1,6-диона (2) к комплексу 1. К раствору 6,57 г (0,013 моля) комплекса **1** в 30 мл CH_3CN добавляли 3,56 г (0,026 моля) K_2CO_3 и 5,52 г (0,026 моля) **2**. Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона при 45-50°C. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO_2 , $CHCl_3$ -(CH_3) $_2$ CO (3:1)] по исчезновению пятна исходного комплекса **1**. После завершения реакции (~32 ч) и установления равновесия между диастереоизомерами реакционную смесь фильтровали, осадок промывали CH_3CN и упаривали досуха под вакуумом. Смесь хроматографировали на колонке [SiO_2 , 2х20 см, $CHCl_3/CH_3COCH_3$ (3:1)]. Основные диастереомерные комплексы (*S,S*)-**3** и (*S,S*)-**4** охарактеризованы спектральными методами.

Комплекс (*S,S*)-3: Т.пл. 173-175°C. Найдено, %: С 59,68; Н 4,87; N 9,67. $C_{36}H_{35}O_6N_5SNi$. Вычислено, %: С 59,72; Н 4,91; N 9,62. Спектры ЯМР 1H (δ , м.д.): 1,4 с (3H, CH_3); 1,58 с (3H, CH_3); 2,12 м (3H, γ -Pro, β -Pro); 2,38 и 2,86 д (2H, CH_2 -C(CH_3) $_2$, J = 14,68 Hz); 2,5 м (1H, γ -Pro); 2,76 м (1H, (-Pro); 3,5 м (2H, α -Pro, δ -Pro); 3,54 и 4,38 д (2H, - CH_2 -C $_6H_5$, J = 12,69 Гц); 3,57 м

(1H, CH_2-NH); 3,98 м (1H, $CH-CH_2$); 4,12 м (1H, CH_2-NH); 6,62-8,35 м (14H, Ar). $[\alpha]_D^{20} = +1410$ (с 0,05, MeOH).

Комплекс (S,S)-4: Т.пл. 196-198°C. Найдено, %: С 59,75; Н 5,03; N 9,65. $C_{36}H_{35}O_6N_5SNi$. Вычислено, %: С 59,72; Н 4,91; N 9,62. Спектры ЯМР 1H (δ , м.д.): 1,4 с (3H, CH_3); 1,58 с (3H, CH_3); 2,12 м (3H, γ -Pro, β -Pro); 2,4 и 2,86 д (2H, $CH_2-C(CH_3)_2$, $J = 14,68$ Hz); 2,5 м (1H, γ -Pro); 2,76 м (1H, δ -Pro); 3,5 м (2H, α -Pro, δ -Pro); 3,6 и 4,38 д (2H, $-CH_2-C_6H_5$, $J = 12,69$ Гц); 3,62 м (1H, CH_2-NH); 3,98 м (1H, $CH-CH_2$); 4,2 м (1H, CH_2-NH); 6,62- 8,35 м (14H, Ar). $[\alpha]_D^{20} = +1770^\circ$ (с 0,05, MeOH).

Разложение комплекса (S,S)-3 и выделение аминокислоты 5. К смеси 0,5 г (1,05 ммоль) комплекса (S,S)-3 в 30 мл CH_3OH добавляли 30 мл 2N HCl и перемешивали при 50°C до полного исчезновения характерного для комплексов красного цвета (~30 мин). Затем смесь упаривали досуха, добавляли 25 мл H_2O , фильтровали исходный реагент (S)-BPBxHCl. Фильтрат пропускали через ионообменную колонку со смолой Ку-2х8 в H^+ -форме, аминокислоту элюировали 8% NH_4OH . Аммиачный элюат концентрировали под вакуумом и аминокислоту (5) кристаллизовали из смеси $C_2H_5OH-H_2O$ (1:3).

(S)-2-(2'-амино-2'-карбоксиэтил)амино-3-аза-1-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро-[4,4]-2-нонен-1,6-дион (5): Т.пл. 220-224°C. Найдено, %: С 43,93; Н 5,18; N 13,82. $C_{11}H_{15}N_3O_5S$. Вычислено, %: С 43,85; Н 5,02; N 13,95. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1,2 д (3H, CH_3 , $J = 6,8$ Гц); 1,43 д (3H, CH_3 , $J = 6,8$ Гц); 2,36 и 2,86 д (2H, $CH_2-C(CH_3)_2$, $J = 14,6$ Гц); 3,57 м (1H, CH_2-NH); 4,2 м (1H, $CH-CH_2$); 4,3 м (1H, CH_2-NH). $[\alpha]_D^{20} = +15,1$ (с 0,5, 6N HCl).

ՆՈՐ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՈՉ ՍՊԻՏԱԿՈՒՑԱՅԻՆ α -ԱՄԻՆԱԹՎԻ՝ (S)-2-(2'-ԱՄԻՆԱ-2'-ԿԱՐԲՕԲՄԻԹԻԼ)ԱՄԻՆԱ-3-ԱԶԱ-1-ԹԻԱ-7-ՕՔՍԱ-8,8-ԴԻՄԵԹԻԼՍՊԻՐՈ- [4,4]-2-ՆՈՆԵՆ-1,6-ԴԻՈՆԻ ԱՄԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա.Ս.ՍԱՂԻՅԱՆ, Լ.Լ.ՄԱՆԱՍՅԱՆ, Ա.Մ.ՄԻՄՈՆՅԱՆ, Տ.Վ.ՂՈԶԻԿՅԱՆ,
Է. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Հետազոտվել է 2-ազա-3-ամինա-4-թիա-7-օքսա-8,8-դիմեթիլսպիրո[4,4]-2-նոնեն-1,6-դիոնի ասիմետրիկ միացման ռեակցիան դեհիդրոալանինի $C=C$ կապին նրա և 2-[N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինո]բենզոֆենոն (BPB) քիրալային օժանդակ ռեագենտի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II} -իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսում: Միացման արդյունքում առաջացած հիմնական դիաստերեոմեր կոմպլեքսը առանձնացվել է խառնուրդից SiO_2 -ի վրա քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ և պարզաբանվել է նրա կառուցվածքը և (S,S)-բացարձակ կոնֆիգուրացիան: Դիաստերեոմեր կոմպլեքսի աղաթթվային քայքայմամբ և հետագա աղազրկմամբ ու բյուրեղացմամբ բարձր էնանտիոմերային մաքրությամբ ($ee > 98\%$) անջատվել է նպատակային օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուն՝ (S)-2-(2'-ամինա-2'-կարբոքսիէթիլ)ամինա-3-ազա-1-թիա-7-օքսա-8,8-դիմեթիլսպիրո[4,4]-2-նոնեն-1,6-դիոնը:

**ASYMMETRIC SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC SUBSTITUTED NON
PROTEINOGENIC α -AMINOACID – (S)-2-(2'-AMINO-2'-CARBOXYETHYL)AMINO-3-
AZA-1-TIA-7-OXA-8,8-DIMETHYLSPIRO- [4,4]-2-NONEN-1,6-DIONE**

**A. S. SAGHIYAN, L. L. MANASYAN, A. M. SYNONYAN, T. V. GHOCHIKYAN,
E. V. HAROUTUNYAN, V. S. HAROUTUNYAN and A. A. AVETISSYAN**

The asymmetric addition reaction of 2-aza-3-amino-4-tia-7-oxa-8,8-dimethylspiro-[4,4]-2-nonen-1,6-dione to C=C bond of dehydroalanine in chiral Ni^{II} complex it's Schiff's base (S)-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone was investigated. The major diastereomeric complexes of the addition product were separated by chromatography (SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃ (3:1). Their structure and absolute configuration were determined.

After acid decomposition of the diastereomeric complex the target optically active amino acid (S)-2-(2'-amino-2'-carboxyethyl)amino-3-aza-1-tia-7-oxa-8,8-dimethylspiro-[4,4]-2-nonen-1,6-dione was isolated (*ee* > 98%).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чипенс Г.И., Славинская В.А., Силе Д.Е., Крейле Д.П., Корчаргова Э.Х., Страутиня А.К. // Изв. АН Латв. СССР, сер. хим., 1985, с. 259
- [2] Toshima T., Nomoto S., Wakamiya T., Shiba T. // J. Antibiot., 1976, v. 27, p. 1076.
- [3] Лоуренс Д.Р., Бенетт П.Н. Клиническая фармакология. М., Медицина, 1993.
- [4] Sano K., Sii O.I. // J. Chem. Appl. Microbiol., 1971, v.16, p.94.
- [5] Ikeeda S., Fujita I., Hirose I. // Agr. Biol. Chem., 1976, v. 40, p.517.
- [6] Schlesinger S., Magasonik B.// J. Mol. Biol., 1964, v.9, p.670.
- [7] Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Petrosyan S.G., Ghochikyan T.V., Haroutunyan V.S., Avetisyan A.A., Belokon Yu.N., Fisher K. // Tetrahedron: Asymmetry, 2004, v. 15, №4, p.705.
- [8] Сагиян А.С., Геолчянян А.В., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочикий Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с.114.
- [9] Belokon Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.// Tetrahedron: Asymmetry, 1988, v.44, №17, p. 5507.
- [10] Kochikyan T.V. Synth. Comm., 2004, v. 33, №22, p.4219.
- [11] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 437

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 661.718.1+661.52

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОБРОМИДА ТРИФЕНИЛФОСФИНА С
ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ**

Г. Б. БАГДАСАРЯН, А. В. ХАЧАТРЯН, П. С. ПОГОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

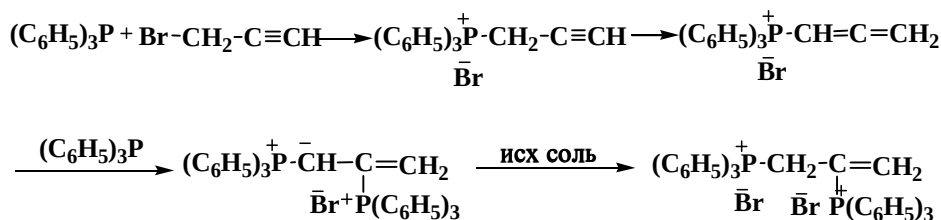
Институт органической химии НТЦ ОФХ
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 I 2008

Установлено, что пропаргилбромид образует с трифенилфосфином 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)-1-пропен. Тот же продукт получается при взаимодействии гидробромида трифенилфосфина с метилпропаргилморфолиний бромидом в ацетонитриле. Полученные данные свидетельствуют в пользу существования в растворах равновесия между гидробромидом трифенилфосфина и трифенилфосфином и бромистым водородом. Продукт нуклеофильного замещения получен также в реакциях трифенилфосфина и его гидробромида с (нафтилметил)пропаргилпиридинийбромидом и гидробромида трифенилфосфина с диметил(нафтилметил)пропаргиламмоний бромидом.

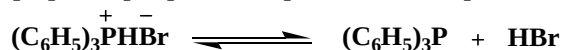
Библ. ссылок 1.

В поисках эффективного способа получения трифенилпропаргилфосфоний бромида нами установлено, что трифенилфосфин образует с пропаргилбромидом в абсолютном эфире или бензоле 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)-1-пропен с выходом ~44%. Реакция происходит по схеме, включающей образование трифенилпропаргилфосфоний бромида с последующими алленообразованием и присоединением трифенилфосфина.

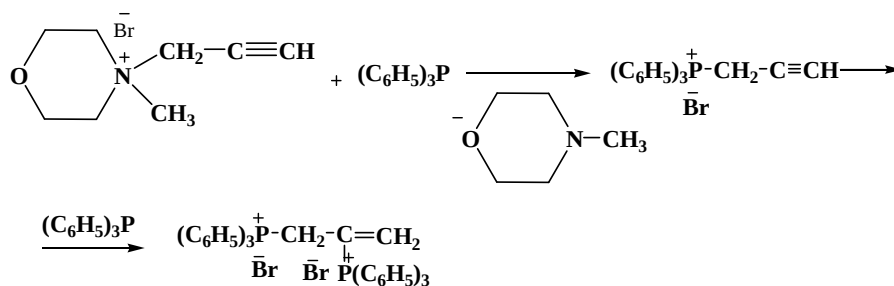


Неожиданным образом названная биссоль была получена и в реакции гидробромида трифенилфосфина с метилпропаргилморфолиний бромидом в кипящем ацетонитриле.

Полученные данные могут быть объяснены с точки зрения высказанного нами ранее предположения о существовании в растворах равновесия между гидробромидом трифенилфосфина и трифенилфосфином и бромистым водородом [1].

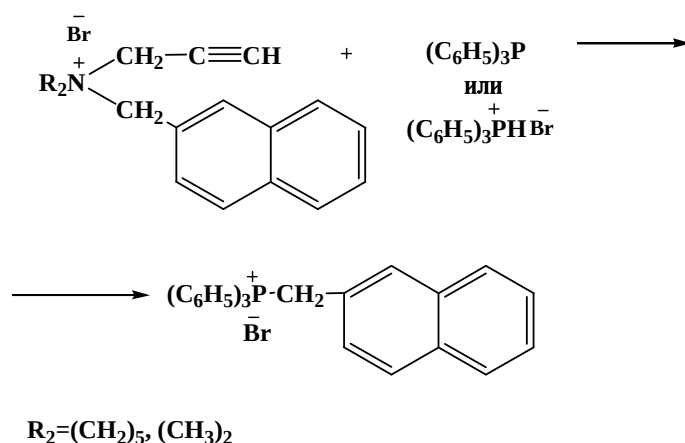


Реакция происходит по схеме, включающей нуклеофильную атаку высвободившегося трифенилфосфина по α -углеродному атому аммониевой соли с образованием трифенилпропаргилфосфоний бромида, реагирующего с трифенилфосфином по вышеприведенной схеме.



Образование 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)-1-пропена, правда с небольшим выходом, имело место и при взаимодействии гидробромида трифенилфосфина с триэтилпропаргиламмоний бромидом. По всей вероятности, более высокая нуклеофильность триэтиламина по сравнению с метилморфолином затрудняет протекание нуклеофильного замещения.

Продукт нуклеофильного замещения аминогруппы трифенилфосфином был получен также в реакциях трифенилфосфина и его гидробромида с (нафтилметил)пропаргилпиперидинийбромидом и гидробромида с диметил(нафтилметил)пропаргиламмоний бромидом.



Как видно из схемы, замещение происходит исключительно у нафтилметильной группы, что связано, по всей вероятности, с большей подвижностью этой группы в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с пропаргильной.

Строение полученных соединений установлено с помощью данных ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектров.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Вариан Mercury 300" с частотами 300,08, 121,75 и 75,46 МГц на ядрах ^1H , ^{31}P и ^{13}C , соответственно, при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и сигнала ортофосфорной кислоты как внешнего стандарта для спектров ЯМР ^{31}P . ИК спектры сняты на приборах "UR-20" и "Specord IR-75".

Взаимодействие трифенилфосфина с пропаргилбромидом в эфире. К раствору 6,6 г (0,0252 моля) трифенилфосфина в 30 мл абсолютного эфира в токе азота по каплям прибавляли 3 г (0,0165 моля) пропаргилбромида. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали абсолютным эфиром, затем минимальным количеством сухого ацетонитрила, снова эфиром и высушивали в вакууме. Получили 4,0 г (44,0%) 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)1-пропена с т. пл. 275°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620, ($\text{C}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO), δ , м.д. ($J, \text{Гц}$): 5,14 дд (2H, $^2J_{\text{P,H}}$ 15,4, $^3J_{\text{P,H}}$ 9,7, PCH_2), 6,41 дт (1H, $^3J_{\text{P,H}}$ 22,1, $^2J_{\text{H,H}}=^4J_{\text{P,H}}$ 3,1, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6,58 дт (1H, $^3J_{\text{P,H}}$ 46,2, $^2J_{\text{H,H}}=^4J_{\text{P,H}}$ 3,1, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7,61–7,96 м (30H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO), δ , м.д.: 23,8 дд (CH_2 , $^1J_{\text{P,C}}$ 49,0, $^2J_{\text{P,C}}$ 12,8), 119,2 дд ($=\text{C}$, $^1J_{\text{P,C}}$ 78,5, $^2J_{\text{P,C}}$ 7,0), 146,8 ($=\text{CH}_2$), 115,4 д (C_{ipso} , $^1J_{\text{P,C}}$ 88,1), 117,1 д (C_{ipso} , $^1J_{\text{P,C}}$ 86,0), 130,4 д ($^2J_{\text{P,C}}$ 12,8), 130,4 д ($^2J_{\text{P,C}}$ 12,8), 133,9 д ($^3J_{\text{P,C}}$ 10,6), 134,7 д ($^3J_{\text{P,C}}$ 10,5), 135,4 д ($^4J_{\text{P,C}}$ 2,9), 135,6 д ($^3J_{\text{P,C}}$ 2,9). Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO), δ , м.д.: 28,5 д ($^3J_{\text{P,P}}$ 24,3), 32,5 д ($^3J_{\text{P,P}}$ 24,3). Найдено, %: Br 21,5. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: Br 22,1. Аналогичный результат получен при проведении опыта в абсолютном бензоле.

Взаимодействие метилпропаргилморфолиний бромида с гидробромидом трифенилфосфина. Смесь 1 г (0,0045 моля) соли и 1,6 г (0,0046 моля) гидробромида трифенилфосфина кипятили в 15 мл сухого ацетонитрила 15 ч. Растворитель отгоняли, остаток промывали сухим эфиром. После отгонки эфира получили 0,8 г (50%) 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)1-пропена, с т. пл. 275°C. Данные элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектров совпадают с приведенными в предыдущем опыте.

Взаимодействие (нафтилметил)пропаргилпиперидиний бромида с трифенилфосфином. Смесь 0,25 г (0,000726 моля) аммониевой соли и 0,38 г (0,00145 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 15 ч. Растворитель отгоняли, остаток промывали абс. эфиром. После отгонки растворителя получили 0,25 г (71,4%) трифенил(нафтилметил)фосфоний бромида с т. пл. 280°C. Найдено, %: C 72,09; H 5,48; Br 17,4. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{BrP}$. Вычислено, %: C 72,05; H 4,97; Br 16,50. Спектр ЯМР ^1H (DMSO), δ , м.д. ($J, \text{Гц}$): 5,73 д (2H, $^2J_{\text{P,H}}$ 15,1, CH_2), 7,07 ддд (1H, $^3J_{\text{H,H}}$ 8,6, $^3J_{\text{H,H}}$ 6,8, $^4J_{\text{H,H}}$ 1,1, H-нафтил), 7,26–7,39 м (3H, H-нафтил), 7,55–7,83 м (18H, PPh_3 и H-нафтил). Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO), δ , м.д.: 28,6.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК,547,476,2.547,36

**БРОМИРОВАНИЕ 2-ЦИАН-3-МЕТИЛ-4,4-ЦИКЛОПЕНТАМЕТИЛЕН-2- БУТЕН-4-
ОЛИДА И СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА**

А. А. АВЕТИСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, Л. Ф. КАРАПЕТЯН и Л. А. СААКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VII 2007

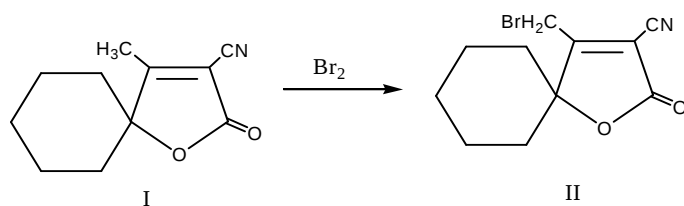
Осуществлено бромирование 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (I) молекулярным бромом в среде CCl_4 в продукт замещения по метильной группе – 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (II). Последний был подвергнут кислотному гидролизу в присутствии соляной и серной кислот, алкоголизу, взаимодействию с цианистым калием и диметилсульфоксидом, в результате чего получен ряд новых производных 2,3-функционально замещенных 4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олидов.

Библ. ссылок 7.

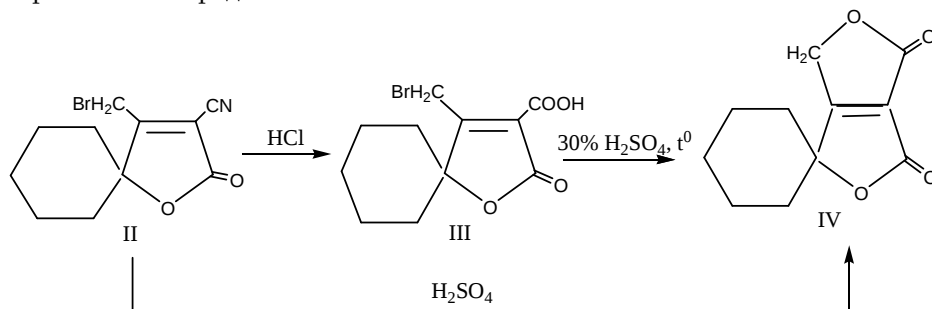
В литературе имеется много данных об исследовании реакций бромирования различных 2-бутен-4-олидов. В зависимости от заместителя положения 2 лактонного кольца имеют место присоединение брома по двойной связи лактонного кольца [1], замещение атома водорода в метильной группе положения 3 лактонного кольца [2], водорода ацетильной группы положения 2 лактонного кольца с сохранением как лактонного кольца, так и двойной связи [3].

Известно также [4], что бромирование 2-циан-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида молекулярным бромом либо N-бромсукцинимидом в радикальных условиях происходит лишь при нагревании до 70° и при мольном соотношении 1:2 исходных компонентов, приводя к замещению двух атомов водорода в метильной группе.

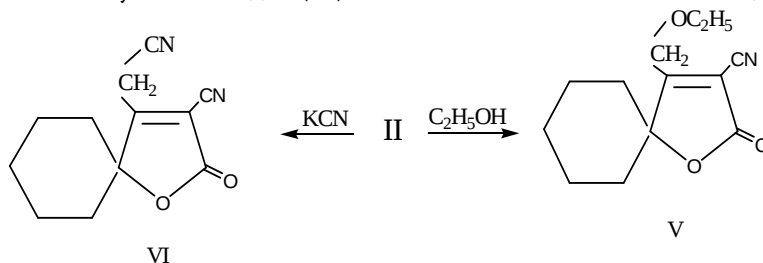
С целью синтеза функционально замещенных лактонов спиростроения, содержащих подвижный аллильный атом брома, нами осуществлено радикальное бромирование лактона I молекулярным бромом в присутствии перекиси бензоила при температуре кипения четыреххлористого углерода. Показано, что в результате реакции получается целевой 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (II) с 50% выходом.



Наличие подвижного атома брома в молекуле II и цианогруппы в соединении II обуславливает большие синтетические возможности. Нами проведен гидролиз соединения II, приведший к 2-карбокси-3-бромметил-4,4-циклопентаметилден-2-бутен-4-олиду (III). Показано, что, в отличие от литературных данных [5], гидролиз имеет место лишь при кипячении смеси лактона и раствора соляной кислоты в течение 3 ч и приводит к соответствующей кислоте без затрагивания атома брома. При нагревании полученного лактона III в присутствии серной кислоты в течение 10 ч образуется ненасыщенный конденсированный спиролактон IV.



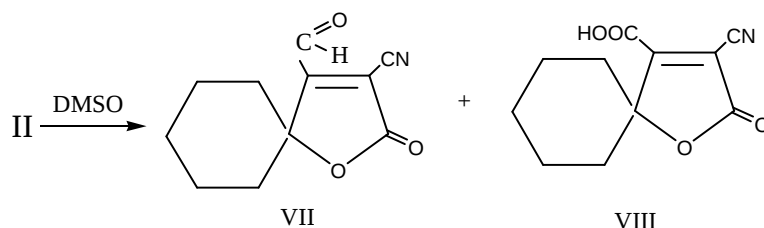
Спиролактон IV был получен также при длительном нагревании бромлактона II в присутствии серной кислоты. Осуществлены также алкоголиз лактона II нагреванием его на кипящей водяной бане с сухим этиловым спиртом и взаимодействие с цианистым калием в абс.бензоле, приведшие к 2-циано-3-этоксиметил- (V) и 2-циано-3-цианометил-4,4-циклопентаметилден-2-бутен-4-олидам (VI), соответственно, с высокими выходами.



Известно, что бромметильная группа гладко окисляется ДМСО, бензилтозилатом и другими окислителями с образованием формильных производных [6].

Нами изучено взаимодействие лактона II с ДМСО, найдены оптимальные условия реакции. Показано, что при нагревании спиролактона II при 75-80°C в течение 30 мин образуется 2-циано-3-формил-4,4-циклопентаметилден-2-бутен-4-олид (VII) с 72% выходом.

Наряду с основным продуктом VII получается также небольшое количество (4%) продукта его дальнейшего окисления – 2-циан-3-карбокси-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (VIII).



Соединение VIII получено также окислением 3-формилбутенолида (VII) молекулярным кислородом [7] в растворе хлороформа.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре „Mercury-300” (фирмы Varian) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО- d_6 ; $T=30^\circ$. ИК-спектры жидких пленок веществ в вазелиновом масле сняты на приборе "UR-20" или "Nikolet FTIR NEXUS". ТСХ проводили на закрепленном слое пластинок "Silufol UV-254".

Исходный 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (I) получен по методике [7].

2-Циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (II). К смеси 1 г (0,052 моля) 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида, 0,0018 г перекиси бензоила в 15 мл абсолютного четыреххлористого углерода при комнатной температуре по каплям добавляли 2,6 мл (0,052 моля) молекулярного брома, растворенного в 10 мл абс. Четыреххлористого углерода, с такой скоростью, чтобы температура смеси оставалась неизменной. Далее реакционную смесь перемешивали при температуре кипения четыреххлористого углерода до прекращения выделения бромистого водорода и исчезновения окраски брома (около 3-4 ч). После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,1 г (50%) продукта II с т.пл. 134°C . R_f 0,73 (диоксан-уксусная кислота, 1:2). Найдено, %: С 48,68; Н 4,42; N 5,32; Br 29,45. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$ Вычислено, %: С 48,80; Н 4,4; N 5,19; Br 29,63. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 650 (CBr), 1450 (CH_2 циклогексан), 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1770 ($\text{C}=\text{O}$ ненас. γ -лакт), 2250 (CN). ЯМР ^1H , δ , м.г: 4,4с (2H, CH_2Br), 1,5-1,8 м (10H, CH_2).

2-Карбокси-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (III). Смесь 1 г (0,037 моля) 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (II), 12 мл воды и 1-2 мл конц. соляной кислоты нагревали на водяной бане до исчезновения масляного слоя (около 6-7 ч). После отгонки при пониженном давлении хлористого водорода и избытка воды получили 0,56 г (70%) продукта III с т.пл. 81°C , (из воды), R_f 0,75 (диоксан-уксусная кислота, 1:1). ИК-спектр ν , cm^{-1} : 1450 (CH_2 циклогексан), 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1770 ($\text{C}=\text{O}$ ненас. γ -лак), 2800-3000 (ОН кисл), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ кислотное)

8-Циклопентаметилен-2,4-диоксо-1,5-диоксабицикло-[3,3,0]-3-октен (IV). К 2 г (0,007 моля) продукта III прибавили 8 мл 30 % серной кислоты и смесь нагревали в течение 10 ч на кипящей водяной бане. Выпавшие после охлаждения реакционной смеси кристаллы соединения IV промыли водой и перекристаллизовали из спирта. Получили 1,24 г (81%) продукта IV с т.пл. 140°C, R_f 0,71 (спирт-уксусная кислота, 1:1). ЯМР ^1H спектр, δ , м. г: 1,5-1,8 м (10H, CH₂), 4,6с (2H, CH₂).

2-Циан-3-этоксиметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (V). Смесь 1 г (0,037 моля) 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутенолида-4 (II) и 15 мл абс. этанола нагревали на водяной бане 1 ч. После отгонки спирта образовавшиеся кристаллы промыли водой. Выделили 0,56 г (70%) продукта V с т.пл 102°C (из воды), R_f 0,80 (диоксан-уксусная кислота, 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1240 (CO эф), 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1780 (C=O ненас. γ -лакт), 2250 (CN).

2-Циан-3-цианметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VI). К смеси 0,65 г (0,0024 моля) 2-циан-3-бромметил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (II) в 5 мл абс. бензола добавляли 0,3 г (0,0046 моля) цианистого калия. Реакция протекала экзотермично. После прекращения самопроизвольного разогревания смесь нагревали 10 мин на водяной бане до образования однородной массы. После отгонки бензола выпали кристаллы, которые промыли водой. Получили 0,18 г (85%) продукта VI с т.пл. 85°C (из спирта), R_f 0,69 (диоксан-уксусная кислота, 1:1). Найдено, %: C 65,93; H 5,00; N 13,35; O 15,68. C₁₂H₁₂N₂O₂ Вычислено, %: C 64,70; H 5,8; N 13,72; O 15,68. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1450 (CH₂ циклогексан), 1740 (C=O эф), 1780 (C=O лакт), 2245 (CN).

2-Циан-3-формил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VII). Смесь 0,7 г (0,0028 моля) лактона II и 4 мл диметилсульфоксида нагревали на водяной бане 30 мин при 75-80°C, затем к реакционной смеси добавляли 100 мл воды, экстрагировали эфиром, масляный слой сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Фракция, кипящая при 170°/2 мм, при стоянии закристаллизовалась. Получили 0,55 г (72%) продукта VI с т.пл. 115°C (из спирта), R_f 0,81 (спирт:уксусная кислота, 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1450 (CH₂ циклогексан), 1780 (C=O ненас. γ -лакт), 2245 (CN), 1612 (C=C), 1695 (C=O альдегид). Получили также 0,02 г (4%) соединения VIII с т.пл. 175°C (из спирта), R_f 0,81.

2-Циан-3-карбокси-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (VIII). Через 10 мл хлороформного раствора 0,5 г (0,0024 моля) продукта VII барботировали молекулярный кислород в течение 2 ч (ТСХ контроль). После отгонки растворителя кристаллы промывали водой, отфильтровывали, воду выпарили. Получили 0,3 г (60%) кристаллов с т.пл. 175°C (из спирта), R_f 0,81. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1450 (CH₂ циклогексан), 1780 (C=O ненас. γ -лакт), 2245 (CN), 1612 (C=C), 1710 (C=O карб. кислотный).

**2-ՑԻԱՆ-3-ՄԵԹԻԼ-4,4-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՄԵԹԻԼԵՆ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Լ. Ֆ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Լ. Հ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Իրականացվել է 2-ցիան-3-մեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի (I) բրոմացումը տետրաբրոմադիսաձնի միջավայրում ելանյութերի էկվիմոլյար հարաբերությամբ և ստացվել է մեթիլ խմբի հաշվին տեղակալված արգասիք՝ 2-ցիան-3-բրոմմեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդը (II) , որը ենթարկվել է հիդրոլիզի աղաթթվի և ծծմբական թթվի ներկայությամբ, ալկոհոլիզի, կալիում ցիանի և ԴՄՍՕ-ի հետ փոխազդեցության, որոնց արդյունքում ստացվել են մի շարք նոր 2,3-ֆունկցիոնալ տեղակալված 4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդներ:

THE STUDY OF THE BROMINATION REACTIONS OF 2-CYANO-3-METHYL-4,4-CYCLOPENTAMETHYLENE-2-BUTENE-4-OLID

**A. A. AVETISSYAN, L. A. KHACHATRYAN,
L. F. KARAPETYAN and L. A. SAHAKYAN**

By bromination of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olid (I) by molecular bromine in the CCl₄ in ratio by the methyl group 2-cyano-3-bromomethyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olid (II) has been obtained, which undergone an acid hydrolysis in the presence of hydrochloric and sulphuric acids, alcoholysis, interaction with potassium cyanide as well as dimethylsulphoxide. In the result of these reactions series new derivatives of 2,3-functionally substituted 4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olids have been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Schinz H., Hinder M. // Helv.Chem.Acta, 1947, v.30, p.1354.
- [2] Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Аветисян И.Г. // Арм.хим.ж, 1984, т. 37, №1, с. 36.
- [3] Карагез С.Х., Автореф. дисс. „Исследования в области γ- и δ-лактонов“ канд. хим. наук. Ереван, 1979, с. 136
- [4] Аветисян А.А., Карапетян Л.В. // Ученые записки ЕГУ, 2003, №1, с 80
- [5] Бюлер Н., Пирсон Д. // Орг синтезы, 1973, №2, с. 22.
- [6] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в орг.химии. М., Химия, 1968, с. 288
- [7] Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В. // Ученые записки ЕГУ, 2005, №1, с. 84.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 547.233 + 547.263

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА
И АЗЕПАНА С АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

Յ. Դ. ՄԵՏՐՈՅԱՆ, Ա. Տ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՅԱՆ Ի Լ. Ր. ԹԵՐ-ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ереванский государственный университет

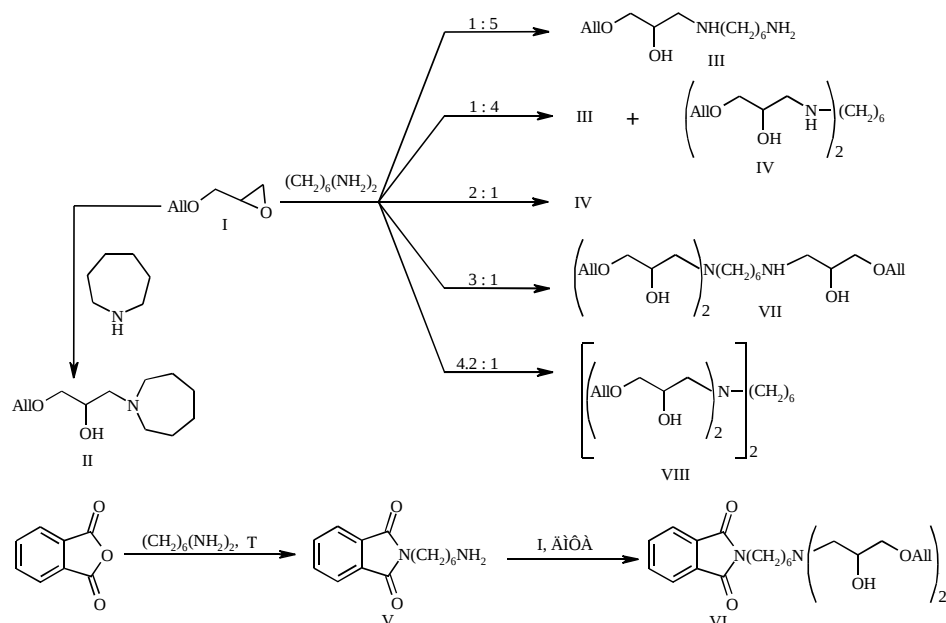
Поступило 25 I 2007

Осуществлен синтез новых производных вицинальных аминспиртов на базе аллилглицидилового эфира. Изучено влияние соотношений реагентов на ход реакции.

Табл. 1, библи. ссылок 14.

В продолжение исследований [1-7] по изучению взаимодействия несимметричных оксиранов с аминами с целью получения новых производных вицинальных аминспиртов, которые могут служить в качестве строительных блоков при конструировании молекул природных и биологически активных органических соединений [8-14], нами изучено взаимодействие аллилглицидилового эфира (I) с азепаном и гексаметилендиамином. Установлено, что взаимодействие эпоксида I с азепаном при мольном соотношении реагентов 1:2 в этаноле при комнатной температуре, как и следовало ожидать, протекает по правилу Красуского с образованием 1-аллилокси-3-азепанопропанола-2 (II).

Изучено также взаимодействие эпоксида I с гексаметилендиамином при разных мольных соотношениях реагентов. Установлено, что при мольном соотношении 1 : 4 образуется смесь N-(6-аминогексил)-N-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амин (III) и 1,6-бис[(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амино]гексана (IV) с выходами 63 и 10%, соответственно, при соотношении 1 : 5 – пропанол III с выходом 91%, а при соотношении 2 : 1 – пропанол IV с выходом 82%.



При взаимодействии гексаметилендиамина с эпоксидом I при мольном соотношении 1:3 получен 1-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амино-6-[ди-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амино]гексан (VII), а при соотношении реагентов 1:4.2 – 1,6-бис[ди-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амино]гексан (VIII).

Для получения гем-дизамещенного гексаметилендиамина одну аминогруппу защитили фталевым ангидридом. Взаимодействием амина V с эпоксидом I при мольном соотношении 1:5 в ДМФА получили 1-[ди-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)]амино-6-N-фталимидогексан (VI).

Данные ИК и ЯМР ^1H спектров полученных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены при 30°C на спектрометре “Varian Mercury-300” (300 и 75 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно) растворитель – ДМСО- d_6 . ИК спектры сняты на спектрофотометре “Specord 75-IR” и “Nicolet FTIR NEXUS” в вазелиновом масле и в тонком слое. За ходом реакции и чистотой полученных соединений следили с помощью метода ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, проявление – парами йода.

1-Аллилокси-3-азепанопропанол-2 (II). Смесь 3,96 г (0,04 моля) азепана и 2,28 г (0,02 моля) эпоксида I в 1 мл этанола оставляют при комнатной температуре 24 ч. Избыток азепана и этанола удаляют, остаток подвергают вакуумной перегонке. Выход 3,7 г (87 %), т.кип. 118 °C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,4839. R_f 0,45 (C_6H_6 –н– C_6H_{14} –EtOH = 2,0 : 0,3 : 1,1). Найдено, %: С 67,29; Н 10,99; N 6,85. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 67,57; Н 10,87; N 6,57.

Взаимодействие эпоксида I с гексаметилендиамином (1 : 4). К раствору 4,8 г (0,04 моля) гексаметилендиамина в 5 мл этанола добавляют 1,14 г (0,01 моля) эпоксида I и оставляют при комнатной температуре 20 ч. Избыток гексаметилендиамина и этанола удаляют, остаток подвергают вакуумной перегонке. Получают соединения III с выходом 1,45 г (63 %), т.кип. 130-140 °C/0,5 мм рт ст, n_D^{20} 1,4852. Остаток растворяют в горячем нонане, охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Выход соединения IV 0,34 г (10 %), т.пл. 67 °C (нонан).

N-(6-Аминогексил)-N-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амин (III). Реакция проводится аналогично предыдущему. Из 5,8 г (0,05 моля) гексаметилендиамина в 5 мл этанола и 1,14 г (0,01 моля) эпоксида I получают 2,1 г (91 %) соединения III с т.кип. 130-140°C/0,5 мм рт ст, n_D^{20} 1,4852. R_f 0,56 ($CH_3CN-DMFA-EtOH-(CH_3)_2CO = 1,0 : 1,0 : 1,0 : 1,0$). Найдено, %: C 62,31; H 11,10; N 12,43. $C_{12}H_{26}N_2O_2$. Вычислено, %: C 62,57; H 11,38; N 12,16.

1,6-Бис-[(3-аллилокси-2-гидроксипропил)амино]гексан (IV). Опыт проводится аналогично предыдущему. Из 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамина в 3 мл этанола и 2,28 г (0,02 моля) эпоксида I после стояния в течение 48 ч при комнатной температуре и нагревания в течение 1 ч при 50°C получают 1,9 г (82 %) соединения IV с т.кип. 195-200°C/1 мм рт ст, т.пл. 67°C (нонан). R_f 0,51 ($CH_3CN-DMFA-EtOH-(CH_3)_2CO = 1,0 : 1,0 : 1,0 : 1,0$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26,6; 29,3; 49,1; 52,4; 67,8; 71,2; 72,8; 95,5; 115,5; 134,8. Найдено, %: C 62,39; H 10,82; N 8,50. $C_{18}H_{36}N_2O_4$. Вычислено, %: C 62,76; H 10,53; N 8,13.

1-Амино-6-N-фталимидогексан (V). Смесь 23,2 г (0,2 моля) гексаметилендиамина и 29,6 г (0,2 моля) фталевого ангидрида нагревают 1 ч ((300°C) до полной гомогенизации. Затем оставляют на ночь и перекристаллизовывают из этанола. Амин V извлекают экстрагированием 20% раствором HCl, экстракт обрабатывают 15% раствором KOH. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход 10 г (20 %), т.пл. 143°C (этанол). R_f 0,36 ($CH_3CN-DMFA-EtOH-(CH_3)_2CO = 2,0 : 0,5 : 1,0 : 1,0$). Найдено, %: C 68,56; H 7,63; N 11,70. $C_{14}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 68,27; H 7,37; N 11,37.

1-[Ди-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)]-амино-6-N-фталимидогексан (VI). К раствору 2,46 г (0,01 моля) амина V в 10 мл этанола добавляют 11,4 г (0,1 моля) эпоксида I и нагревают 5 ч при 85-95°C. Смесь оставляют на ночь, отгоняют избыток эпоксида I и этанол, остаток растворяют в горячем этаноле, охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Выход соединения VI 0,7 г (15%), т.пл. 178°C (этанол). R_f 0,49 ($CH_3CN-DMFA-EtOH-(CH_3)_2CO = 2,0 : 0,5 : 1,0 : 1,0$). Найдено, %: C 65,56; H 7,36; N 6,19. $C_{26}H_{38}N_2O_6$. Вычислено, %: C 65,80; H 8,07; N 5,90.

1-(3-Аллилокси-2-гидроксипропил)-амино-6-[ди-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)-амино]-гексан (VII). К раствору 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамина в 3 мл этанола добавляют 3,42 г (0,03 моля) эпоксида I и оставляют при комнатной температуре на 7 сут, затем добавляют раствор HCl в эфире и оставляют на ночь. Выделившееся вязкое вещество отделяют от эфирного слоя, растворяют в 3 мл воды и обрабатывают 8% раствором аммиака до pH 9,5. Отделяют маслянистый слой от водного, последний экстрагируют эфиром. Эфирный слой прибавляют к масляному и сушат над $MgSO_4$. Затем отфильтровывают, из фильтрата удаляют эфир и сушат в вакууме. Выход соединения VII 3,4 г (70 %), n_D^{20} 1,4910. R_f

Таблица

ИК и ЯМР ^1H спектры синтезированных соединений II-VIII

Соединение	Спектр ИК, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. КССВ (J), Гц
II	3400–3430 (OH); 3079 (=CH); 1646 (C=C)	1,65 (8H, м, CH_2 в цикле); 2,55 (2H, м, NCH_2); 2,65 (4H, м, NCH_2 цикле); 3,31 (2H, дд, J = 14,3; J = 6,9; CH_2OAll); 3,65 (1H, м, CHOH); 3,94 (2H, дт, J = 5,4; J = 1,5; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,0 (1H, ш.с., OH); 5,17 (1H, дк, J = 10,4; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,24 (1H, дк, J = 17,2; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,86 (1H, ддт, J = 17,2; J = 10,4; J = 5,4; $\text{CH}=\text{CH}_2$)
III	3353 (NH); 3294 (OH, NH_2); 3171 (NH_2); 3076 (=CH); 1646 (C=C); 1598 (NH_2)	1,22–1,50 (9H, м, CH_2 , OH); 1,40–2,20 (3H, ш.с., NH); 2,40–2,61 (6H, м, NCH_2); 3,31 (2H, дд, J = 14,3; J = 6,9; CH_2OAll); 3,65 (1H, м, CHOH); 3,94 (2H, дт, J = 5,4; J = 1,5; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,17 (1H, дк, J = 10,4; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,24 (1H, дк, J = 17,2; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,86 (1H, ддт, J = 17,2; J = 10,4; J = 5,4; $\text{CH}=\text{CH}_2$)
IV	3288 (NH); 3150 (OH); 3079 (=CH); 1646 (C=C)	1,25–1,50 (12H, м, CH_2 , OH, NH); 2,35–2,65 (8H, м, NCH_2); 3,31 (4H, дд, J = 14,3; J = 6,9; CH_2OAll); 3,65 (2H, м, CHOH); 3,94 (4H, дт, J = 5,4; J = 1,5; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,17 (2H, дк, J = 10,4; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,24 (2H, дк, J = 17,2; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,86 (2H, ддт, J = 17,2; J = 10,4; J = 5,4; $\text{CH}=\text{CH}_2$)
V	3419, 3284 (NH_2); 3030 (=CH); 1689 (C=O); 1622 (NH_2); 1600, 1580, 1550 (C=C).	1,25–1,50 (8H, м, CH_2); 1,85 (2H, ш.с., NH_2); 2,55 (2H, м, CH_2NH_2); 3,70 (2H, т, CH_2 -фталимид); 7,81 (4H, м, Ar).
VI	3459 (OH); 3099, 3065 (=CH, All); 3030 (=CH, Ar); 1775, 1763, 1718 (C=O); 1646 (C=C, All); 1613, 1600, 1580 (C=C, Ar)	1,25–1,50 (8H, м, CH_2); 2,35 (6H, м, NCH_2); 3,31 (4H, дд, J = 14,3; J = 6,9; CH_2OAll); 3,65 (2H, м, CHOH); 3,70 (2H, т, CH_2 -фталимид); 3,72 (2H, ш.с., OH); 3,94 (4H, дт, J = 5,4; J = 1,5; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,17 (2H, дк, J = 10,4; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,24 (2H, дк, J = 17,2; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,86 (2H, ддт, J = 17,2; J = 10,4; J = 5,4; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,81 (4H, м, Ar)
VII	3408 (NH, OH); 3079 (=CH); 1646 (C=C)	1,25–1,50 (11H, м, CH_2 , OH, NH); 2,35–2,65 (10H, м, NCH_2); 3,31 (6H, дд, J = 14,3; J = 6,9; CH_2OAll); 3,65 (3H, м, CHOH); 3,94 (6H, дт, J = 5,4; J = 1,5; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,11 (3H, дк, J = 10,4; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,24 (3H, дк, J = 17,2; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,86 (3H, ддт, J = 17,2; J = 10,4; J = 5,4; $\text{CH}=\text{CH}_2$)
VIII	3416 (OH); 3079 (=CH); 1646 (C=C)	1,25–1,50 (8H, м, CH_2); 2,30–2,60 (12H, м, NCH_2); 3,31 (8H, дд, J = 14,3; J = 6,9; CH_2OAll); 3,65 (4H, м, CHOH); 3,94 (8H, дт, J = 5,4; J = 1,5; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,23 (4H, ш.с., OH); 5,17 (4H, дк, J = 10,4; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,24 (4H, дк, J = 17,2; J = 1,5; $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,86 (4H, ддт, J = 17,2; J = 10,4; J = 5,4; $\text{CH}=\text{CH}_2$)

0,46 ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO} = 0.2 : 0.4 : 1,8$). Найдено, %: С 62,56; Н 9,86; N 6,38. $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 62,85; Н 10,11; N 6,11.

1,6-Бис-[ди-(3-аллилокси-2-гидроксипропил)-амино]-гексан (VIII). К раствору 2,9 г (0,025 моля) гексаметилендиамина в 7 мл этанола добавляют 11,97 г (0,105 моля) эпоксида I и оставляют при комнатной температуре на 7 сут, затем нагревают 30 мин при 50°C, удаляют этанол и избыток эпоксида I. Остаток растворяют в 37% растворе HCl и экстрагируют эфиром. Водный слой обрабатывают 8% раствором аммиака до pH 9,5, отделяют масляный слой от водного, последний экстрагируют эфиром. Эфирный слой прибавляют к масляному слою и сушат над MgSO_4 , затем отфильтровывают и из фильтрата удаляют эфир и сушат в вакууме. Выход 6,5 г (45%), n_D^{16} 1,4928. R_f 0,48 ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO} = 0,2 : 0,4 : 1,8$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25,8; 26,4; 55,0; 55,1; 57,8; 58,3; 66,5; 67,0; 71,3; 72,4; 95,5; 115,7; 134,7. Найдено, %: С 62,63; Н 9,99; N 4,57. $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 62,91; Н 9,85; N 4,89.

ԱԼԻԼԳԼԻՖԻԼԵԹԵՐԻ ՓՈԽԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԶԵՊԱՆԻ ԵՎ ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԱԼՍՅԱՆ և Լ. Ռ. ՏԵՐ-ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Իրականացվել է վիցինալ ամինասպիրտների նոր ածանցյալների սինթեզ ալիլ-գլիցիդիլեթերի բազայի վրա: Ուսումնասիրվել է ռեակցենտների հարաբերության ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա:

THE REACTION OF ALLYLGLYCIDYLETHER WITH AZEPANE AND HEXAMETHYLENEDIAMINE

E. G. MESROPYAN, A. S. GALSTYAN,
A. A. AVETISSYAN and L. R. TER-VARDANYAN

Synthesis of vicinal aminoalcohols is realized by interaction of allylglycidylether with azepane and hexamethylenediamine. The reaction course was depending on ratio relation of reagents. Were it have been obtained the following in the result: 1-allyloxy-3-azepanopropanol-2, N-(6-aminohexyl)-N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)amine, 1,6-bis [(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)amino]hexane, 1-[di-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)] amino-6-N-phthalimidohexane, 1-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)amino-6-[di-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)amino]hexane and 1,6-bis-[di-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)amino]hexane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, с. 462.
- [2] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Меликян Г.С.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 97.
- [3] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 64.
- [4] *Амбарцумян Г.Б., Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р.* // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 153.
- [5] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, с. 70.
- [6] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Хачатрян А.Г.* // ХГС, 2005, № 8, с. 1135.
- [7] *Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 93.
- [8] *Bergmeier S.C.* // Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 2561.
- [9] *Karpf M., Trussardi R.J.* // J. Org. Chem., 2001, v. 66, p. 2044.
- [10] *Inaba T., Yamada Y., Abe H., Sagawa S., Cho H.* // J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 1623.
- [11] *Cristau H.-J., Pirat J.-L., Drag M., Kafarski P.* // Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, p. 9781.
- [12] *Hudlicky T., Abbod K.F., Entwisle D.A., Fan R., Maurya R., Thorpe A.J., Bolonick J., Myers B.* // Synthesis, 1996, №7, p. 897.
- [13] *Petrov O., Blaszkiewicz P.* Заявка 19724186 (1998). Германия // РЖХим., 2002, 190 116П.
- [14] *Sabitha G., Babu R.S., Rajkumar M., Yadav J.S.* // Org. Lett., 2002, №4, p. 343.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 547.31 + 547.12

**СИНТЕЗ ДИМЕТОКСИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
НА ОСНОВЕ 1,1-ДИМЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2-ИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

Н. Г. ОБОСЯН, К. В. БАЛЯН, А. Л. ПЕТРОСЯН и Ж. А. ЧОБАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VIII 2007

Осуществлено метоксимеркурирование-демеркурирование 1,1-диметил-5-гексен-2-инил-метилового эфира электронодефицитными алкенами в хлороформе под действием системы $\text{HgO}/\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Найдены оптимальные параметры реакции, протекающей с образованием ацетиленовых производных с новой C-C связью.

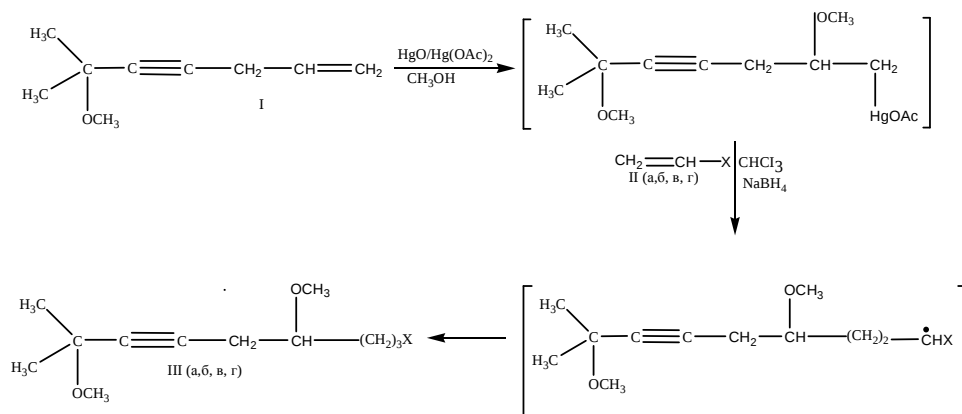
Библ. ссылок 14.

Ртутьорганические реагенты занимают особое место в ряду металлоорганических соединений, являясь удобными объектами для решения многих важнейших фундаментальных вопросов теоретической органической химии [1-4]. Они имеют важное практическое значение в органическом синтезе для введения различных функциональных групп в органические молекулы, в частности, для генерирования новой C-C связи.

Хорошим подтверждением вышеуказанного является успешное применение ртутисодержащих реагентов и интермедиатов для конденсации алкенов с акриловыми соединениями [5-8]. Существенный прогресс в этом направлении был достигнут Б.Гизе и сотр. В результате проведенных исследований были разработаны препаративные методы получения различных алифатических кислот [9] и замещенных альдегидов [10]. Идеи метода развиты также в работах по генерированию новой C-C связи в аминокислотах и дипептидах фотохимической циклизацией синглетных бирадикалов [11-13].

Настоящая работа предпринята с целью выяснить, способны ли аллилацетиленовые производные, в частности, 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилэфир (I), вступать в реакцию сопряженного алкоксимеркурирования электронодефицитными алкенами (IIa, б, в, г) (акрилонитрил, винилацетат, метилакрилат и метилвинилкетон) в присутствии системы $\text{HgO}/\text{Hg}(\text{OAc})_2$, что открывает широкие возможности для конструирования ряда природных соединений.

Предложенная схема включает стадии метоксимеркурирования с образованием ртутьсодержащего производного, демеркурирования последнего в радикальный интермедиат, который легко присоединяет молекулу электронодефицитного алкена II с образованием радикал-аддукта с новой С-С связью, стабилизирующегося в соединения III а,б,в,г присоединением водорода. Трансформация эфира I в диметоксияцетиленовые производные III а,б,в,г осуществлялась при мольном соотношении системы HgO/Hg(OAc)₂ 1:1.15. Применение оксида ртути в вышеуказанной системе имеет целью предотвратить накопление в реакционной смеси уксусной кислоты, легко образующейся на стадии метоксимеркурирования и способной также присоединиться к аллилацетиленовому субстрату.



где X=CN(IIa, IIIa), COCH₃(IIб, IIIб), COOCH₃(IIв, IIIв), OCOCH₃ (IIг, IIIг).

С целью подбора оптимальных условий реакции поставлена серия экспериментов, включающая варьирование температуры процесса, количества и природы используемого растворителя. Показано, что при демеркурировании температуру процесса следует поддерживать в пределах 0-5⁰С во избежание осмоления вследствие осуществления побочных процессов с участием радикальных интермедиатов. При замене хлороформа на хлористый метилен и четыреххлористый углерод наблюдается некоторое затормаживание процесса сопряженного присоединения с понижением выходов целевых продуктов от 25-50 до 10-15%. На этом основании сделано заключение о том, что оптимальными параметрами реакции являются мольное соотношение компонентов 1:10:20, температура процесса 45-50⁰С и применение в качестве растворителя хлороформа.

Полученные данные позволяют рассматривать вышеуказанную реакцию как метоксимеркурирование в присутствии электронодефицитных алкенов II, протекающее по олефиновому фрагменту 1,1- диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира I с образованием продуктов III с новой С-С связью.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре “UR-20” в тонком слое. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Varian Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО, внутренний стандарт–ТМС. ГЖХ анализ осуществляли на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м х 0,2 мм, с SE-30, газ-носитель – азот, скорость газа–30 мл/мин. Анализ ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”, проявитель – KMnO_4 . 1,1-Диметил-5-гексен-2-инилметилвый эфир получен по методике [14].

5,9-Диметокси-9-метил-7-децилнитрил (IIIа). К 4 г (0,018 моля) оксида ртути и 12 г (0,037 моля) ацетата ртути при 18°C постепенно добавляли 32 г (1 моля) метанола и 6,9 г (0,05 моля) 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира. Наблюдали повышение температуры до 25°C и при этой температуре перемешивали 2,5 ч, добавляли еще 3 г (0,014 моля) оксида ртути (II) до исчезновения оранжевой окраски реакционной смеси. 26,5 г (0,5 моля) акрилонитрила растворяли в 250 мл хлороформа, постепенно прибавляли к реакционной массе и перемешивали при 45–50°C 2 ч. Понижали температуру до 0–5°C, добавляли 5 г (0,13 моля) боргидрида натрия, перемешивали еще 15 мин при 25°C, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, экстракт сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме. Выход 5,9-диметокси-9-метил-7-децилнитрила 5,6 г (50%), т.кип. 153°C (5 мм рт.ст), n_D^{20} 1,4595. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,3с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,65–1,7м (4H, $(\text{CH}_2)_2$), 2,2–2,47м (4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 3,22с (3H, HCOCH_3), 3,31с (3H, COCH_3), 3,53–3,56м (1H, HCOCH_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$). Найдено, %: С 69,92; Н 9,49; N 6,30; О 14,29. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 69,96; Н 9,47; N 6,28; О 14,35.

Получение 6,10-диметокси-10-метил-8-ундецин-2-она (III б). К 3,5 г (0,016 моля) оксида ртути и 6 г (0,0185 моля) ацетата ртути при 18°C постепенно добавляли 16 г (0,5 моля) метанола и 3,45 г (0,025 моля) 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира. При 25°C перемешивали 2 ч до исчезновения оранжевой окраски и добавляли 21,5 г (0,25 моля) метилвинилкетона, растворенного в 125 мл хлороформа. Перемешивали при этой температуре 1 ч, добавляли 2,5 г (0,065 моля) боргидрида натрия, поддерживая температуру 5°C, перемешивали 1 ч, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, экстракты сушили MgSO_4 . После удаления растворителя в вакууме перегоняли. Выход 6,10-диметокси-10-метил-8-ундецин-2-она 1,5 г (24,3%), т.кип. 136–140°C (3 мм рт.ст), n_D^{20} 1,4520. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,35с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,43–1,52м (4H, $(\text{CH}_2)_2$), 1,95с (3H, $\text{O}=\text{CCH}_3$), 2,35–2,43м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2COCH_3), 3,2с (3H, HCOCH_3), 3,25–3,31м (1H, HCOCH_3), 3,27с (3H, COCH_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710 ($\text{C}=\text{O}$). 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Найдено, %: С 69,92; Н 10,02; О 20,06. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70,00; Н 10,00; О 20,00.

Получение метил-5,9-диметокси-9-метил-7-дециноата (III в). Опыт проведен аналогично получению соединения (III а). Выход метил-5,9-диметокси-9-метил-7-дециноата 3,2 г (25%), т.кип. 119–120°C (5 мм рт.ст), n_D^{20} 1,4550. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,32с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,5–1,7м (4H, $(\text{CH}_2)_2$), 2,26–2,31м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 3,25с (3H, HCOCH_3), 3,35с (3H, COCH_3), 3,35–3,40м (1H, HCOCH_3), 3,5с (3H, COOCH_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 ($\text{C}=\text{O}$), 2220

(C≡C). Найдено, %: С 65,69; Н 9,39; О 24,92. C₁₄H₂₄O₄. Вычислено, %: С 65,625; Н 9,375; О 25,00.

Получение 4,8-диметокси-8-метил-6-нонилацетата (III г). Опыт проведен аналогично получению соединения (III а). Выход 4,8-диметокси-8-метил-6-нонилацетата 5,6 г 44%, т.кип. 81-84°C (5 мм рт.ст), n_D^{20} 1,4555. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,3с (6H, C(CH₃)), 1,62-1,8м (4H, (CH₂)₂), 2,02с (3H, CH₃COO), 2,2-2,37м (2H, CH₂C≡C), 3,05-3,12м (1H, HCOCH₃), 3,22с (3H, HCOCH₃), 3,29с (3H, COCH₃), 3,9тр (2H, CH₃COOCH₂, J=6.4Гц). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1745 (C=O), 2220 (C≡C). Найдено, %: С 65,65; Н 9,38; О 24,97. C₁₄H₂₄O₄. Вычислено, %: С 65,625; Н 9,375; О 25,00.

**ԴԻՄԵԹՕՔՍԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ
1,1-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-ՀԵՔՍԵՆ-2-ԻՆԻԼՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԼՅԱՆ, Ա. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Իրականացվել է 1,1-դիմեթիլ-5-հեքսեն-2-ինիլմեթիլ էսթերի մերկուրացում-դեմերկուրացումը էլեկտրոնոդեֆիցիտ ալկեններով քլորոֆորմում HgO/Hg(OAc)₂ համակարգի ազդեցությամբ: Բացահայտվել են նոր C--C կապով ացետիլենային ածանցյալների առաջացմամբ ընթացող ռեակցիայի օպտիմալ պարամետրերը:

**SYNTHESIS OF DIMETHOXYACETYLENE DERIVATIVES IN THE BASE
OF 1,1-DIMETHYL-5-HEXEN-2-INYLMETHYL ESTER**

N. G. HOBOSYAN, K. V. BALYAN, A. L. PETROSYAN and J. A. CHOBANYAN

Methoxymercuration-demercuration of 1,1-dimethyl-5-hexen-2-ynyl-methyl ester by electrophilic alkenes in chloroform in the presence of HgO/Hg(OAc)₂ yield diacetylene derivatives. Optimum parameters of the reaction resulting in formation of diacetylene derivatives with a new C-C bond have been revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р.* Химия металлоорганических соединений. М., // ИЛ, 1963, с.124.
- [2] *Larok R.C.* In Oganomercury Compounds in Organic Synthesis. Berlin. 1985, p.423.
- [3] *Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М.* // Успехи химии, 1997, т. 66, с.874.
- [4] *Баданян Ш.О., Давтян С.Ж., Чобанян Ж.А., Вардапетян С.К.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, с.407.
- [5] *Giese B., Heuck K., Luing U.* // Tetr. Lett., 1981, v. 22, p. 2155.
- [6] *Giese B., Heuck K.*//Tetr. Lett., 1980, v.21, p.1829.
- [7] *Giese B., Zwick W.* // Tetr. Lett., 1980, v.21, p.3569.
- [8] *Giese B., Heuck K.*//Chem.Ber., 1981, v.114, p.1572.
- [9] *Giese B., Harnisch., Lachhein S.* //Synthesis, 1983, v.9, p.733.
- [10] *Giese B., Horler H.* // Tetr. Lett., 1983, v.24, p.3221.
- [11] *Wessig P., Wettstein P., GieseB., Neuburger M., Zehnder M.* // Helv. Chim. Acta, 1994, v.77, p.829.
- [12] *Wyss C., Batra R., Lehmann C., Sauer S., Giese B.* // Angew. Ghem. Int. Ed. Engl., 1996, v.35, p.2529.
- [13] *GieseB., Barbosa F., Stahelin C., Sauer S., Wettstein P., Wyss C.* // Pure Appl. Chem., 2000, v.72, p.1623.
- [14] *Киноян Ф.С., Пиренян С.К., Варданян С.А.* // Арм. хим. ж., 1971, т.24, с.871.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 542.91 + 632.938

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПЕСТИЦИДНОЙ
АКТИВНОСТЬЮ НА БАЗЕ [1,3,4]-ТИАДИАЗОЛ-2,5-ДИТИОНА**

**В. В. ДОВЛАТЯН, Т. Л. ДЖИВАНШИРЯН, Ф. В. АВЕТИСЯН,
Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и А. П. ЕНГОЯН**

Государственный аграрный университет Армении, Ереван

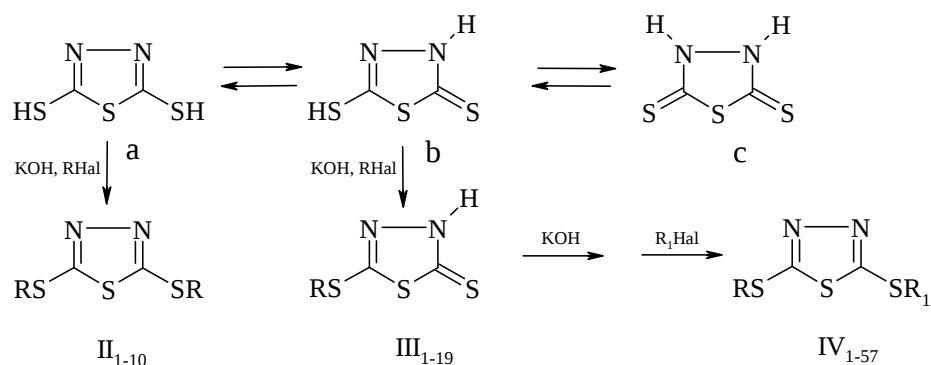
Поступило 23 III 2007

С целью поиска соединений с потенциальной пестицидной активностью синтезированы моно-, ди- и бис-алкилмеркаптопроизводные [1,3,4]-тиадиазол-2,5-дитиона и некоторые их соли. В ряду этих соединений выявлены вещества с высокой фунгицидной и рострегулирующей активностью.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

При создании новых пестицидов, помимо высокой эффективности в борьбе с вредными организмами, необходимо оценивать также экономическую целесообразность их применения, что определяется доступностью сырья и производства. Учитывая обнаруженную пестицидную активность некоторых соединений в ряду синтезированных ранее 3-N-замещенных производных 5-меркапто-[1,3,4]-тиадиазол-2-тиона [1], а также доступность и высокий выход исходного [1,3,4]-тиадиазол-2,5-дитиона I [2,3], было целесообразным провести ряд синтезов на основе этого соединения.

Исходный [1,3,4]-тиадиазол-2,5-дитион I может находиться в тиольной, тиол-тионной и тионной таутомерных формах (a,b,c), однако в спектрах ЯМР ^1H соединения I сигналы подвижных протонов проявляются в области 14,2-14,3 м.д., что согласуется с преимущественным тионным строением (c). Вместе с тем, данные ЯМР ^1H указывают на то, что взаимодействие соединения I с галогенидами осуществляется только за счет атома водорода группы SH. Так например, в спектре ЯМР ^1H соединения III₁₀ химический сдвиг сигнала NH проявляется в области 14,22-14,33 м.д., а химический сдвиг триплетного сигнала протонов группы SCH₂ равен 3,53 м.д. (табл. 4), в то время как триплетное поглощение группы NCH₂ в спектре соответствующего 5-меркапто-3-(2-феноксипропил)-[1,3,4]-тиадиазола наблюдается при 4,38 м.д. [1]. Аналогичным образом доказано строение всех синтезированных продуктов замещения II-IV.



Лабораторно-вегетационные испытания полученных соединений на пестицидную активность проводились с учетом результатов более ранних исследований близких по строению веществ [2,4]. По предварительным данным, среди синтезированных соединений III (табл. 2) препарат 7514 – калиевая соль 5-метилмеркапто-[1,3,4]-тиадиазол-2-тиола, по активности оказался сравнимым с известным рострегулятором гетероауксином [5]. Среди соединений IV (табл.3) с различными алкилзаместителями у атомов серы выявлены препараты 7348, 7346, 7584 с достаточно высокой фунгицидной активностью. Указанные соединения отобраны для дальнейших углубленных полевых испытаний.

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках “Silufol UR-254” (ацетон: гексан, 2:3), проявитель – 2% AgNO_3 + 0,4% бромфеноловый синий + 4% лимонная кислота. Спектры ЯМР ^1H сняты в DMSO-d_6 на спектрометре “Mercury-300” фирмы Varian с рабочей частотой на протонах 300 МГц, в качестве стандарта использовался ТМС. Масс-спектры сняты на спектрометре “MX-1321A”.

2,5-Бис-бензилмеркапто-[1,3,4]-тиадиазол (II₁). К охлажденному раствору смеси 3 мл воды, 3 мл ацетона и 0,4 г (0,0021 моля) динатриевой соли [1,3,4]-тиадиазол-2,5-дитиола добавляют 0,53 г (0,0042 моля) бензилхлорида, оставляют на ночь. Нагревают 3 ч при 50°C. Ацетон отгоняют, остаток обрабатывают слабым раствором щелочи, промывают водой, фильтруют, сушат. Получают 0,5 г (72%) II₁(табл.1).

Соединения II (2-10) получены аналогично (табл. 2). Для соединения II₆ $M^+ = 324$.

Таблица 1

2,5-Бис-алкилмеркапто-[1,3,4]-тиадиазолы II

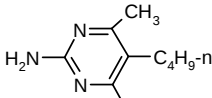
Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
					Cl	N	S		Cl	N	S
II ₁	CH ₂ Ph	72	107-9	0,56	—	8,48	29,09	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S ₃	—	8,27	29,09
II ₂	CH ₂ CONH ₂	83	213-215	0,52	—	21,21	36,36	C ₆ H ₈ N ₄ O ₂ S ₃	—	21,01	36,06
II ₃	CH ₃ CONHCHCl ₃	68	163-165	0,50	40,42	10,63	18,22	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₆ N ₄ O ₂ S ₃	40,28	10,51	18,05
II ₄	CH ₃ CONHCOOC ₂ H ₅	75	95-96	0,54	—	6,90	23,64	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₆ S ₃	—	6,77	23,50
II ₅	CH ₃ COCHCOCH ₃	80	176-177	0,49	—	8,09	27,74	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₃	—	8,00	27,51
II ₆	C(S)N(CH ₃) ₂	77	215-217	0,48	—	17,28	49,38	C ₈ H ₁₂ N ₄ S ₅	—	17,02	49,11
II ₇	(CH ₂) ₂ O 	81	110-112	0,52	—	7,18	24,61	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₃	—	7,05	24,48
II ₈	(CH ₂) ₂ O 	80	104-105	0,51	—	6,70	22,97	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₃	—	6,56	22,81
II ₉	(CH ₂) ₂ O 	78	74-76	0,53	26,89	5,30	18,18	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O ₂ S ₃	26,70	5,15	18,18
II ₁₀		78	197-199	0,55	—	23,53	20,17	C ₂₀ H ₂₈ N ₈ S ₃	—	23,37	20,03

Таблица 2

5-Алкилмеркапто-3Н-[1,3,4]-тиадиазол-2-тионы III

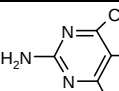
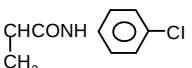
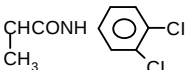
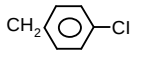
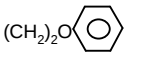
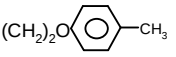
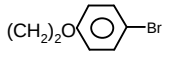
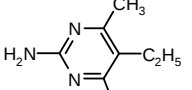
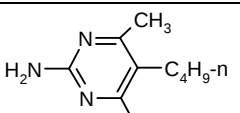
Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
					Cl	N	S		Cl	N	S
III ₁	CH ₃	77	137-139	0,55	—	17,07	58,54	C ₃ H ₄ N ₂ S ₃	—	16,95	58,35
III ₂	C ₂ H ₅	76	117-118	0,51	—	15,73	53,93	C ₄ H ₆ N ₂ S ₃	—	15,58	53,77
III ₃	<i>n</i> – C ₃ H ₇	77	100-102	0,52	—	14,58	50,00	C ₅ H ₈ N ₂ S ₃	—	14,23	49,71
III ₄	<i>i</i> – C ₃ H ₇	66	102-103	0,50	—	14,58	50,00	C ₆ H ₈ N ₂ S ₃	—	14,29	49,75
III ₅	<i>n</i> – C ₄ H ₉	62,5	98-100	0,47	—	13,59	46,60	C ₆ H ₁₀ N ₂ S ₃	—	13,38	46,33
III ₆	CH ₂ Ph	72	128-130	0,54	—	11,67	40,00	C ₉ H ₈ N ₂ S ₃	—	11,48	39,78
III ₇	CH ₂ CONH ₂	79	181-183	0,49	—	20,29	46,38	C ₄ H ₅ N ₃ OS ₃	—	20,11	46,21
III ₈	CH ₃ CONHCHCCl ₃	57	185-187	0,58	31,46	12,41	28,36	C ₆ H ₆ Cl ₃ N ₃ OS ₃	31,29	12,29	28,15
III ₉	C(S)N(CH ₃) ₂	67	167-169	0,48	—	17,72	54,01	C ₅ H ₇ N ₃ S ₄	—	17,55	53,90
III ₁₀	(CH ₂) ₂ O 	81	104-106	0,53	—	10,57	36,23	C ₁₀ H ₅ N ₂ OS ₃	—	10,39	36,01
III ₁₁	(CH ₂) ₂ O 	86	112-114	0,60	—	9,86	33,80	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ OS ₃	—	9,68	33,65
III ₁₂	(CH ₂) ₂ O 	89	74 – 76	0,53	20,94	8,26	28,32	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ OS ₃	20,75	8,13	28,15
III ₁₃	 -C ₄ H ₉ -n	88	132 – 134	0,60	—	22,36	30,67	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ S ₃	—	22,19	30,41

Таблица 3

2,5-Диалкилмеркапто-[1,3,4]-тиадиазолы IV

Соединение	R ₁	R ₂	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
						Cl	N	S		Cl	N	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV ₁	CH ₃	CH ₂ CN	84	110-112	0,57	—	20,69	47,29	C ₅ H ₅ N ₃ S ₃	—	20,55	47,11
IV ₂	-, -	CH ₂ CH=CHCH ₂	72	84-86	0,54	—	12,90	44,24	C ₇ H ₉ N ₂ S ₃	—	12,78	44,03
IV ₃	-, -	CH ₂ CON ₃	94	65-67	0,55	—	28,34	38,87	C ₅ H ₅ N ₅ OS ₃	—	28,17	38,63
IV ₄	-, -	C(S)N(CH ₃) ₂	80	86-88	0,54	—	16,73	51,00	C ₆ H ₉ N ₃ S ₄	—	16,58	50,81
IV ₅	-, -	CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	63	48-50	0,49	—	15,16	34,66	C ₉ H ₁₅ N ₃ OS ₃	—	14,96	34,45
IV ₆	-, -	CH ₂ CONHCH ₂ COOC ₂ H ₅	67	79-81	0,51	—	13,68	31,27	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₃ S ₅	—	13,47	31,11
IV ₇	-, -	CH ₃ CONHCHCCL ₃	72	118-120	0,58	30,21	11,91	27,23	C ₇ H ₈ Cl ₃ N ₃ OS ₃	30,01	11,78	27,00
IV ₈	-, -	CH ₂ CONH ₂	90	122-124	0,49	—	19,00	43,44	C ₅ H ₇ N ₃ OS ₃	—	18,85	43,23
IV ₉	-, -	CH ₂ CONH 	98	120-122	0,49	—	14,14	32,32	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS ₃	—	14,02	32,17
IV ₁₀	-, -	CH ₂ CONH 	80	148-150	0,51	10,71	12,67	28,96	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ OS ₃	10,58	12,55	28,77
IV ₁₁	-, -	CH ₂ CONH 	68	155-156	0,52	19,40	11,47	26,23	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ N ₃ OS ₃	19,29	11,35	25,98
IV ₁₂	-, -	 CHCONH 	66	72-74	0,55	—	13,50	30,87	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS ₃	—	13,37	30,59

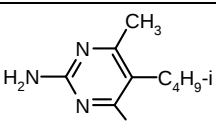
Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV ₁₃	-, -		92	92-94	0,49	10,27	12,16	27,78	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₃ OS ₃	10,11	12,02	27,54
IV ₁₄	-, -		70	80-82	0,53	18,68	11,05	25,26	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ OS ₃	18,51	10,88	25,02
IV ₁₅	-, -		65	93-94	0,52	12,30	9,70	33,27	C ₁₀ H ₉ ClN ₃ S ₃	12,15	9,53	33,05
IV ₁₆	-, -		78	48-50	0,53	—	9,86	33,80	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ OS ₃	—	9,77	33,67
IV ₁₇	-, -		63	52-54	0,57	—	9,39	32,21	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ OS ₃	—	9,18	32,19
IV ₁₈	-, -		83	71-73	0,55	22,04	7,71	26,45	C ₁₁ H ₁₁ BrN ₂ OS ₃	22,04	7,59	26,28
IV ₁₉	-, -		71	116-118	0,48	—	23,41	32,11	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ S ₃	—	23,27	31,98
IV ₂₀	-, -		86	138-140	0,54	—	21,41	29,36	C ₁₂ H ₁₇ N ₅ S ₃	—	21,25	29,10
IV ₂₁	C ₂ H ₅	CH ₃ CONHCHCCl ₃	75	173-174	0,54	29,06	11,46	26,19	C ₈ H ₁₀ Cl ₃ N ₃ OS ₃	28,89	11,38	26,00
IV ₂₂	-, -	CH ₂ CONH ₂	87	146-148	0,51	—	17,87	40,85	C ₆ H ₉ N ₃ OS ₃	—	17,59	40,67

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV ₂₃	-, -	<chem>CH2CONHc1ccccc1</chem>	81	76-78	0,48	—	13,50	30,87	<chem>C12H13N3OS3</chem>	—	13,35	30,59
IV ₂₄	-, -	<chem>CH2CONHc1ccc(Cl)cc1</chem>	70	118-120	0,53	9,87	11,68	26,70	<chem>C12H12ClN3OS3</chem>	9,68	11,61	26,52
IV ₂₅	-, -	<chem>CH(CH3)CONHc1ccc(Cl)cc1</chem>	86	108-110	0,50	10,27	12,16	27,78	<chem>C13H14ClN3OS3</chem>	10,11	12,05	27,51
IV ₂₆	<i>i</i> - <chem>C3H7</chem>	<chem>CH2CONH2</chem>	80	118-120	0,53	—	16,87	38,55	<chem>C7H11N3OS3</chem>	—	16,63	38,37
IV ₂₇	-, -	<chem>CH2CONHc1ccccc1</chem>	90	90-92	0,57	—	12,92	29,54	<chem>C13H15N3OS3</chem>	—	12,85	29,27
IV ₂₈	-, -	<chem>CH2CONHc1ccc(Cl)cc1</chem>	80	102-104	0,51	10,27	12,16	27,78	<chem>C13H14ClN3OS3</chem>	10,05	12,06	27,63
IV ₂₉	-, -	<chem>CH(CH3)CONHc1cc(Cl)ccc1Cl</chem>	69	104-106	0,50	18,02	10,66	24,36	<chem>C13H13Cl2N3OS3</chem>	17,88	10,49	24,09
IV ₃₀	-, -	<chem>(CH2)2Oc1ccccc1</chem>	67,5	58-60	0,49	—	8,97	30,77	<chem>C13H16N2OS3</chem>	—	8,78	30,57
IV ₃₁	-, -	<chem>(CH2)2Oc1ccc(C)cc1</chem>	83	48-50	0,51	—	8,59	29,45	<chem>C14H18N2OS3</chem>	—	8,40	29,37
IV ₃₂	<i>n</i> - <chem>C3H7</chem>	<chem>CH2CONH2</chem>	82	106—108	0,60	—	16,87	38,55	<chem>C7H11N3OS3</chem>	—	16,71	38,31

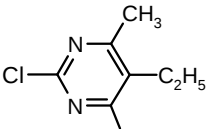
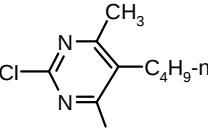
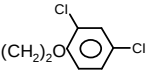
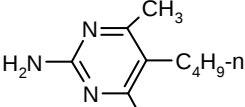
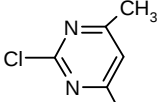
Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV ₃₃	-, -	CH ₂ CONH 	90	88-90	0,55	—	12,92	29,54	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ OS ₃	—	12,76	29,37
IV ₃₄	-, -	CH ₂ CONH 	80	106-108	0,51	10,27	12,16	27,78	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ OS ₃	10,15	12,11	27,59
IV ₃₅	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CONH ₂	75	112-114	0,4,9	—	15,97	36,50	C ₈ H ₁₃ N ₃ OS ₃	—	15,78	36,25
IV ₃₆	-, -	CH ₂ CONH 	92	74-76	0,51	—	12,39	28,32	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS ₃	—	12,18	28,13
IV ₃₇	-, -	CH ₂ CONH 	68	122-124	0,53	9,50	11,24	25,70	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ OS ₃	9,37	11,10	25,55
IV ₃₈	CH ₃ COCHCOOC ₂ H ₅	CH ₂ CONH ₂	62	128-130	0,50	—	12,54	28,66	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ S ₃	—	12,41	28,51
IV ₃₉	CH ₂ CONH ₂		71	171-173	0,52	—	22,70	25,95	C ₁₃ H ₁₈ N ₆ OS ₃	—	22,56	25,71
IV ₄₀	- , -	CH ₃ CONHCHCl ₃	69	160-162	0,57	26,93	14,16	24,27	C ₈ H ₉ Cl ₃ N ₄ O ₂ S ₃	26,85	14,03	24,27
IV ₄₁	- , -	C(S)N(CH ₃) ₂	71	153-155	0,51	—	19,05	43,54	C ₇ H ₁₀ N ₄ OS ₄	—	19,01	43,33
IV ₄₂	CH ₂ CONH 	CH ₂ CONH ₂	62	162-164	0,48	—	16,47	28,23	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ S ₃	—	16,21	28,01

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV ₄₃		- ,, -	69	102-104	0,51	9,14	14,41	24,71	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S ₃	8,99	14,29	24,55
IV ₄₄			84	135-137	0,54	8,95	14,12	24,21	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₄ OS ₃	8,67	13,96	24,06
IV ₄₅	- ,, -	CH ₂ CONH ₂	92	147-149	0,53	—	12,84	29,36	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂ S ₃	—	12,68	29,08
IV ₄₆	- ,, -	CH ₃ CONHCHCCl ₃	84	167-169	0,48	23,23	9,16	20,94	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₃ N ₃ O ₂ S ₃	23,14	9,11	20,71
IV ₄₇			66	175-177	0,55	9,00	14,20	24,33	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₄ OS ₃	8,86	13,96	24,13
IV ₄₈	- ,, -	CH ₃ COCHCONH	78	128-130	0,56	—	9,59	21,92	C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂ S ₃	—	9,42	21,63
IV ₄₉	- ,, -	CH ₂ CONH ₂	94	158-159	0,54	—	12,32	28,15	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S ₃	—	12,13	27,97
IV ₅₀		CH ₃ CONHCHCCl ₃	77	185-186	0,50	22,54	8,89	20,32	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂ S ₃	22,37	8,70	20,10

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV ₅₁	- „ -		65	70-72	0,48	8,10	12,77	21,89	C ₁₈ H ₁₉ ClN ₄ O S ₃	8,01	12,55	21,62
IV ₅₂	- „ -		80	170-171	0,53	—	15,66	21,48	C ₂₀ H ₂₅ N ₅ OS ₃	—	15,51	21,48
IV ₅₃			62	150-152	0,55	14,14	13,94	19,12	C ₁₉ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ O S ₃	14,00	13,75	18,98
IV ₅₄	- „ -	CH ₂ CONH ₂	93	184-186	0,55	17,93	10,61	24,24	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O S ₃	17,79	10,48	24,13
IV ₅₅	- „ -	CH ₃ COCHCOCl ₃	92	100-102	0,56	16,25	6,41	21,97	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O S ₃	16,03	6,28	21,71
IV ₅₆	- „ -	CH ₃ CONHCHCCl ₃	79	164-166	0,55	33,65	7,96	18,20	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₅ N ₃ O S ₃	33,48	7,71	18,05
IV ₅₇	- „ -		79	133-135	0,51	22,88	12,03	20,62	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ N ₄ O S ₃	22,69	11,91	20,48

Данные спектров ЯМР ¹H соединений II, IV и V

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, (м.д.), J (Гц), (DMSO-d ₆)
II ₅	2,43 с [12H, (CH ₃) ₄]; 17,35 ш.с. [2H, (OH) ₂]
II ₆	3,53 с [N(CH ₃) ₂]
II ₇	3,68 т [4H, J=6,7, (SCH ₂) ₂]; 4,30 и 4,32 т [4H, J=6,7, (OCH ₂) ₂]; 6,83-7,30 м [10H, (C ₆ H ₅) ₂]
III ₂	1,43 т (3H, J=6,8, CH ₃); 3,07 к (2H, J=6,8, SCH ₂); 14,22 уш.с. (1H, NH)
III ₅	0,95 т (3H, J=6,9, CH ₃); 1,46 м (2H, CH ₂ CH ₃); 1,72 м (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3,07 т (2H, J=6,8, SCH ₂); 14,26 уш.с. (1H, NH)
III ₁₀	3,53 т (2H, J=6,8, SCH ₂); 4,28 т (2H, J=6,8, OCH ₂); 6,83-7,29 м (5H, C ₆ H ₅); 14,33 ш.с. (1H, NH)
IV ₂₁	1,45 т (3H, J=6,9, CH ₂ CH ₃); 2,08 с (3H, COCH ₃); 3,17 и 3,33 м (2H, SCH ₂); 7,70 д (1H, J=7,1, SCH); 9,05 д (1H, 7,1, NH)
IV ₂₂	2,45 т (3H, J=6,9, CH ₃); 3,28 к (2H, J=6,9, SCH ₂); 3,93 с (2H, SCH ₂ CO); 7,03 и 7,48 уш.с. (2H, NH ₂)
IV ₂₆	1,46 д [6H, J=6,7, (CH ₃) ₂]; 3,90 м (1H, SCH); 3,95 с (2H, SCH ₂); 7,03 и 7,48 уш.с. (2H, NH ₂)
IV ₄₆	2,05 с (3H, CH ₃); 3,55 и 3,75 (2H, SCH ₂); 4,28 м (2H, OCH ₂); 6,82-7,30 м (5H, C ₆ H ₅); 7,70 д (1H, J=7,3, SCH); 9,18 д (1H, J=7,2, NH)
IV ₅₁	1,25 т (3H, J=6,8, CH ₂ CH ₃); 2,27 с (3H, CH ₃ -толил); 2,53 с (3H, CH ₃ -гетероцикл.); 2,75 к (2H, J=6,8, CH ₂ CH ₃); 3,73 т (2H, J=7,0, SCH ₂); 4,30 т (2H, J=7,0, OCH ₂); 6,78 и 7,02 м (4H, спиновая система AA'BB', C ₆ H ₄)

5-Метилмеркапто-[1,3,4]-тиадиазол-2-тион (III₁). К охлажденному раствору, состоящему из 5 мл смеси вода-ацетон(1:1), 1,0 г (0,015 моля) 84% КОН и 2,25 г (0,015 моля) [1,3,4]-тиадиазол-2,5-дитиона, медленно добавляют 1,5 мл (0,015 моля) диметилсульфата. Оставляют на ночь, нагревают 5 ч при 50°C, отгоняют ацетон, остаток обрабатывают водой. Фильтруют, сушат. Получают 1,89 г (77%) соединения III₁ (табл.2).

Соединения III₍₂₋₁₃₎ получены аналогично III₁ (табл. 1).

2-Метилмеркапто-5-цианметилмеркапто-[1,3,4]-тиадиазол (IV₁). Растворяют 0,44 г (0,0022 моля) калиевой соли II₁ в 5 мл воды. Смесь охлаждают, добавляют 0,17 г (0,0022 моля) хлорацетонитрила, оставляют на ночь, нагревают 5 ч при 50°C. Фильтруют, промывают водой, сушат. Получают 0,38 г (84%) соединения IV₁ (табл.3).

Соединения IV₍₂₋₅₇₎ (табл. 3) получены аналогично IV₁.

**ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ՊԵՍՏԻՑԻԴԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՄԲ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
[1,3,4]-ԹԻԱԴԻԱԶՈԼ-2,5-ԴԻԹԻՈՆԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ**

**Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Թ. Լ. ԶԻՎԱՆՇԻՐՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ**

Պոտենցիալ պեստիցիդային ակտիվություն ունեցող միացությունների որոնման նպատակով սինթեզվել են [1,3,4]-թիադիազոլ-2,5-դիթիոնի մոնո-, դի- և բիս-ալկիլմերկապտոածանցյալները և նրանց որոշ աղերը: Այդ միացությունների շարքում հայտնաբերվել են աճակարգավորիչ և ֆունգիցիդային ակտիվություն ցուցաբերող նյութեր:

**THE SYNTHESIS OF THE COMPOUNDS WITH POTENTIAL PESTICIDE ACTIVITY ON
THE BASE OF [1,3,4]-THIADIAZOL-2,5-DITHION**

**V. V. DOVLATYAN, T. L. JIVANSHIRYAN, F. V. AVETISYAN,
E. N. HAMBARDZUMYAN, A. S. VORSKANYAN and A. P. YENGOYAN**

Mono-, di- and bis-alkylmercaptoderivatives of [1,3,4]-thiadiazol-2,5-dithion and their some sodium or potassium salts have been synthesized as compounds having potential pesticides activity. Among these compounds some substances with high fungicidal and growth-regulator activity are revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Довлатян В.В., Дживанширян Т.Л., Аветисян Ф.В., Енгоян А.П.* //Хим.ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 66.
- [2] *Кульберг М.М.* Синтезы органических реактивов для неорганического анализа. М.-Л., Госхимиздат, 1947, с. 87.
- [3] *Эльдерфильд Р.* Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, с. 451.
- [4] *Довлатян В.В., Папоян Т.З., Аветисян Ф.В., Енгоян А.П.* // ДНАН Армении, 2006, т. 106, №1, с. 61.
- [5] *Мельников Н.Н.* Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 603.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 615.277.3 : 547.781.5

**СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ
4-НИТРО-5-ТИОИМИДАЗОЛА**

**М. А. ИРАДЯН, Н. С. ИРАДЯН, Р. В. ПАРОНИКЯН,
Г. М. СТЕПАНЯН и Б. Т. ГАРИБДЖАНЫН**

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

Поступило 26 XII 2007

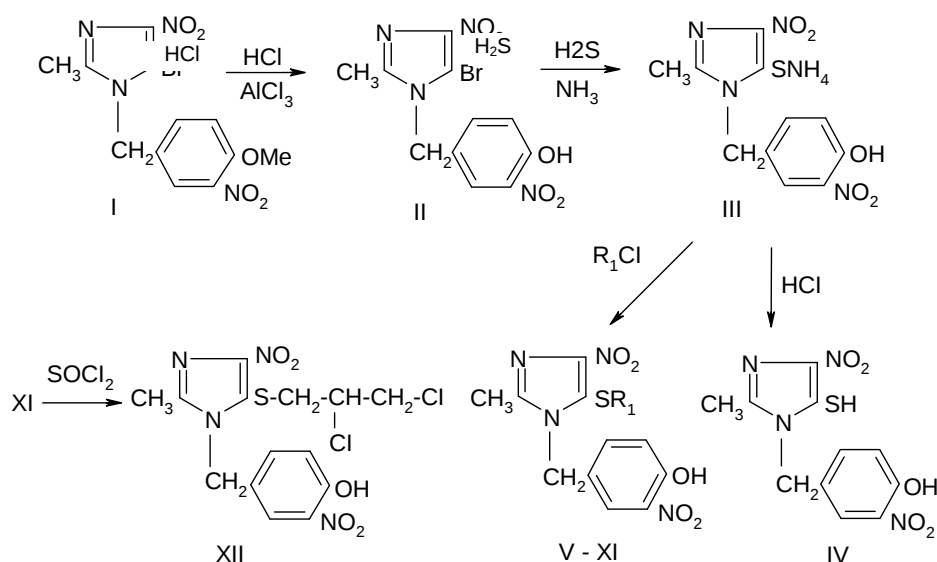
Синтезированы S-замещенные производные 1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитро-5-тиоимидазола. Исследованы антибактериальные и противоопухолевые свойства полученных соединений.

Табл. 1, библи. ссылок 8.

Ранее были синтезированы S-замещенные производные 4-нитро-5-тиоимидазола и изучены их противоопухолевые, мутагенные и радиозащитные свойства [1-3]. Было выявлено, что 1-бензил-2-метил-4-нитро-5-(2',3'-дихлорпропил-1')тиоимидазол в терапевтических дозах (150-250 мг/кг) вызывает существенное угнетение роста (50-60%) сарком 45, 37, 180, карциносаркомы Уокера и лимфосаркомы Плисса [2]. Близкое по структуре соединение – 1-(4'-метокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитро-5-(2'-гидрокси-3'-хлорпропил-1')тиоимидазол – обладает защитными свойствами к мутациям, индуцированным УФ-лучами [4].

В представленной работе описан синтез S-производных 4-нитро-5-тиоимидазола, содержащих в положении один гетероцикла 4-гидрокси-3-нитробензильный заместитель. Исследованы антибактериальные и противоопухолевые свойства полученных соединений.

Попытка синтеза 1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитроимидазола алкилированием 2-метил-4(5)-нитроимидазола 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом в присутствии алкоголята натрия оказалась безуспешной. Известно, что в присутствии хлористого водорода и треххлористого алюминия 2-алкокси-3-нитробензолы подвергаются дезалкилированию [5]. Эта реакция нами использована в синтезе 5-бром-1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитроимидазола (II).



V, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CN}$; VI, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; VII, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{COOH}$; VIII, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CONH}_2$; IX, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$; X, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$; XI, $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$.

Аммонийная соль III получена взаимодействием II с сероводородом в этанольном аммиаке. Под действием кислоты III переведен в 4-нитро-5-тиоимидазол (IV) с количественным выходом. Взаимодействием III с функционально замещенными галогенопроизводными синтезированы S-производные V-XI. Соединение XI под действием SOCl_2 переведено в соединение XII.

Антибактериальная активность V-XII изучена методом диффузии в агар при микробной нагрузке $2 \leq 10^6$ микробных тел на 1 мл среды [7]. В опытах использовались грамположительные стафилококки (209P, 2593, 93) и грамотрицательные палочки (Sh. Flexneri 6858, E. Coli 0-55). Учет результатов производился по величине диаметра зон отсутствия роста микробов на месте нанесения вещества. Эксперименты показали, что соединения в разведении 1:10 и 1:20 проявляют умеренную антибактериальную активность на грамположительных микробах, подавляя их рост в зоне с диаметром 10-17 мм (для фуразолидона, использованного в качестве контроля, зона поражения составляет 22-24 мм). В отношении грамотрицательных палочек соединения V-XII оказались неактивными.

Противоопухолевая активность VII, VIII, XI, XII изучена на крысах с саркомой 45 по методу [8]. Соединения вводились животным в виде 0,5% суспензии вещества в карбоксиметилцеллюлозе. Химиотерапевтические опыты показали, что VII, VIII, XI, XII в дозах 40-50 мг/кг тормозят рост саркомы 45 на 35-45% ($P \leq 0,05$).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе "Varian Mercury 300VX" в DMSO-d_6 (внутренний эталон – TMS). Масс-спектр снят на приборе "MX-1321 A" с прямым вводом вещества в

ионный источник. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе растворителей ацетон-нонан, 1:1, для IV – ацетон-нонан, 3:2. Проявление – УФ-светом. Температура плавления определена на микронагревательном столике “Boetius”.

5-Бром-1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитроимидазол (II). Смесь 3,7 г (0,01 моля) I, полученного по [6], 2,6 г треххлористого алюминия в 100 мл абсолютного хлороформа насыщают сухим хлористым водородом и перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Смесь промывают ледяной водой, хлороформный слой отделяют и сушат над сернистым натрием. Растворитель удаляют, выпавший осадок отфильтровывают и кипятят в этаноле. Выход 2,5 г (70%), т.пл. 186-187°C, R_f 0,40. Найдено, %: C 37,13; H 2,75; N 15,88; Br 22,11. C₁₁H₉BrN₄O₅. Вычислено, %: C 36,99; H 2,54; N 15,69; Br 22,38.

Аммонийная соль 1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитро-5-тиоимидазола (III). В смесь 3,6 г (0,01 моля) II, 50 мл этанольного раствора аммиака и 8-10 мл диметилформамида пропускают ток сероводорода в течение 12-15 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре эфиром (табл.).

1-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитро-5-тиоимидазол (IV). При нагревании растворяют 1,6 г (0,005 моля) III в 35 мл воды и подкисляют раствор соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл.). ЯМР ¹H спектр IV, δ, м.д.: 2,51 с (3H, CH₃), 5,46 с (2H, CH₂), 7,08 д (1H, J= 8,6, 5'-H_{Ar}), 7,59 дд (1H, J₁= 8,6, J₂= 2,3, 6'-H_{Ar}), 8,06 д (1H, J= 2,3, 2'-H_{Ar}), 10,64 с (1H, OH), 3,0 (сигнал от SH группы сильно уширен из-за обменных процессов с молекулой воды в ДМСО-d₆).

S-Замещенные 1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитро-5-тиоимидазолы V-XI. Смесь 1,6 г (0,005 моля) III, 0,005 моля галогенопроизводного и 30 мл этанола кипятят 3-4 ч. Большую часть этанола отгоняют и добавляют воду. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл.).

ЯМР ¹H спектры, δ, м.д. VII: 2,39 с (3H, CH₃), 3,68 с (2H, SCH₂), 5,48 с (2H, NCH₂), 7,11 д (1H, J= 8,7, 5'-H_{Ar}), 7,22 дд (1H, J₁= 8,7, J₂=2,3, 6'-H_{Ar}), 7,82 д (1H, J=2,3, 2'-H_{Ar}), OH – широкий сигнал. VIII: 2,37 с (3H, CH₃), 3,58 с (2H, SCH₂), 5,46 с (2H, NCH₂), 6,80 ш (1H) и 7,41 ш (1H, NH₂), 7,11 д (1H, J=8,6, 5'-H_{Ar}), 7,26 дд (1H, J₁=8,6, J₂=2,3, 6'-H_{Ar}), 7,82 д (1H, J=2,4, 2'-H_{Ar}), 10,71 ш (1H, OH). XI: 2,38 с (3H, CH₃), 2,99 дд (1H, J₁=13,4, J₂=7,7) и 3,17 дд (1H, J₁=13,4, J₂= 3,9, SCH₂), 3,51 д (2H, J=5,7, CH₂Cl), 3,76 м (1H, OCH), 5,29 д (1H, J= 5,8, OH), 5,41 д (1H, J=16,3) и 5,44 д (1H, J=16,3, NCH₂), 7,11 д (1H, J= 8,6, 5'-H_{Ar}), 7,22 дд (1H, J₁= 8,6, J₂=2,3, 6'-H_{Ar}), 7,84 д (1H, J=2,3, 2'-H_{Ar}), 10,67 с (1H, OH).

Масс-спектр, XI, м/е, %: 402 (25) M⁺, 322(5), 311(4), 307(9), 296(8), 294(10), 278(11), 254(8), 252(8), 237(7), 203(6), 186(7), 185(5), 160(8), 153(10), 152(100), 145(8), 144(24), 143(12), 136(12), 128(10), 107(29), 78(13).

1-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)-2-метил-4-нитро-5-(2',3'-дихлорпропил-1')тиоимидазол (XII). Смесь 2 г (0,005 моля) XI и 20 мл свежеперегнанного хлористого тионила кипятят 3-4 ч. Избыток хлористого тионила отгоняют в вакууме водоструйного насоса и добавляют эфир. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл.).

Выходы, т. пл., значения R_f и данные элементного анализа соединений III-XII

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
III	67	176-178	—	21,72	9,92	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ O ₅ S	21,40	9,80
IV	86	135-136	0,42	18,27	10,16	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₅ S	18,06	10,33
V	77	147-148	0,50	19,82	9,35	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ O ₅ S	20,05	9,18
VI	71	158-159	0,52	19,31	8,53	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₅ S	19,27	8,82
VII	64	198-200	0,37	15,31	8,60	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₇ S	15,21	8,71
VIII	72	179-180	0,44	18,95	8,57	C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O ₆ S	19,07	8,73
IX	68	110-111	0,44	14,21	8,31	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇ S	14,14	8,10
X	60	145-147	0,47	14,26	8,17	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₇ S	14,58	8,34
XI	62	130-132	0,40	14,16	8,20	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₄ O ₆ S	13,91	7,96
XII	63	165-167	0,44	13,18	7,57	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₅ S	13,30	7,61

**4-ՆԻՏՐՈ-5-ԹԻՈՒՄԻՂԱԶՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ս. Ա. ԻՐԱՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱՅԱՆ, Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ,
Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Բ. Տ. ՂԱՐԻԲՋԱՆՅԱՆ**

Մինթեզված են 1-(4'-հիդրօքսի-3'-նիտրոբենզիլ)-2-մեթիլ-4-նիտրո-5-թիոմիդազոլի S-տեղակալված ածանցյալները: Ուսումնասիրված են նրանց հակաբակտերիալ և հակա-ուռուցքային հատկությունները: Հայտնաբերված է, որ հետազոտված միացությունները իրենց հակաբակտերիալ ակտիվությամբ զիջում են ֆուրազոլիդոնին, իսկ սարկոմա 45-ի վրա ճնշում են ուռուցքի աճը 35-45%-ով:

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE 4-NITRO-5-THIOIMIDAZOLE DERIVATIVES

M. A. IRADYAN, N. S. IRADYAN, R. V. PARONIKYAN,
G. M. STEPANYAN and B. T. GARIBDJANYAN

S-Substituted derivatives of 1-(4'-hydroxy-3'-nitrobenzyl)-2-methyl-4-nitro-5-thioimidazole have been synthesized. The antibacterial and anti-tumor properties of obtained substances have been studied. It has been show that investigated compounds concede to furazolidone by their antibacterial activity and on the 35-45% suppress the tumour growth on the sarcoma 45.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ирадян М.А., Айвазян А.Х., Мирзоян В.С., Пароникян Г.М., Саркисян Т.П., Степанян Г.М., Арсенян Ф.Г., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 1987, т.21, №6, с.667.
- [2] *Ирадян М.А., Айвазян А.Х., Мирзоян В.С., Степанян Г.М., Арсенян Ф.Г., Гарибджанян Б.Т., Пароникян Г.М., Саркисян Т.П.* // Хим.- фарм. ж., 1988, т. 22, №4, с. 411.
- [3] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Степанян Г.М., Арсенян Ф.Г., Пароникян Г.М., Дарбинян Г.А., Казарян Э.В., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 2003, т.37, №2, с.17.
- [4] *Ирадян М.А., Айвазян А.Х., Пароникян Г.М., Саркисян Т.П.* // А.с. СССР 1240026 (1986).
- [5] *Ирадян М.А., Ароян Р.А.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №6, с.396.
- [6] *Ирадян М.А., Степанян Г.М., Айвазян А.Х., Мирзоян В.С., Аветян Ш.А., Исаакян З.С., Манучарян Д.Ш., Даян М.Х., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 1981, т.15, №2, с. 40.
- [7] *Герольд М.* Антибиотики. М., Медицина, 1966, с.95.
- [8] *Чернов В.А.* Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медгиз, 1971, с.357.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК547.582.4+547.586.2

СИНТЕЗ АМИДОВ N-(ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)-4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Н. З. АКОПЯН

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

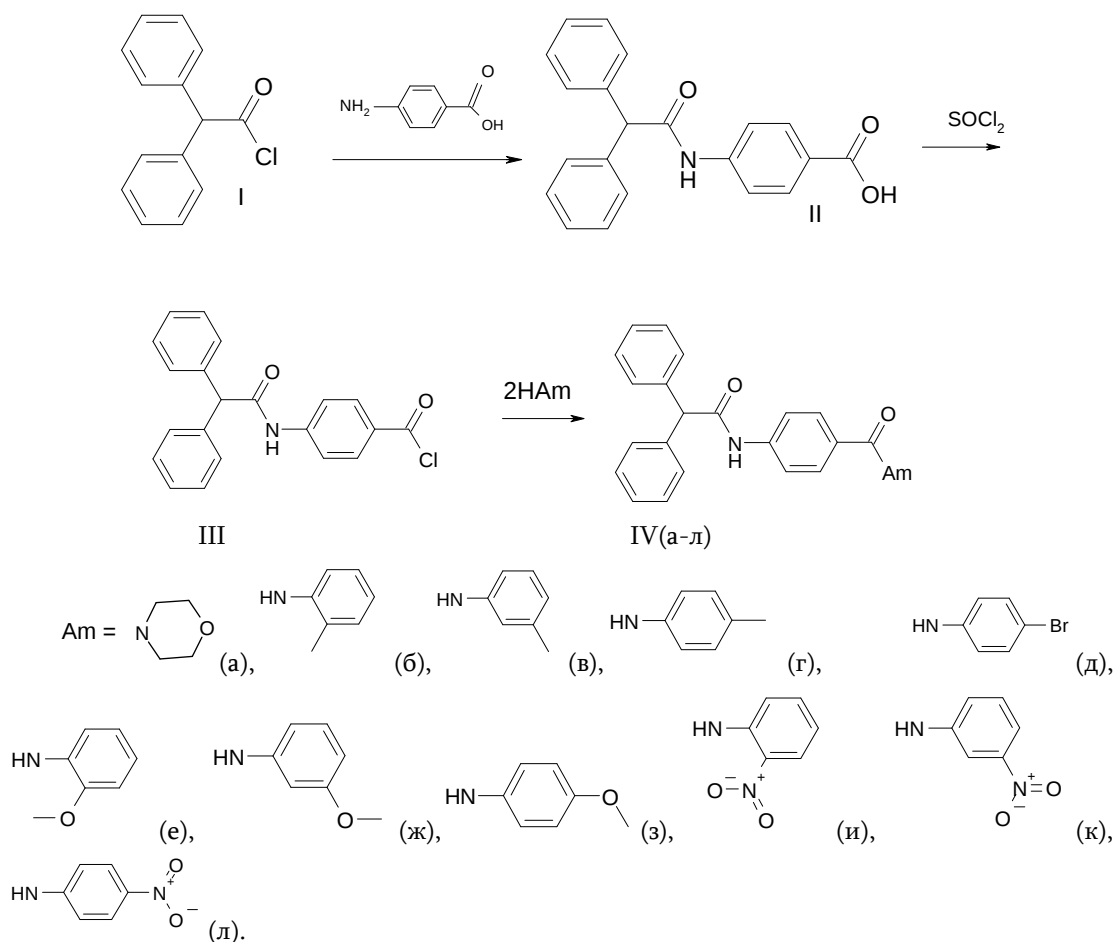
Поступило 30 X 2007

Осуществлен синтез амидов N-(дифенилацетил)-4-аминобензойной кислоты ацилированием аминов хлорангидридом N-(дифенилацетил)-4-аминобензойной кислоты в среде сухого диоксана.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Работа является продолжением наших исследований по изучению взаимосвязи биологической активности моноамидов и диамидов различных замещенных уксусных кислот и их химического строения [1,2]. Учитывая, что амиды обладают широким спектром биологической активности (антивирусной, нейролептической, антипсихотической, радиопротекторной и др.) [2-5], нами получен новый ряд амидов N-(дифенилацетил)-4-аминобензойной кислоты.

С этой целью конденсацией хлорангидрида дифенилуксусной кислоты I с *л*-аминобензойной кислотой получена N-(дифенилацетил)-4-аминобензойная кислота (II), которая переведена в хлорангидрид III. Ацилированием различных аминов соединением III получены соответствующие амиды IV а-л по схеме:



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектров. Данные вместе с результатами элементного анализа приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – 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-254", система растворителей – этилацетат-хлороформ (1:1).

N-(Дифенилацетил)-4-аминобензойную кислоту(II) получают из 3,0 г (0,013 моля) хлорангидрида дифенилуксусной кислоты (I) и 3,6 г (0,026 моля) *p*-аминобензойной кислоты в 15 мл сухого диоксана при комнатной температуре по [6]. Выход 4,2 г (97%), т. пл. 254-257°C,

Таблица 1

Выходы, т. пл., величины R_f и данные элементного анализа соединений IVа-л

Соединение	Ам	Выход, %	R_f	Т.пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
IVа	морфолино	68	0,82	208-209	74,88	6,13	6,81	$C_{25}H_{24}N_2O_3$	74,98	6,04	6,99
IVб	<i>о</i> -толуидино	47	0,85	254-256	79,91	5,67	6,71	$C_{28}H_{24}N_2O_2$	79,97	5,75	6,66
IV в	<i>м</i> -толуидино	48	0,89	242-245	79,86	5,81	6,75	$C_{28}H_{24}N_2O_2$	79,97	5,75	6,66
IV г	<i>п</i> -толуидино	70	0,86	294-296	79,81	5,81	6,69	$C_{28}H_{24}N_2O_2$	79,97	5,75	6,66
IV д	<i>п</i> -броманилино	55	0,78	304-306	66,78	4,28	5,63	$C_{27}H_{21}BrN_2O_2$	66,81	4,36	5,77
IV е	<i>о</i> -анизидино	49	0,87	227-228	76,87	5,48	6,49	$C_{28}H_{24}N_2O_3$	76,97	5,54	6,42
IV ж	<i>м</i> -анизидино	56	0,76	244-245	76,91	5,59	6,44	$C_{28}H_{24}N_2O_3$	76,97	5,54	6,42
IV з	<i>п</i> -анизидино	69	0,88	297-299	76,85	5,61	6,51	$C_{28}H_{24}N_2O_3$	76,97	5,54	6,42
IV и	<i>о</i> -нитроанилино	58	0,83	225-227	71,69	4,61	9,18	$C_{27}H_{21}N_3O_4$	71,76	4,69	9,31
IV к	<i>м</i> -нитроанилино	63	0,88	257-259	71,77	4,71	9,24	$C_{27}H_{21}N_3O_4$	71,76	4,69	9,31
IV л	<i>п</i> -нитроанилино	55	0,85	255-256	71,71	4,63	9,32	$C_{27}H_{21}N_3O_4$	71,76	4,69	9,31

Таблица 2

Параметры спектров ЯМР ^1H соединений IVа-л

Соединение	Химические сдвиги, δ , м.д., J, Гц			
	CH, с	NH, с	NH- (C ₆ H ₄), с	Прочие сигналы
IV а	5,15		10,34	3,52 (4H, м) и 3,60 (4H, м, C ₄ H ₈ NO), 7,20(2H, м, 4-H _{ph}), 7,28(4H, м, 3-,5-H _{ph}), 7,36 (4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,30(2H, м) и 7,71(2H, м, C ₆ H ₄)
IV б	5,18	9,45	10,40	2,28 (3H, с, CH ₃), 7,06-7,22 (3H, м) и 7,38 (1, H, м, 3-,4-,5-,6-H _{Ar}), 7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,30 (4H, м, 3-,5-H _{ph}), 7,38 (4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,75(2H, м) и 7,93(2H, м, C ₆ H ₄)
IV в	5,18	9,77	10,42	2,36(3H, с, CH ₃), 6,82(1H, д, J 7.8, 4-H _{Ar}), 7,13(1H, т, J 7.8, 5 -H _{Ar}), 7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,29(4H, м, 3-,5- H _{ph}), 7,38(4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,53(1H, дд, J17.8, J21.5, 6- H _{Ar}), 7,62(1H, т, J1,5, 2 -H _{Ar}), 7,74(2H, м) и 7,92(2H, м, C ₆ H ₄)
IV д	5,18	10,00	10,44	7,21(2H, м, 4- H _{Ar}), 7,29(4H, м, 3-,5- H _{Ar}), 7,38(4H, м, 2-,6-H _{Ar}), 7,38(2H, м) и 7,77(2H, м, C ₆ H ₄ -Br), 7,76(2H, м) и 7,92(2H, м, C ₆ H ₄)
IV е	5,18	8,77	10,45	3,93(3H, с, OCH ₃), 6,90-7,07(3H, м, 3-,4-,5-, -H _{Ar}), 7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,30(4H, м, 3,5-H _{ph}), 7,38(4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,79(2H, м) и 7,85(2H, м, p-C ₆ H ₄), 8,20(1H, дд, J18.0, J21.7, 6- H _{Ar})
IV ж	5,19	9,84	10,42	3,80(3H, с, OCH ₃), 6,56(1H, дд, J18.1, J22.5, 4- H _{Ar}), 7,14(1H, т, J 8.1, 5- H _{Ar}), 7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,30(4H, м, 3-,5-H _{ph}), 7,33 (1H, м, 6-H _{Ar}), 7,38(4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,50(1H, дд, J12.5, J21.9, 2- H _{Ar}), 7,75(2H, м) и 7,93(2H, м, p-C ₆ H ₄)
IV з	5,18	9,75	10,41	3,78(3H, с, OCH ₃), 6,81(2H, м) и 7,66(2H, м, p- OCH ₃ -C ₆ H ₄), 7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,29(4H, м, 3-,5- H _{ph}), 7,38(4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,74(2H, м) и 7,91(2H, м, C ₆ H ₄)
IV и	5,19	10,51	10,86	7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,30(4H, м, 3-,5-H _{ph}), 7,30(1H, м) и 7,70(1H, тд, J18.4, J21.6, 4-,5- H _{Ar}), 7,38(4H, м, 2 -,6- H _{ph}), 7,84(2H, м) и 7,91(2H, м, p-C ₆ H ₄), 8,12(1H, дд, J18.4, J21.6, 6- H _{Ar}), 8,49(1H, дд, J18.4, J20.9, 3- H _{Ar})
IV к	5,19	10,37	10,48	7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,30(4H, м, 3-,5-H _{ph}), 7,38(4H, м, 2-,6-H _{ph}), 7,52(1H, т, J8.2, 5 -H _{Ar}), 7,79(2H, м) и 7,97(2H, м, p- C ₆ H ₄), 7,87(1H, дд, J18.2, J22.4, 6- H _{Ar}), 8,29(1H, дд, J18.2, J22.2, 4- H _{Ar}), 8,77(1H, дд, J12.4, J22.2, 2- H _{Ar})
IV л	5,19	10,46	10,49	7,21(2H, м, 4-H _{ph}), 7,30(4H, м, 3-,5-H _{ph}), 7,38(4H, м, 2-,6-H _{ph}), 7,79(2H, м) и 7,96(2H, м, C ₆ H ₄) 8,08(2H, м) и 8,17(2H, м, NO ₂ -C ₆ H ₄)

R_f 0,69. Найдено, %: N 4,19. C₂₁H₁₇NO₃. Вычислено, %: N 4,23. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3320(NH); 1680 (амид-I); 1530(амид-II).

Хлорангидрид N-(дифенилацетил)-4-аминобензойной кислоты(III) получают из соединения II по методике [6]. Выход 98%, т. пл 163-166°C, R_f 0,52. Найдено, %: N 4,03. C₂₁H₁₆ClNO₂. Вычислено, %: N 4,00.

Амиды N-(дифенилацетил)-4-аминобензойной кислоты (IVa-л). К раствору (0,002 моля) амина в 10 мл сухого диоксана при комнатной температуре при перемешивании небольшими порциями добавляют 0,35 г (0,001 моля) хлорангидрида соединения II [6]. Наблюдаются разогревание смеси и выпадение осадка. Содержимое оставляют на ночь при комнатной температуре. Прибавляют воду, отфильтровывают осадок, многократно промывают водой. Полученные продукты дважды перекристаллизовывают из этанола или смеси этанол-диметилформамид (3:1). (табл.1).

В ИК спектрах соединений IV а-л имеются две полосы поглощения в областях 3310 и 3250 (групп СО-NH), три полосы поглощения в областях 1680-1670; 1645-1640 (амид-I), 1530-1510 (амид-II) см⁻¹. ЯМР ¹H спектры соединений IV а-л приведены в табл. 2.

N-(ԴԻՖԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼ)-4-ԱՄԻՆՈՐԵՆՉՈՍԿԱՆ ԹԹՎԻ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ն. Ջ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Իրականացվել է N-(դիֆենիլացետիլ)-4-ամինոբենզոական թթվի ամինների սինթեզը: Նոր ամինների շարքը ստացվել է չոր դիօքսանի միջավայրում տարբեր ամինները ազդեցությունը վերը նշված թթվի քլորանհիդրիդով:

SYNTHESIS OF AMIDES OF N-(DIPHENYLACETYL)-4-AMINOBENZOIC ACID

N. Z. HAKOBYAN

A series of novel N-(diphenylacetyl)-4-aminobenzamides has been synthesized. The amides of N-(diphenylacetyl)-4-aminobenzoic acid were synthesized by interaction of N-(diphenylacetyl)-4-aminobenzoyl chloride with a number of amines in dry dioxane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Акопян Н.З., Агабабян А.Г., Амазаспян Г.С., Пароникян Р.Г., Паносян Г.А., Геворгян Г.А. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 57.
- [2] Pogosyan A.S., Grigoryan D.S., Hakobyan N.Z., Aghababayan A.G., Gevorgyan G.A. // International alumni seminar on "Biotechnology and health", Yerevan (Armenia), october 18-21, 2005, p. 27.
- [3] DE 3334594 (1985), Langbein Adolf, Mierau Joachim, Sobotta Rainer, Bauer Rudolf, Merz Herbert.
- [4] EP 1340750 (2003), Kontani Toru, Miyata Junji, Hamaguchi Wataru, Miyazaky Yoji, Suzuki Hiroshi, Nakai Eiichi, Kageyama Shunji.
- [5] SU 1241986 A3 (1983), Швеция, Геста Ленарт Флорвалл, Ян Ола Густав Лундстрем, Стен Ингвар Рэмсби, Свен Ове Эгрен.
- [6] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1969.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №2, 2008 Химический журнал Армении

УДК.547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ
АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗОНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и А. П. ЕНГОЯН

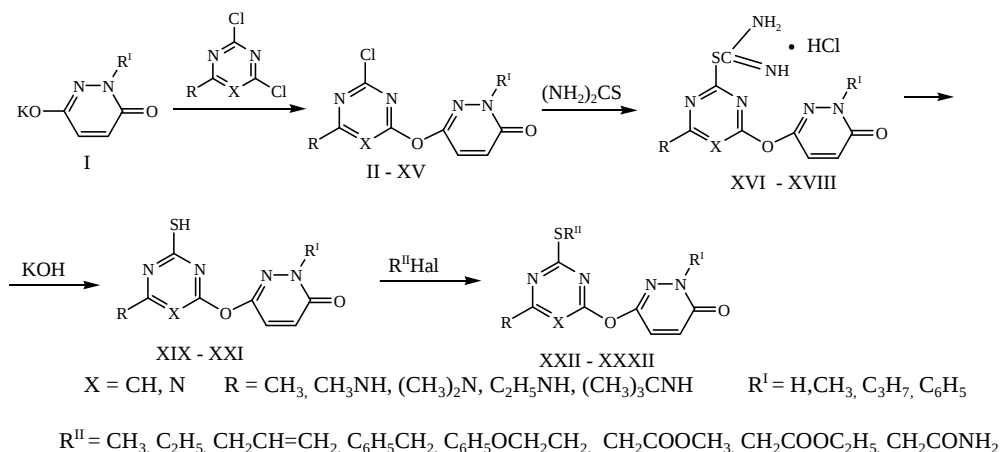
Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 28 II 2007

Взаимодействием калиевых солей оксипиридазона или N-алкил(фенил)оксипиридазона с 4,6-дихлоразинами синтезированы 4-хлоразинилоксипиридазоны, которые через соли тиурония были переведены в соответствующие 4-тиоазинил, 4-алкилтиоазинилоксипиридазоны, а взаимодействием соответствующих хлоридов триметилазиниламмония и калиевых солей оксипиридазона получен большой ряд 2-метокси(метилтио)-азинилоксипиридазонов и их N-алкилпроизводных.

Табл. 5, библиограф. ссылок 11.

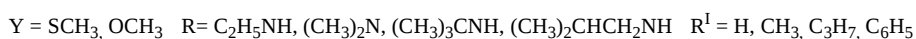
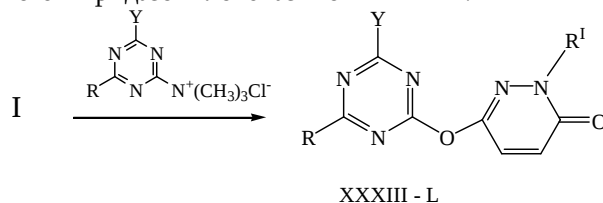
С целью получения новых биологически активных веществ в ряду азинилоксипиридазонов нами синтезированы хлорзамещенные азинилоксипиридазоны. Они использованы для получения солей тиурония и соответствующих меркаптопроизводных [1-4]. Взаимодействием калиевой соли 3,6-оксипиридазона или N-алкил(фенил)-оксипиридазона (I) с 4,6-дихлоразинами(пиримидин, *симм*-триазин) получены 4-хлоразинилоксипиридазоны. Известно, что малеингидразид по отношению к щелочам проявляет себя как одноосновная кислота. Нами установлено, что при его взаимодействии с 4,6-дихлоразинами в мольном соотношении 1:1 образуются 2-алкил- или 2-алкил(диалкил)амино-4-хлор-6-пиридазонилоксиязины II-XV, которые через соли тиурония XVI-XVIII были переведены в соответствующие меркаптоазины XIX-XXI. Алкилированием последних алкилгалогенидами, бензилхлоридом, феноксиэтилбромидом и производными галогенкарбоновых кислот были получены 2-S-алкил(бензил, феноксиэтил)азинилоксипиридазоны и соответствующие производные тиаолканкарбоновых кислот азинилоксипиридазонов XXII-XXXII.



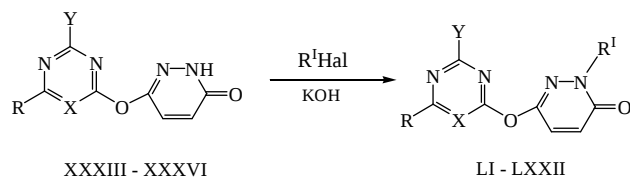
Строение полученных соединений было доказано встречным синтезом на примере соединения XXX. Взаимодействием хлорида 2-хлор-4-метилтио-6-диметиламино-*СИММ*-триазирил-2-триметиламмония с калиевой солью N-метилоксипиридазона получено соединение XLVII, которое оказалось идентичным соединению XXX. В дальнейшем спектральные параметры этого соединения были использованы при отнесении сигналов в спектрах ЯМР ¹H других соединений и определении положения замещения в молекулах.

Известно, что замена атома хлора в производных *СИММ*-триазина на алкокси- или алкилтиогруппу приводит к изменению избирательности действия препарата с сохранением гербицидных свойств [5-9]. Этот факт навел на мысль синтезировать новый ряд соединений, в молекулах которых алкокси(алкилтио)группы сочетались бы с оксипиридазоновой группой.

С этой целью взаимодействием соответствующих хлоридов триметилазиниламмония и калиевых солей оксипиридазона получен большой ряд 2-метокси(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-пиридазонилоксиязинов XXXIII-L.



Помимо самостоятельного интереса, полученные вышеперечисленные соединения могут быть успешно применены в качестве исходных продуктов для синтеза новых рядов биологически активных веществ. Исходя из этих соображений нами осуществлена широкая функционализация указанных азинилоксипиридазонов. Показано, что соединения XXXIII-XXXVI в среде ДМФА в присутствии едкого кали при взаимодействии с алкилгалогенидами, производными галогенкарбоновых кислот и бензил(п-хлорбензил)хлоридом образуют соответствующие N-замещенные пиридазинилоксиязины LI-LXXII, строение которых доказано встречным синтезом [10] и методом спектроскопии ЯМР ¹H.



X = CH, N R = CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂N, (CH₃)₃CNH, (CH₃)₂CHCH₂NH Y = Cl, SCH₃, OCH₃

R^I = C₂H₅, C₃H₇, i-C₃H₇, CH₂CH₂CH(CH₃)₂, CH₂CH=CH₂, CH₂COOCH₃, CH₂COOC₂H₅, CH₂CONH₂, C₆H₅CH₂, n-ClC₆H₅CH₂

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ¹H – на "Mercury-300" фирмы "Varian (300 МГц)" в растворе ДМСО-d₆ + CCl₄ (1:3), ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", проявитель – 2% AgNO₃ + 2% БФС + 4% лимонной кислоты.

4-Хлоразинилоксипиридазоны II – XV. Смесь 0,01 моля калиевой соли 3,6-оксипиридазона или 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазона-6 (I) и 0,01 моля 4,6-дихлоразина (пиридазин, *симм*-триазин) и 10 мл ДМФА перемешивают при 50-55°C 5-6 ч. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 1).

Хлористый-S-(азинилоксипиридазонил) тиуроний XVI-XVIII. К 0,89 г (0,01 моля) тиомочевины в 15 мл безводного ацетона прибавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты, затем добавляют 0,01 моля 4-хлоразинилоксипиридазона. Смесь при перемешивании кипятят 5 ч, остаток отфильтровывают, промывают ацетоном (табл. 2).

4-Меркаптоазинилоксипиридазоны XIX-XXI. Смесь 0,01 моля соединения XVI-XVIII и 0,02 моля едкого кали, растворенного в 20 мл воды, перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, затем осторожно подкисляют, промывают водой (табл. 2).

4-Алкилтиоазинилоксипиридазоны XXII-XXXII. Смесь 0,01 моля калиевой соли XIX-XXI в 10 мл ДМФ и 0,01 моля алкил(арил)галогенида или производных галогенкарбоновых кислот в 10 мл ДМФА при 50-60°C перемешивают 8 ч. Растворитель частично удаляют, остаток обрабатывают водой, фильтруют. (табл. 3).

2-Метокси(метилтио)-азинилоксипиридазоны XXXIII-L. К смеси 0,01 моля калиевой соли 3,6-оксипиридазона или 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазона-6 в 10 мл ацетона при 0°C порциями добавляют 0,01 моля хлорида триметилазиниламмония, затем продолжают перемешивание при комнатной температуре 5-6 ч. После удаления растворителя остаток обрабатывают водой, отфильтровывают (табл. 4).

N-алкилоксипиридазинилоксиазины LI-LXXII. К калиевой соли 0,001 моля азинилоксипиридазона в 5 мл диметилформаида добавляют 0,001 моля алкил(арил)галогенида и перемешивают при 50-60°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола (табл. 5). Часть этих соединений получена также встречным синтезом [10].

Таблица 1

Выходы и т. пл. соединений II – XV

Соединение	X	R	R ¹	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто- формула
II	N	CH ₃ NH	H	75	184-85	C ₈ H ₇ N ₆ O ₂ Cl
III	N	C ₂ H ₅ NH	H	56	180-82	C ₉ H ₉ N ₆ O ₂ Cl
IV	N	(CH ₃) ₂ N	H	70	216-18	C ₉ H ₉ N ₆ O ₂ Cl
V	N	(CH ₃) ₃ CNH	H	62	204-06	C ₁₁ H ₁₃ N ₆ O ₂ Cl
VI	N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	71	138-40	C ₁₀ H ₁₁ N ₆ O ₂ Cl
VII	N	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	71	168-70	C ₁₀ H ₁₁ N ₆ O ₂ Cl
VIII	N	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	88	142-43	C ₁₂ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl
IX	N	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	55	150-52	C ₁₅ H ₁₃ N ₆ O ₂ Cl
X	N	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	70	152-54	C ₁₅ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl
XI	N	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	72	136-38	C ₁₇ H ₁₉ N ₆ O ₂ Cl
XII	N	(CH ₃) ₂ N	C ₃ H ₇	55	104-06	C ₁₂ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl
XIII	CH	CH ₃	CH ₃	70	152-53	C ₁₀ H ₉ N ₄ O ₂ Cl
XIV	CH	CH ₃	C ₃ H ₇	60	85-87	C ₁₂ H ₁₃ N ₄ O ₂ Cl
XV	CH	CH ₃	C ₆ H ₅	50	190-91	C ₁₅ H ₁₁ N ₄ O ₂ Cl

Таблица 2

Выходы и т. пл. соединений XVI – XXXII

Соединение	X	R	R ¹	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто- формула
XVI	N	(CH ₃) ₂ N	SC(NH)NH ₂ ×HCl	71	200-02	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₅ SCl
XVII	N	(CH ₃) ₃ CNH	SC(NH)NH ₂ ×HCl	98	170-72	C ₁₃ H ₂₉ O ₂ N ₅ SCl
XVIII	CH	CH ₃	SC(NH)NH ₂ ×HCl	85	172-73	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ N ₃ SCl
XIX	N	(CH ₃) ₂ N	SC(NH)NH ₂ ×HCl	78	130-32	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ N ₃ S
XX	N	(CH ₃) ₃ CNH	SC(NH)NH ₂ ×HCl	90	180-85	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ N ₃ S
XXI	CH	CH ₃	SC(NH)NH ₂ ×HCl	85	225-27	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ NS
XXII	CH	CH ₃	C ₂ H ₅	53	100-02	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
XXIII	CH	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	60	75-77	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
XXIV	CH	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	52	100-02	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ S
XXV	CH	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	45	64-66	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄ S
XXVI	CH	CH ₃	CH ₂ COOCH ₃	42	215-17	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
XXVII	CH	CH ₃	CH ₂ CONH ₂	50	181-84	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₃ S
XXVIII	CH	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	70	90-92	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₃ S
XXIX	CH	CH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	57	100-05	C ₁₂ H ₁₃ N ₄ O ₂ SCl
XXX	N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	68	140-43	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₂ S
XXXI	N	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	50	142-43	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₂ S
XXXII	N	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ COOCH ₃	60	134-35	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ O ₄ S

Таблица 3

Выходы и т. пл. соединений XXXIII – L

Соединение	X	R	R ^I	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула
XXXIII	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	H	80	230-32	C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O ₃
XXXIV	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	H	75	204-06	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₃
XXXV	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	H	75	214-15	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₃
XXXVI	SCH ₃	C ₂ H ₅ NH	H	50	225-27	C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O ₂ S
XXXVII	SCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	H	50	208-10	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₂ S
XXXVIII	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	78	152-53	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₃
XXXIX	OCH ₃	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	70	128-30	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₃
XL	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	83	159-60	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLI	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	CH ₃	80	139-40	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLII	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	85	159-60	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLIII	OCH ₃	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	70	147-48	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₃
XLIV	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	59	128-30	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₃
XLV	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	C ₆ H ₅	60	208-10	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₃
XLVI	SCH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	50	154-56	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₂ S
XLVII	SCH ₃	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	70	142-43	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ O ₂ S
XLVIII	SCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₃	60	159-60	C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₂ S
XLIX	SCH ₃	C ₂ H ₅ NH	C ₆ H ₅	80	134-36	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₂ S
L	SCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₆ H ₅	72	122-25	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₂ S

Таблица 4

Выходы и т. пл. соединений LI – LXXII

Соединение	X	Y	R	R ^I	Выход, %	Т. пл., °C
LI	N	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	C ₃ H ₇	75	119-20
LII	N	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	i- C ₃ H ₇	55	148-50
LIII	N	OCH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	40	110-12
LIV	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	57	125-26
LV	N	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₂ H ₅	60	122-24
LVI	N	OCH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	C ₃ H ₇	55	132-34
LVII	N	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	C ₂ H ₅	60	149-50
LVIII	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	65	102-04
LIX	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇	80	87-88
LX	N	OCH ₃	NHC ₂ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	70	180-81
LXI	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₂ COOCH ₃	62	150-52
LXII	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₂ COOC ₂ H ₅	50	120-22
LXIII	N	Cl	N(CH ₃) ₂	CH ₂ COOCH ₃	60	108-10
LXIV	N	Cl	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ COOCH ₃	60	125-27
LXV	N	Cl	(CH ₃) ₃ CNH	CH ₂ CONH ₂	75	218-20
LXVI	CH	Cl	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	42	90-92
LXVII	CH	Cl	CH ₃	CH ₂ CONH ₂	58	210-12
LXVIII	CH	Cl	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	58	125-28
LXIX	N	OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH	CH ₂ C ₆ H ₅	50	144-45
LXX	N	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	50	110-12
LXXI	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	п – п лп ₆ H ₄ п H ₂	40	164-05
LXXII	N	OCH ₃	NHC ₂ H ₅	п – п лп ₆ H ₄ п H ₂	45	90-92

Таблица 5

Спектры ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (J, Гц) некоторых триазилилоксипиридазонов и их N-замещенных производных

III *	1,15м (3H, CH ₃); 3,24 и 3,35м (2H, CH ₂); 6,83-7,33м(2H, CH=CH); 8,55 и 8,70 уш.т.(1H, J=5,6 Гц, NH); 12,60 ш.с. (1H, OH или NH)
V *	1,28 и 1,39 с [9H, (CH ₃) ₃]; 6,65-7,30 м (2H, CH=CH); 8,2 и 8,42 с. (1H, NH); 12,60 ш.с. (1H, OH или NH)
VI *	3,10 и 3,22 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,95 и 7,35 д (2H, J=8,5 Гц, CH=CH)
VII *	1,25 м (3H, CH ₃); 3,25 и 3,35 м (2H, NCH ₂); 3,62 и 3,65 с (3H, NCH ₃); 6,90 – 7,85 м (2H, CH=CH); 8,55 и 8,70 уш. т.(1H, J=5,9 Гц , NH)
VIII *	1,27 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,94–7,87 м (2H, CH=CH); 8,15 и 8,93 уш.с.(1H,NH)
X *	1,10 – 1,20 м (3H, CH ₃); 3,30 и 3,40 м (2H, NCH ₂); 7,05 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH); 8,60 и 8,75 уш. т (1H, NH)
XI *	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 7,1 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH); 8,22 и 8,45 уш.с. (1H, NH)
XIII	2,51 с (3H, CH ₃); 3,62 с (3H, N-CH ₃); 7,0 и 7,32 д (2H, CH=CH, J=8,5 Гц)
XIV	0,95 т (3H, J=6,9 Гц , CH ₃ -пропил); 1,75 м (2H, C-CH ₂ -C); 2,51 с (3H, CH ₃ -пиримидин); 3,94 т (2H, J=6,8 Гц , N-CH ₂); 6,97 и 7,30 д (2H, J=8,7 Гц , CH=CH)
XV	2,52 с (3H, CH ₃); 7,06 с (1H, H-пиримидин); 7,1 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)
XXI	2,33 с (3H, C-CH ₃); 3,62 с (3H, N-CH ₃); 6,31 с (1H, CH); 6,97 и 7,32 д (2H, J=8,4 Гц, CH=CH); 13,40 ш.с. (1H, SH)
XXV	1,25 т (3H, J=6,7 Гц, <u>CH</u> ₃ CH ₂); 2,45 с (3H, CH ₃ – цикл.); 3,63 с (3H, N-CH ₃); 3,74 с (2H, SCH ₂); 6,65 с (1H, CH); 6,95 и 7,28 д (2H, J=8,7 Гц , CH=CH)
XXIX	2,45 с (3H, C-CH ₃); 3,22 т (2H, J=6,7 Гц, SCH ₂); 3,55-3,65 м (5H, NCH ₃ и ClCH ₂); 6,68 с (1H, CH); 6,97 и 7,31 д (2H, J=8,7 Гц , CH=CH)
XXXIII*	1,03 – 1,22 м (3H, C-CH ₃); 3,28 и 3,37 м (2H, NCH ₂); 3,82 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,82-7,30 м (2H, CH=CH); 7,80 – 8,00 ш. с. (1H, NH); 12,55 уш.с.(1H, OH или NH)
XXXIV*	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,85 – 7,30 м (2H, CH=CH); 7,40 и 7,57 с (1H, NH); 12,60 ш.с.(1H, OH или NH)
XXXV	1,85-1,95 м [6H, (CH ₃) ₂]; 1,75 – 1,92 м (1H, CH); 3,03 и 3,12 м (2H, NCH ₂); 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,80-7,25 м (2H, CH=CH); 7,96 и 8,02 м (1H, NH); 12,57 уш.с. (1H, OH или NH)

XXXVII	1,23 и 1,37с [9H, (CH ₃) ₃]; 2,42 и 2,45 с (3H, SCH ₃); 6,90-7,55 м (2H, CH=CH); 7,77 и 7,86 уш.с. (1H, NH); 12,65 ш.с. (1H, OH или NH)
XXXVIII	1,10 – 1,20 м (3H, CH ₃); 3,27 и 3,36 м (2H, NCH ₂); 3,63 с (3H, NCH ₃); 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,90 – 7,35 м (2H, CH=CH); 7,88-7,98 уш.м. (1H, NH)
XXXIX	3,08 и 3,18 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 3,88 с (3H, OCH ₃); 6,92 и 7,31 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)
XLI	0,85-0,95 м [6H, (CH ₃) ₂]; 1,73-1,92 м (1H, CH); 3,0 и 3,13 м (2H, NCH ₂); 3,62 с (3H, NCH ₃); 3,87 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,88 – 7,30 м (2H, CH=CH); 8,00 уш.т. (1H, NH)
XLII	1,00-1,20 м (3H, C-CH ₃); 3,22-3,47 м (2H, NCH ₂); 3,90-3,95 с (3H, OCH ₃); 7,00-7,70 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH); 7,90-8,15 ш.с. (1H, NH)
XLIII	3,12 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,90 с (3H, OCH ₃); 7,02-7,68 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)
XLIV *	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,85 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 7,03 – 7,65 м (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)
XLVI *	1,02-1,13 м (3H, CH ₃ - этил); 2,37 и 2,42 с (3H, SCH ₃); 3,15 и 3,30 м (2H, NCH ₂); 3,57 и 3,59 с (3H, NCH ₃); 7,03-7,57 м (2H, CH=CH); 8,17 и 8,27 уш.т. (1H, NH)
XLVII	2,40 с (3H, SCH ₃); 3,07 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,93 и 7,33 д (2H, J=8,7 Гц, CH=CH)
LI	0,95 т (3H, J=6,8 Гц, CH ₃ - пропил); 1,10 и 1,15 т (3H, J=6,9 Гц, CH ₂ - этил); 1,75 м (2H, CH ₂ -C - пропил); 3,25-3,37 м (2H, NCH ₂ - этил); 3,82 и 3,87 с (3H, OCH ₃); 3,9-4,0 м (2H, NCH ₂ - пропил); 6,85-7,2 м (2H, CH=CH); 7,93 уш.с. (1H, NH)
LII	1,08-1,20 м (3H, CH ₃); 1,30 д [6H, J=6,9 Гц, (CH ₃) ₂]; 3,24 и 3,37 м (2H, NCH ₂); 3,84 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 5,05-5,17 м (1H, NCH); 6,85-7,26 м (2H, CH=CH); 7,90 и 7,93 уш.т. (1H, NH)
LIII	0,97 д [6H, J=6,9 Гц, (CH ₃) ₂]; 1,62 м (2H, CCH ₂ C); 3,24 и 3,35 (2H, NCH ₂); 3,82 и 3,88 (3H, OCH ₃); 3,98 м (2H, NCH ₂); 6,84-7,30 м (2H, CH=CH); 7,88 – 7,97 уш. (1H, NH)
LV	1,20-1,42 м [12H, (CH ₃) ₃ и CH ₃ CH ₂]; 3,84 и 3,87 с (3H, OCH ₃); 6,8-7,45 м (2H, CH=CH); 7,44 и 7,77 уш. с. (1H, NH)
LVI	0,83-0,90 м (3H, CH ₃); 1,20 и 1,22 с [3H, CH ₃] ₃]; 1,68 м (2H, C-CH ₂ -C); 3,85 и 3,87 с (3H, OCH ₃); 3,92 м (2H, NCH ₂); 7,00-7,55 (2H, HC=CH); 7,80 уш. с.(1H, NH)
LVIII	1,35 т (3H, J=7,0 Гц, CCH ₃); 2,43 с (3H, SCH ₃); 3,08 и 3,70 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 4,05 к (2H, J=7,0 Гц NCH ₂); 6,92 и 7,31 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)

LIX	0,95 т (3H, J=6,9 Гц, CCH ₃); 1,77 м (2H, C-CH ₂ -C); 2,43 с (3H, SCH ₃); 3,08 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,95 т (2H, J=6,7 Гц, NCH ₂); 6,80 и 7,20 д (2H, J=8,7 Гц, CH=CH)
LX	1,07-1,20 (3H, м, CH ₃ -Et); 3,2-3,4 (2H, м, NH ₂); 3,77 (3H, с, OCH ₃); 3,85 и 3,92 (3H, с, с, OCH ₃ -цикл); 4,75(2H, с, OCH ₂); 6,9-7,45 (2H, CH=CH); 7,9-8,1 (1H, т, NH)
LXI	2,43 с (3H, SCH ₃); 3,08 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,75 с (3H, OCH ₃); 4,73 (2H, NCH ₂); 7,00 и 4,41 д (2H, J=8,7 Гц, CH=CH)
LXIII	3,10 и 3,22 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 3,75 с (3H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 7,03 и 7,43 д (2H, J=8,8 Гц, CH=CH)
LXIV	1,30 и 1,40 с [9H, (CH ₃) ₃]; 3,72 и 3,78 с (3H, OCH ₃); 4,70 и 4,72 с (2H, NCH ₂); 7,02-7,48 м (2H, CH=CH); 8,53 и 8,50 уш.с. (1H, NH)
LXVI	2,51 с (3H, CH ₃); 4,55 с (2H, NCH ₂); 5,23-5,35 м (2H, =CH ₂); 5,90 м (1H, =CH); 6,79 с (1H, CH); 7,00 и 7,35 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)
LXVII	2,50 с (3H, CH ₃); 4,55 с (2H, NCH ₂); 6,93 уш.с.(2H, NH ₂); 7,10-7,40 д (2H, J=8,8 Гц, CH=CH); 7,13 с (1H, CH)
LXVIII	1,30 т (3H, J=6,9 Гц, CH ₃ – этил); 2,50 с (3H, CH ₃ – цикл); 4,25 к (2H, OCH ₂ CO); 4,65 с (2H, NCH ₂ CO); 7,03 с (1H, CH); 7,08 и 7,25 д (2H, J=8,9 Гц, CH=CH)
LXX	2,41 с (3H, SCH ₃); 3,05 и 3,20 с [6H, N(CH ₃) ₂]; 5,15 (2H, NCH ₂); 6,90-7,38 (7H, C ₆ H ₅ и CH=CH)

^{*)} В спектрах ЯМР ¹H этих соединений вследствие заторможенного вращения вокруг экзоциклической связи C-N наблюдаются два набора сигналов от двух конформеров [11]. По этой причине для протонов группы CH=CH приведена общая область поглощений.

ՔԼՈՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԶԻԼՈՔՍԻՊԻՐԻՆԴԱԶՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա.ԳՈՄԿՅՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

4,6-Դիքլորազինների և 3,6-օքսիպիրիդազոնի կամ N-ալկիլ(ֆենիլ)-3-օքսիպիրիդազոն-6-ի կալիումական աղերի փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան 4-քլորազինիլօքսիպիրիդազոններ, որոնք թուրոնիումային աղերի միջոցով վեր են ածվել համապատասխան 4-թիոազինիլ- և ալկիլթիոազինիլօքսիպիրիդազոնների: Սինթեզվել է նաև 2-մեթօքսի-(մեթիլթիո)ազինիլօքսիպիրիդազոնների մեծ շարք համապատասխան տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների և օքսիպիրիդազոնի կալիումական աղերի փոխազդեցությամբ: Ստացվել են վերջիններիս N-ալկիլածանցյալները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF CHLOROSUBSTITUTED AZINYLOXYPYRIDAZONES

V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN, A. V. KARAPETYAN and A. P. YENGOYAN

By interaction of potassium salts of oxypyridazone or N-alkyl(phenyl)oxypyridazone with 4,6-dichloroazines the 4-chloroazinyloxy pyridazones were synthesized, which through thiuronium salts were transformed to corresponding 4-thioazinyloxy- and alkylthioazinyloxy pyridazones. By interaction of trimethylazinylammonium chlorides with potassium salts of oxypyridazones a large number of 2-methoxy(methylthio)azinyloxy pyridazones and their N-alkyl derivatives were obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Мецбурян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 924.
- [2] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. А.с. СССР 244338, 1968 г. // Б.И. 1976, №1.
- [3] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №3, с. 264.
- [4] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. А.с. СССР 245792. // Б. И. 1969, №20.
- [5] Гизин Г., Кньюли Е. Химия и гербицидные свойства производных тразина. Успехи в области изучения пестицидов, М., ИЛ, 1962, с.168.
- [6] Баскаков Ю.А., Мельников И.А., // Химия в сельском хозяйстве, 1968, №1, с. 46.
- [7] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х., Гомкцян Т. А., Березовский М. Я., Салматина Н.И., Усачева Н.М. А.с. СССР 904294, 1981 г. // Б. И. 1982, № 5.
- [8] Довлатян В.В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т.А., Шаповалов А.А., Жирмунская Н. М., Овсянникова Т. В., Харитоновна Н.А., Миркина Л. А.с. СССР 1383748, 1987 г. // Б. И. №11, 1988.
- [9] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х., Гомкцян Т.А., Березовский М.Я., Минаев Л.И., Балеста П.С., Даревко В.М., Кальцова С.С., Михеев В.М. // А.с. СССР 12933982, 1986 г. // Б. И. №8, 1987.
- [10] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Карапетян А.В., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 95.
- [11] Енгоян А. П., Мамян С.С., Гомкцян Т.А., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Элиазян К.А., Пивазян В.А., Довлатян В.В. // ХГС, 2005, №8, с. 1236.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №2, 2008 Химический журнал Армении

УДК 547.883.83

**СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ
2-ФЕНИЛИМИДАЗО[1,2-а]ПИРИДИНА**

М. А. ИРАДЯН, Н. С. ИРАДЯН, Р. В. ПАРОНИКЯН и Г. М. СТЕПАНЯН

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

Поступило 15 XI 2007

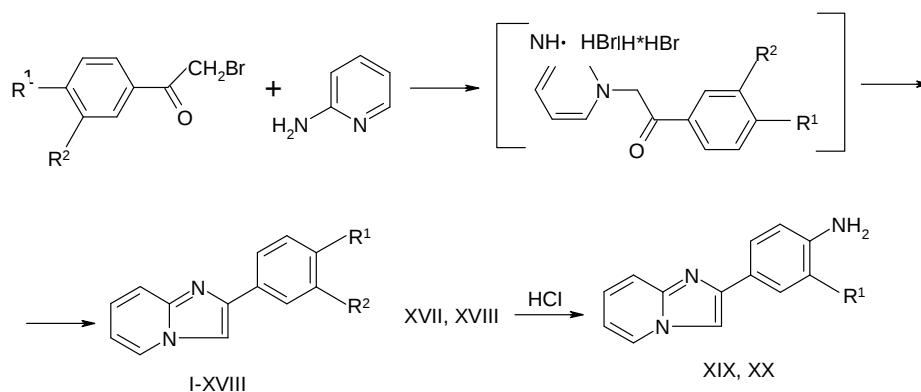
Осуществлен синтез ряда 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридинов. Изучены диссоциативная ионизация при электронном ударе, антибактериальные и противоопухолевые свойства.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Имидазо[1,2-а]пиридины в зависимости от природы заместителей могут обладать различными фармакологическими свойствами. Среди них известны противоязвенные препараты – гастромидин [1], мышечный релаксант фазадон [2], препараты, обладающие противовоспалительным и анальгетическим (миропрофен) [3], снотворным (золпидем) [4], успокоительным (алпидем) [5] действием.

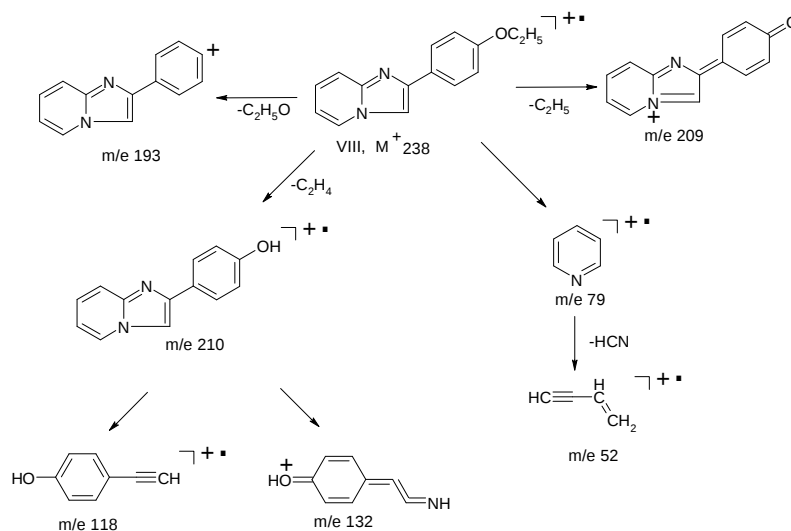
В представленной работе синтезирован ряд 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридинов I-XX, изучены их диссоциативная ионизация при электронном ударе и биологическая активность, в частности, антибактериальные и противоопухолевые свойства.

Имидазо[1,2-а]пиридины синтезированы взаимодействием замещенных фенацилбромидов с 2-аминопиридином. Как известно, эта реакция протекает с промежуточным образованием 1-фенацилпиридон-2-иминов [6]. Дезацетилированием соединений XVII, XVIII разбавленной соляной кислотой получены аминокпроизводные XIX, XX.

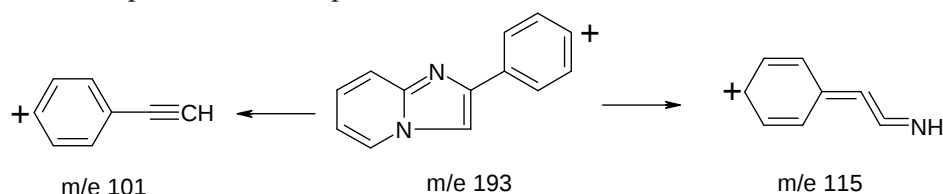


I, $R^1=R^2=H$; II, $R^1=F, R^2=H$; III, $R^1=Cl, R^2=H$; IV, $R^1=Br, R^2=H$; V, $R^1=NO_2, R^2=H$; VI, $R^1=H, R^2=NO_2$; VII, $R^1=CH_3O, R^2=H$; VIII, $R^1=C_2H_5O, R^2=H$; IX, $R^1=C_3H_7O, R^2=H$; X, $R^1=CH_3O, R^2=Br$; XI, $R^1=C_2H_5O, R^2=Cl$; XII, $R^1=CH_3O, R^2=NO_2$; XIII, $R^1=C_2H_5O, R^2=NO_2$; XIV, $R^1=C_3H_7O, R^2=NO_2$; XV, $R^1=C_4H_9O, R^2=NO_2$; XVI, $R^1=C_5H_{11}O, R^2=NO_2$; XVII, $R^1=CH_3CONH, R^2=H$; XVIII, $R^1=CH_3CONH, R^2=Br$; XIX, $R^1=H$; XX, $R^1=Br$.

В масс-спектрах соединений III-V, VIII, IX, XIII пик молекулярного иона имеет максимальное значение. Первоначально диссоциативная ионизация имидазопиридинов протекает с распадом заместителя в бензольном кольце. В случае алкоксизамещенных (соединения VIII, IX) происходит выброс алкилена, алкильной и алкоксильной групп (ионы с m/e 210, 209, 193), у нитропроизводных V, XIII – NO и NO_2 , галогенопроизводных (соединения III, IV) – галогена и галогеноводорода от M^+ . Далее идет распад иона со строением 2-фенил- или 2-(4'-гидроксифенил)имидазо[1,2-а]пиридина. Приведена схема распада VIII.



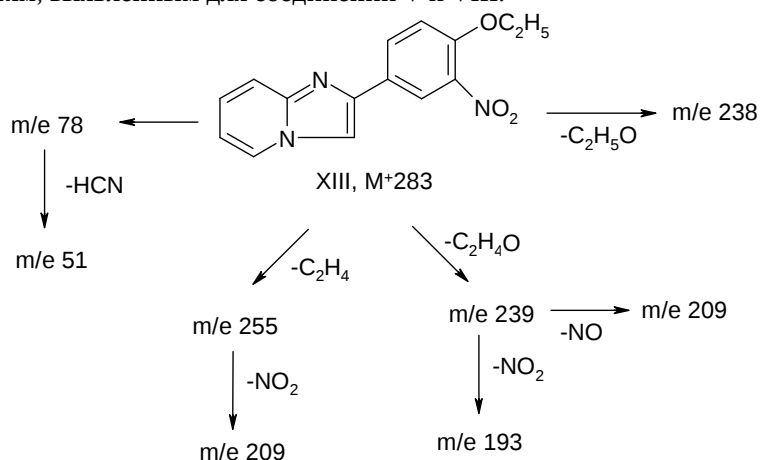
В масс-спектрах III, IV присутствуют пики ионов с массовыми числами 101 и 115, образование которых объясняется распадом иона с m/e 193.



Этот процесс не характерен для 2-фенилимидазо[1,2-а] пиридинов, содержащих алкоксигруппу.

Пиридин имеет стабильный молекулярный ион. Наиболее заметный его распад связан лишь с элиминированием HCN[7], что согласуется с вышеприведенной схемой. Нужно отметить, что в спектрах соединений III, IV, IX, XIII ион пиридиния имеет массу $78(\text{M}-\text{H})^+$.

Приведена также схема распада соединения XIII, которая подчиняется основным закономерностям, выявленным для соединений V и VIII.



В масс-спектрах изученных соединений присутствует группа пиков ионов с m/e 165-168 и 178-181, строение которых не выяснено.

Антибактериальная активность имидазо[1,2-а]пиридинов I-XX изучена методом диффузии в агар при микробной нагрузке 2×10^6 микробных тел на 1 мл среды [8]. В опытах использовались грамположительные стафилококки (209Р, 1) и грамотрицательные палочки (Esh.Coli 0-55 и Sh.Flexneri 6858). Эксперименты показали, что соединения в концентрации 1:10 не обладают антибактериальным действием и только производные X, XI, XVIII подавляют рост микроорганизмов в зоне с диаметром 8-10 мм.

Противоопухолевая активность нитропроизводных V, XII, XIV, XVI исследована на крысах с саркомой 45 по общепринятому методу [9]. Соединения вводились животным внутрибрюшинно в течение 8 дней в виде 0,5% взвеси в карбоксиметилцеллюлозе. Установлено, что нитропроизводные 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридинов в дозе 30-40 мг/кг проявляют слабое противоопухолевое действие, угнетая рост саркомы 45 на 33-35%.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H сняты на приборе “Varian Mercury-300 VX” с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС, масс-спектры – на спектрометре “MX-1321A” с прямым вводом вещества в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-256” в системе растворителей *n*-бутанол-уксусная кислота-вода, 4:1:5. Проявление – УФ светом. Температура плавления определена на микронагревательном столике “Boetius”.

Замещенные 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридины I-XVIII. К раствору 1,9 г (0,02 моля) 2-аминопиридина в 10 мл сухого ТГФ (тетрагидрофуран) добавляют 0,02 моля соответствующего фенацилбромида, растворенного в 10 мл сухого ТГФ и оставляют на ночь. Затем смесь нагревают на водяной бане 2 ч, большую часть растворителя отгоняют, выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в воде и раствор нейтрализуют водным аммиаком. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают соединения I, II – из смеси метанол-вода, 2:1, III-VI, X, XI – из этанола, VII-IX – этанол-вода, 1:1, остальные соединения – из ТГФ (табл. 1).

ЯМР¹H спектры, δ , м.д., ДМСО-*d*₆. III, 6,77 тд (1H, J₁=6,8, J₂=1,3, 6-H), 7,15 ддд (1H, J₁=9,1, J₂=6,8, J₃=1,4, 7-H), 7,49 д (1H, J=9,1, 8-H), 8,19 с (1H, 3-H), 8,39 дт (1H, J₁=6,8, J₂=1,3, 5-H), протоны бензольного кольца – 7,37 м (2H, 3', 5'-H), 7,93 м (2H, 2', 6'-H). IX, 1,07 т (3H, J₁=7,4, CH₃), 1,82 кт (2H, J₁=7,4, J₂=6,5, CH₂), 3,96 т (2H, J=6,5, OCH₂), 6,75 тд (1H, J₁=6,7, J₂=1,3, 6-H), 7,12 ддд (1H, J₁=9,1, J₂=6,7, J₃=1,4, 7-H), 7,46 д (1H, J=9,1, 8-H), 8,03 с (1H, 3-H), 8,36 дт (1H, J₁=6,7, J₂=1,3, 5-H), протоны бензольного кольца – 6,89 м (2H, 3', 5'-H), 7,83 м (2H, 2', 6'-H). X, 3,93 с (3H, OCH₃), 6,76 тд (1H, J₁=6,7, J₂=1,1, 6-H), 7,14 ддд (1H, J₁=9,1, J₂=6,7, J₃=1,3, 7-H), 7,47 д (1H, J₁=9,1, 8-H), 8,13 с (1H, 3-H), 8,36 дт (1H, J₁=6,8, J₂=1,3, 5-H), протоны бензольного кольца – 7,03 д (1H, J=8,6, 5'-H), 7,86 дд (1H, J₁=8,6, J₂=2,2, 6'-H), 8,12 д (1H, J=2,2, 2'-H). XIV, 1,10 т (3H, J=7,4, CH₃), 1,87 кт (2H, J₁=7,4, J₂=6,3, CH₂), 4,14 т (2H, J=6,3, OCH₂), 6,79 тд (1H, J₁=6,8, J₂=1,3, 6-H), 7,16 ддд (1H, J₁=9,0, J₂=6,8, J₃=1,3, 7-H), 7,49 д (1H, J₁=9,0, 8-H), 8,27 с (1H, 3-H), 8,39 дт (1H, J₁=6,8, J₂=1,3, 5-H), протоны бензольного кольца – 7,25 д (1H, J=8,8, 5'-H), 8,14 дд (1H, J₁=8,8, J₂=2,3, 6'-H), 8,36 д (1H, J=2,3, 2'-H). XVIII, 2,14 с (3H, CH₃), 6,78 тд (1H, J₁=6,7, J₂=1,1, 6-H), 7,16 ддд (1H, J₁=9,0, J₂=6,7, J₃=1,4, 7-H), 7,49 д (1H, J=9,0, 8-H), 8,21 с (1H, 3-H), 8,39 дт (1H, J₁=6,7, J₂=1,3, 5-H), 8,89 с (1H, NH), протоны бензольного кольца – 7,83 дд (1H, J₁=8,4, J₂=1,9, 5'-H), 7,89 д (1H, J=8,4, 6'-H), 8,20 д (1H, J=1,9, 2'-H).

2-(4'-Аминофенил)имидазо[1,2-а]пиридины XIX, XX. Смесь 0,001 моля соединения XVII (XVIII) и 30 мл 17% соляной кислоты кипятят 3-4 ч. После охлаждения раствор нейтрализуют водным аммиаком, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ТГФ (табл. 1).

Таблица 1

Выходы, т.пл., значения R_f и данные элементного анализа соединений I-XX

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
I	62	135-136	0,39	80,64	5,14	14,39	C ₁₃ H ₁₀ N ₂	80,39	5,19	14,42
II	71	160-161	0,42	74,87	4,41	13,23	C ₁₃ H ₉ FN ₂	73,58	4,27	13,20
III	60	210-211	0,42	68,58	4,20	12,15	C ₁₃ H ₉ ClN ₂	68,28	3,97	12,25
IV	62	222-223	0,43	57,24	3,10	10,13	C ₁₃ H ₉ BrN ₂	57,16	3,32	10,26
V*	83	249-250	0,47	48,52	3,93	13,10	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃ O ₂	48,77	3,15	13,12
VI	58	192-194	0,47	65,50	3,54	17,62	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂	65,27	3,79	17,57
VII	62	133-134	0,38	75,28	5,16	12,78	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O	74,98	5,39	12,49
VIII	56	147-148	0,41	75,31	5,81	11,54	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	75,61	5,92	11,76
IX	54	164-165	0,45	75,93	6,48	11,35	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O	76,16	6,39	11,10
X	70	190-191	0,48	55,23	3,40	9,08	C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ O	55,46	3,66	9,24
XI	67	164-166	0,48	65,81	4,57	10,21	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O	66,06	4,80	10,27
XII	64	180-181	0,34	62,64	4,42	15,89	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃	62,45	4,12	15,61
XIII	60	161-162	0,39	63,32	4,75	14,95	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃	63,60	4,62	14,83
XIV	67	133-134	0,43	64,25	5,22	14,08	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₃	64,64	5,08	14,13
XV	58	112-114	0,48	65,31	5,35	13,65	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₃	65,58	5,50	13,50
XVI	53	78-80	0,49	66,37	5,60	13,15	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	66,44	5,87	12,92
XVII	62	252-253	0,36	71,46	5,11	16,83	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O	71,69	5,22	16,72
XVIII	55	213-214	0,38	54,86	3,64	12,92	C ₁₅ H ₁₂ BrN ₃ O	54,56	3,66	12,73
XIX	76	220-222	0,26	74,36	5,11	19,94	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	74,62	5,30	20,08
XX	73	190-191	0,38	53,97	3,61	14,28	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃	54,19	3,50	14,58

* Гидробромид 2-(4'-нитрофенил)имидазо[1,2-а] пиридина.

Данные масс-спектров соединений III-V, VIII, IX и XIII

Соединение	Масса ионов (интенсивность пика в % от интенсивности максимального пика)
III	230(28), 228(100) M^+ , 201(5), 193(11), 192(12), 167(4), 166(6), 164(4), 150(4), 139(4), 138(4), 136(5), 123(5), 115(5), 114(7), 101(4), 96(6), 91(4), 79(5), 78(32), 63(4), 52(3), 51(4).
IV	274(89), 272(100) M^+ , 194(8), 193(38), 192(25), 191(5), 167(4), 166(4), 165(3), 140(4), 139(4), 137(5), 136(7), 115(3), 114(3), 101(5), 97(17), 96(9), 89(12), 79(5), 78(33), 63(11), 52(4), 51(10).
V	239(100) M^+ , 209(10), 194(11), 193(67), 192(31), 182(14), 168(4), 67(5), 165(4), 141(4), 115(3), 102(3), 90(17), 79(32), 64(13), 63(7), 52(14).
VIII	238(100) M^+ , 211(9), 210(55), 209(32), 208(8), 193(6), 192(6), 187(5), 186(17), 185(8), 184(5), 181(10), 179(7), 170(7), 155(6), 132(7), 129(7), 118(5), 98(6), 97(6), 90(7), 79(20), 64(5), 52(6).
IX	252(72) M^+ , 211(16), 210(100), 209(12), 193(3), 186(5), 182(5), 181(10), 180(4), 164(2), 163(4), 156(3), 138(3), 132(4), 128(3), 121(7), 118(2), 94(3), 79(5), 78(17), 65(2), 52(2), 51(4).
XIII	283(100) M^+ , 257(6), 256(12), 255(68), 239(4), 238(8), 231(5), 210(10), 209(50), 193(7), 181(11), 180(13), 179(13), 178(7), 168(7), 167(5), 166(5), 154(6), 153(5), 152(5), 141(5), 133(4), 128(5), 127(15), 118(5), 115(4), 105(5), 90(4), 79(7), 78(26), 52(5), 51(5).

**2-ՖԵՆԻԼԻՄԻԴԱԶՈ[1,2-ա]ՊԻՐԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Իրականացվել է 2-ֆենիլիմիդազո[1,2-ա]պիրիդինի շարքի սինթեզ: Ուսումնասիրվել է միացությունների էլեկտրոնային հարվածի ժամանակ դիսոցացիոն իոնիզացիան, հակաբակտերիալ և հակաուռուցքային հատկությունները: Հաստատվել է, որ բենզոլային օղակում նիտրոխումբ պարունակող 2-ֆենիլիմիդազո[1,2-ա]պիրիդինները 30-40 մգ/կգ դեղաչափով ճնշում են սարկոմա 45-ի աճը 33-35%:

**SYNTHESES AND BIOLOGICAL ACTIVITY
OF 2-PHENYLIMIDAZO[1,2-A]PYRIDINE DERIVATIVES**

M. A. IRADYAN, N. S. IRADYAN, R.V. PARONIKYAN and H. M. STEPANYAN

The synthesis of 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine series is realized. The dissociative ionization by electron impact, antibacterial and anti-tumor properties of the compounds are investigated.

It was established, that 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridines, containing nitrogroup in benzene ring inhibited the growth of sarcoma-45 in range of 33-35% at doses 30-40 mg/kg and did not show any antibacterial activity on staphylococcus 209P,1, Sh.Flexneri 6858 and Esh. Coli 0-55.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Green A.P., Landez J.E., Turner D.H.* // J.Pharm. Pharmacol., 1981, v.33, № 6, p.348.
- [2] *Famewo C.E.* // Canadian Anaesthetists Society Journal, 1981, v.28, №2, p.149 [C.A., 1981, v.95, №197682q].
- [3] Пат. 5356330 (1988). USA.
- [4] *Sanger D.J., Perrault C., Morel E., Joly D., Zivkovic B.* // Physiol. Behav., 1987, v.41, №3, p.235 [C.A., 1987, v.107, №228246y].
- [5] *Allen J., Tizot A.* // Proc. Int.Symp. Amsterdam Neth., 1989, p.401 [C.A., 1990, v.112, №119008e].
- [6] *Krohnke F., Kickhoten B., Thoma C.* // Chem. Ber., 1955, v.88, №7, p.1117.
- [7] *Вульфсон Н.С., Занкин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М., Химия, 1986, с.73.
- [8] *Герольд М.* Антибиотики. М., Медицина, 1966, с.95.
- [9] Чернов В.А. Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медгиз, 1971, с.357.

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП ПИРАЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА
НА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 1-ВИНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОВ

Օ. Տ. ԱՏԱՐՅԱՆ, Դ. Ա. ԱԿՈՅԱՆ, Կ. Տ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Դ. Վ. ԱՏՐԱՅԱՆ

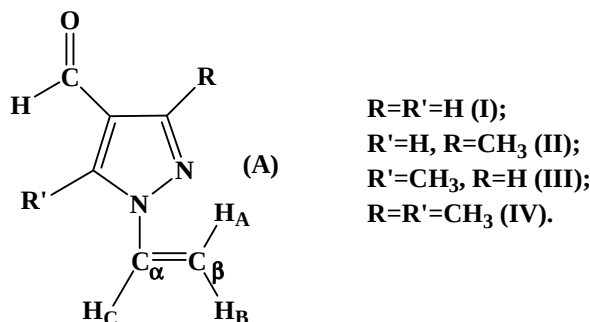
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 31 III 2008

Рассмотрены закономерности радикальной полимеризации 1-винил-4-формил-, 1-винил-3-метил-, 1-винил-5-метил-4-формил- и 1-винил-3,5-диметил-4-формилпиразолов в растворах диметилформамида в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты при 70°C. Установлено, что введение в кольцо метильных групп приводит к увеличению активности мономеров в процессе полимеризации. Наименьшую активность проявляет мономер с метильной группой в положении 3. Полученные данные объяснены с точки зрения нарушения копланарности в изучаемых соединениях.

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

В задачу исследования входило изучение реакционной способности 1-винил-4-формилпиразолов общей формулы (A) в радикальной полимеризации и, в частности, установление влияния метильных групп пиразольного кольца на процесс гомополимеризации мономеров этого ряда.



Гомополимеризация изучена методом ГЖХ [1] в среде ДМФА при 70°C. Концентрация мономера [M] – 1, концентрация (ДАК) [I] – 0,01 моль/л.

Как видно в процессе радикальной полимеризации в одинаковых условиях мономеры проявляют различную реакционную способность: $I \approx II < III \approx IV$.

Если на электрофильность двойной связи, а также электрофильность радикала действуют электронодонорные силы +М и +I метильной группы, то наибольшую пассивность должен проявлять винилформилпиразол (IV), а наибольшую активность – винилформилпиразол (I), чего не наблюдается.

Для объяснения этого явления нами были исследованы спектры ЯМР ^{13}C вышеуказанных мономеров (табл.).

Как видно из таблицы, в 1-винилпиразолах II–IV по сравнению с 1-винилпиразолом (I) суммарная электронная плотность на углеродных атомах кольца заметно понижена, химические сдвиги (ХС) в спектрах ЯМР ^1H вырастают в сумме на 25,3 (II), 25,41 (III) и 31,93 м.д. для (IV). Согласно [2,3], изменение ХС ЯМР ^{13}C на 160–200 м.д. отвечает полному переносу одного π -электрона.

С другой стороны, двойная связь пиразола IV менее поляризована, чем пиразола I. Разность $S_{\alpha}-S_{\beta}$, характеризующая степень поляризации винильной группы, уменьшается при этом на 4,38 м.д. (приблизительно 0,027 заряда электрона) [4]. Уже на примере этих соединений видно, что экранирование β -углерода ($\Delta\alpha=0,23$ м.д.) гораздо меньше по сравнению с α -углеродом ($\Delta\alpha=4,15$ м.д.). Это означает, что из кольца электронная плотность поступает на двойную связь лишь на $[\Delta(\Delta\alpha-\Delta\beta)=3,92$ м.д.]. Аналогично для пиразола III это значение составляет $[\Delta(\Delta\alpha-\Delta\beta)=2,15$ м.д.], для II – 0,06 м.д.

Как видно, углеродный остов пиразола IV ($R=R'=\text{CH}_3$) действительно обеднен электронами (суммарное дезэкранирование 31,93 м.д.) по сравнению с пиразолом I. Поскольку из этой величины только часть (3,92 м.д.) электронной плотности перешла на двойную связь, остаток ($31,93$ м.д. – $3,92$ м.д. = $28,01$ м.д.) повышает электронную плотность на атомах азота. Это согласуется с повышением относительной основности N-винилпирролов при введении в кольцо алкильных заместителей [5]. Экранирование атомов азота соединений II и III аналогично составляет 23,26 и 25,84 м.д., соответственно.

И, наконец, при переходе I $\rightarrow$ IV происходит прогрессирующее ослабление p - π сопряжения, приводящее к повышению электрофильности двойной связи и к облегчению образования первичных радикалов. Ослабление p - π сопряжения вызвано нарушением копланарности молекулы при наличии заместителей в цикле [4, 6–9].

Таким образом, присутствие метильной группы в цикле 1-винил-4-формилпиразолов в основном приводит к увеличению электронной плотности на атомах азота, а в зависимости от ее положения изменяются значения p - π сопряжения. Это, в свою очередь, приводит к

Таблица

Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C 1-винил-4-формилпиразолов I-IV

R/R'	Хим. сдвиги ^1H , ν , м.д.			Хим. сдвиги ^{13}C , δ , м.д.										
	H_A	H_B	H_C	C_α	C_β	$\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$	ΔC_α	ΔC_β	Δ ($\Delta\text{C}_\alpha - \Delta\text{C}_\beta$)	C_3^*	C_4^*	C_5^*	ΣC^*	$\Delta \Sigma\text{C}^*$
H / H (I)														
CH_3 $/ \text{H}$ (II)	5,77	4,98	7,19	132,27	102,61	29,66	–	–	–	140,24	124,52	115,36	380,12	–
$\text{H} /$ CH_3 (III)	5,68	4,90	7,08	131,96	102,36	29,60	0,31	0,25	0,06	150,31	122,10	132,91	406,02	25,90
$\text{H} /$ CH_3 (III)	5,82	5,04	7,16	128,21	109,52	23,69	4,06	1,91	2,15	141,80	121,81	141,92	405,53	25,41
CH_3 $/$ CH_3 (IV)	5,74	4,95	7,06	128,12	102,28	25,28	4,15	0,23	3,92	143,24	118,25	150,56	412,05	31,93

* углеродные атомы цикла

тому, что мономеры проявляют различные активности при радикальной гомополимеризации.

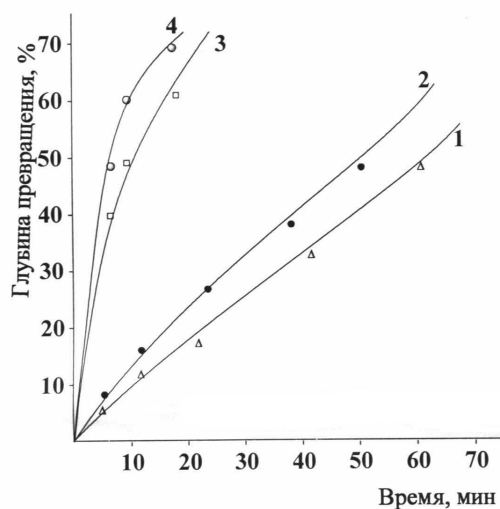


Рис. Кинетические кривые гомополимеризации 1-винил-4-формилпиразолов в ДМФА при 70°C, концентрация мономера $[M]$ – 1 моль/л, концентрация инициатора $[I]$ – 0,01 моль/л, 1 – 1-винил-4-формилпиразол; 2 – 1-винил-3-метил-4-формилпиразол; 3 – 1-винил-5-метил-4-формилпиразол; 4 – 1-винил-3,5-диметил-4-формилпиразол.

Экспериментальная часть

Синтезы мономеров осуществлены по известным методикам [10-11].

Соединение **I** – т.кип. 90-95 °C/ 3 мм рт ст, n_D^{20} 1,5640; **II** – т.кип. 79-81 °C/ 1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5620; **III** – т.кип. 80-84 °C/ 1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5680; **IV** – т. кип. 105 °C/ 2 мм рт ст, n_D^{20} 1,5600.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты на приборе “Varian-Mercury-300” с резонансной частотой 300,076 МГц в $(CD_3)_2SO$ внутренний стандарт – ГМДС. ГЖХ анализ проведен на приборе “ЛХМ-80”, колонка длиной 1,5 м, заполненная инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbox-20M, скорость газа-носителя (гелий) – 40 мм/мин, температура детектора 250, испарения – 200°C.

ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ ՕՂԱԿԻ ՄԵԹԻԼ ԽՄԲԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-ՎԻՆԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՀՈՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1-վինիլ-4-ֆորմիլ-, 1-վինիլ-3-մեթիլ-, 1-վինիլ-5-մեթիլ-4-ֆորմիլ- և 1-վինիլ-3,5-դիմեթիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների ռադիկալային պոլիմերման օրինաչափությունները դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում ազո-բիս-իզոկարազաթթվի դինիտրիլի առկայությամբ, 70°C-ում:

Որոշված է, որ մեթիլ խմբերի ներմուծումը օղակ առաջ է բերում մոնոմերների պասսիվացում: Ամենափոքր ակտիվությունն ցուցաբերում է 3-րդ դիրքում մեթիլ խումբ պարունակող մոնոմերը:

Ստացված արդյունքները բացատրվում են ուսումնասիրված միացությունների կոպլանարության խախտման տեսանկյունից:

INFLUENCE OF METHYL GROUPS OF PYRAZOLE RING ON COPOLYMERIZATION OF 1-VINYL-4-FORMYLPYRAZOLES

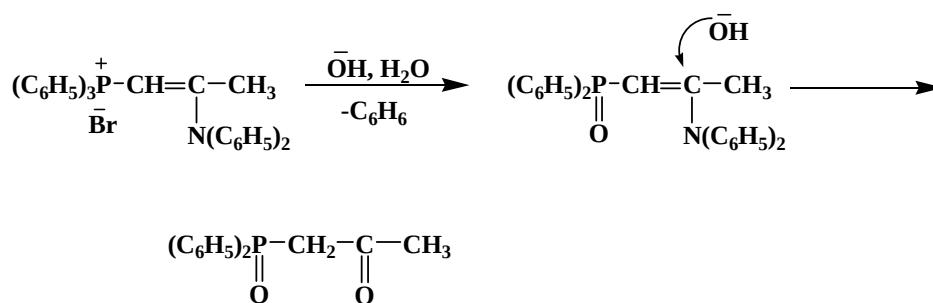
H. S. ATTARYAN, G. A. HAKOBYAN, K. S. BADALYAN and G. V. HASRATYAN

Polymerization regularities of 1-vinyl-4-formyl-, 1-vinyl-3-methyl-, 1-vinyl-5-methyl-4-formyl- and 1-vinyl-3,5-dimethyl-4-formylpyrazoles in dimethylformamide solutions in the presence of azo-bis-isobutyric acid at 70°C are revealed.

It is established that inserting of methyl groups into ring leads to dimension of monomers activities by polymerization. Monomer with methyl group in 3-position has smallest activity. The resulting data are explained by infringement of coplanarity of these compounds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макаров К.А., Воробьев Л.М., Николаев А.Ф., Сюда Е. // ВМС, 1968, т. Б 10, №10, с. 758.
- [2] Lauterbur P.S. // J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1838.
- [3] Spiesscke H., Shneider W.G. // Tetrah. Lett., 1961, №5, p. 468.
- [4] Трофимов Б.А., Сигалов М.В., Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Михалева А.И., Васильев А.Н. // ХГС, 1978, №3, с. 350.
- [5] Трофимов Б.А., Михалева А.И., Васильева А.Н., Сигалов М.В. // ХГС, 1978, №1, с. 54.
- [6] Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.М., Гусаров Н.К., Кушнарв Д.Ф., Амосова С.В. Реакционная способность органических соединений. Изд. Тартуского университета, 1974, т. 9, с. 365.
- [7] Калабин Г.А., Трофимов Б.А., Бжезовский В.М., Кушнарв Д.Ф., Амосова С.В., Гусаров Н.К., Альперт М.Л. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, №3, с. 576.
- [8] Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Алиев И.А., Трофимов Б.А., Шахгельдиев М.А., Кулиев А.М. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, №10, с. 1999.
- [9] Аттарян О.С., Мартиросян С.С., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 104.
- [10] Аттарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазарян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 456.
- [11] Мартиросян С.С., Аттарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 95.



Альтернативный механизм с первоначальным замещением исключается, поскольку известно, что щелочной гидролиз трифенилацетонилфосфоний бромида приводит к образованию трифенилфосфиноксида.

В отличие от трифенилпропаргилфосфоний бромида, нам не удалось присоединить дифениламин к трифенилфенилэтинилфосфоний бромиду, по всей вероятности, из-за его меньшей электрофильности по сравнению с трифенилпропадиенилфосфоний бромидом.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Вариан Mercury 300" с частотами 300,08, 121,75 и 75,46 МГц на ядрах ^1H , ^{31}P и ^{13}C , соответственно, при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и сигнала ортофосфорной кислоты как внешнего стандарта для спектров ЯМР ^{31}P .

Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида с дифениламином. 0,8 г (0,0021 моля) трифенилпропаргилфосфоний бромида и 0,4 г (0,0023 моля) дифениламина кипятили в 13 мл сухого ацетонитрила 13,5 ч. Растворитель удаляли, остаток промывали абсолютным эфиром. Получили 1,1 г (95,2%) трифенил-2-дифениламино-1-пропенилфосфоний бромида. Найдено, %: Br 14,96. $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{BrNP}$. Вычислено, %: Br 14,54. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м.д. (J, Гц): 1,75 д (3H, $^4J_{\text{P,H}}$ 0,9, CH_3), 4,21 д (1H, $^2J_{\text{P,H}}$ 14,3, PCH), 7,32 тт (2H, $^3J_{\text{H,H}}$ 7,3, $^4J_{\text{H,H}}$ 1,4, пара-H, NPh), 7,45 м (4H, мета-H, NPh), 7,58 м (4H, орто-H, NPh), 7,67-7,78 м (15H, PPh_3). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО), δ , м.д. (J, Гц): 21,70 д(CH_3 , $^3J_{\text{P,C}}$ 5,2), 66,80 д(CH, $^1J_{\text{P,C}}$ 118,1), 121,49 д (3C, PPh_3 $^1J_{\text{P,C}}$ 91,5), 127,47 (2C, C пара-NPh), 127,90 (4C) и 129,51 (4C, C орто и C мета-NPh), 129,87 д (6C, C орто- PPh_3 , $^2J_{\text{P,C}}$ 12,7), 132,78 д (CC, C мета- PPh_3 , $^3J_{\text{P,C}}$ 10,6), 133,69 д (3C, C пара- PPh_3 , $^4J_{\text{P,C}}$ 2,9), 143,20 (2C, C ipso-NPh), 165,50 д (CN, $^2J_{\text{P,C}}$ 14,5). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО), δ , м.д.: 21.01.

Щелочной гидролиз трифенил-2-дифениламино-1-пропенилфосфоний бромида. Смесь 0,95 г (0,0017 моля) фосфониевой соли и 21 мл 3,5% водного раствора едкого натра кипятили 5 ч. Смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушивали над MgSO_4 , растворитель удаляли. Получили 0,25 г (58,1%) дифенилацетонилфосфиноксида. Найдено, %: C 68,91; H 5,06. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 69,76; H 5,81. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м.д. (J, Гц): 2,21 с (3H, CH_3), 3,72 д (2H, $^2J_{\text{P,C}}$ 14,7, CH_2), 7,44-7,54 м (6H, Ph₂), 7,74-7,81 м (4H, Ph₂). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО), δ , м.д. (J, Гц): 31,93 (CH_3), 46,61 д (CH_2 , $^1J_{\text{P,C}}$ 57,1), 128,02 д (4C, $^2J_{\text{P,C}}$ 12,0, C орто),

130,38 д (4C, $^3J_{P,C}$ 9,6, C мета), 131,20 д (2C, $^4J_{P,C}$ 2,8, C пара), 132,84 д (2C, $^1J_{P,C}$ 101,1, C ipso), 199,49 д (CO, $^2J_{P,C}$ 5,7).

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻ ՓՈԽԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ**

**Հ. Բ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Պ. Ս. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ**

Իրականացվել է դիֆենիլամինի և տրիֆենիլպրոպարգիլֆոսֆոնիում բրոմիդի միացումը և ստացված արգասիքի հիմնային հիդրոլիզը:

**INTERACTION OF TRIPHENYLPROPARGYLPHOSPHONIUM BROMIDE WITH
DIPHENYLAMINE AND ALKALINE HYDROLYSIS
OF RESULTING PRODUCT**

**G. B. BAGHDASSARYAN, P. S. POGHOSYAN,
A. V. KHACHATRYAN and M. H. INJIKYAN**

The addition of diphenylamine to triphenylpropargylphosphonium bromide leading in the result of prototropic isomerization of initial adduct to triphenyl-2-diphenylamino-1-propenylphosphonium bromide is realized. By interaction of resulting salt with aqueous alkaly diphenylacetylphosphine oxide is obtained. This product is formed from initial alkaly hydrolysis product – diphenyl-2-diphenylamino-1-propenylphosphine oxide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1987, т. 57, №4, с. 813.
- [2] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Торгомян А.М., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1993, т. 63, вып. 9, с. 2151.
- [3] *Ratts K. W., Partos R.D.* // J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6112.
- [4] *Shweizer E.E., S. De Voc Goff* // J. Org. Chem., 1978, v. 43, №15, p. 2973.

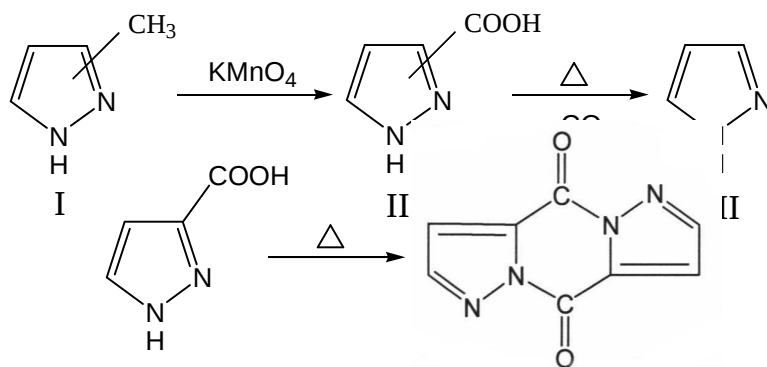
Институт органической химии НТЦ ОФХ
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 I 2008

**Դ. Բ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ
Պ. Ս. ՊՈԳՕՏՅԱՆ
Ա. Վ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ
Դ. Ա. ՔԱՈՏՅԱՆ
Մ. Դ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ**

СИНТЕЗ ПИРАЗОЛА НА БАЗЕ ПРОМЫШЛЕННОГО
3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА

В целях разработки эффективного метода синтеза пиразола (III) – базового продукта для создания замещенных пиразолов, нами осуществлен его синтез на основе легкодоступного промышленного 3(5)-метилпиразола (I) [1] по схеме:



По имеющимся в литературе данным [2], декарбоксилирование 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты (II) приводит к трициклическому соединению в качестве основного продукта реакции.

Нами показано, что при проведении декарбоксилирования соединения II в строго соблюдаемом температурном режиме (280-300°C) можно получить пиразол III с удовлетворительным выходом (50-55%).

Пиразол (III). В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 56 г (0,5 моля) 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты (II) и нагревают содержимое колбы на металлической бани. При достижении температуры бани 280°C начинаются декарбоксилирование и отгонка образовавшегося пиразола. Температура отходящих паров в течение всего периода декарбоксилирования остается в пределах 180-185°C. Декарбоксилирование протекает равномерно и в основном заканчивается в течение 3-4 ч. К концу реакции температуру металлической бани повышают до 300°C. Выход пиразола 18,7 г (55%). Физико-химические

данные полученного соединения III соответствуют литературным [3,4]. Пиразолкарбоновая кислота II синтезирована по известной методике [5].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маретина И.А., Трофинов Б.А.* // Успехи химии, 2000, т. 69, вып. 7, с. 643.
- [2] *Auwers K., Cauer L.* // Ber., 1928, v. 61, p. 2402.
- [3] *Jones R.G.* // J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 3994.
- [4] *Huekel A., Datow B., Simmersbach* // Z. physik. Chem., 1940, v. 186A, p. 129.
- [5] *Knorr L., Macdonald J.* // Ann., 1894, v. 279, p. 217.

ՊԻՐԱԶՈԼԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ 3(5)-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻՑ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Դ. Հ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ,
Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՏՐԱԹՅԱՆ

Մշակվել է պիրազոլի ստացման էֆեկտիվ մեթոդը հիմնված արտադրական 3(5)-մեթիլպիրազոլի օքսիդացման և դեկարբոքսիլացման վրա:

SYNTHESIS OF PYRAZOLE ON THE BASIS OF INDUSTRIAL 3(5)-METHYLPYRAZOLE

H. S. ATTARYAN, G. A. HAKOBYAN, D. H. TADEVOSYAN,
K. S. BADALYAN and G. V. HASRATYAN

Effective synthesis method of pyrazole by oxidizing of industrial 3(5)-methylpyrazole and followed decarboxylation is worked out.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 18 IV 2008

Օ. Տ. ԱՏՏԱՐՅԱՆ
Դ. Ա. ԱԿՈՍՅԱՆ
Դ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ
Կ. Տ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ
Դ. Վ. ԱՏՐԱԹՅԱՆ

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.44+547.48

**ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ
ДИАЛКИЛАМИНОЭТАНОЛОВ ПО МАННИХУ**

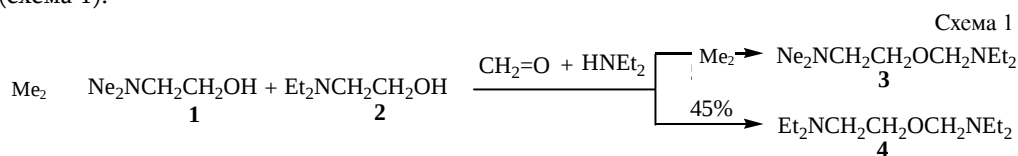
А. Т. ГАПОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 VII 2007

В последние годы в лаборатории механизмов органических реакций Института органической химии НАН Армении обнаружены доказательства, которые поставили под сомнение ряд положений современной органической химии [1]. Принципиальными из них являются факты, согласно которым, роль инициатора химической реакции может играть только положительно заряженная частица, предложение обобщенной теории кислот и оснований и т. д. [1]. К ним можно причислить также полученные нами данные о том, что индукционный эффект алкильных групп распространяется вдоль цепи атомов не на 2-3 [2-4], а до 8-10 связей σ -C-C [5]. Например, в конкурентной реакции, использованной нами для сравнения относительной реакционной способности смеси алканолов, основным продуктом превращения становится продукт аминометилирования высшего члена гомологического ряда. Такое различие в поведении спиртов мы обуславливали донорной силой алкильной группы, оцененной в зарядных единицах ионного характера химической связи (е.и.х.) [1,5].

В ходе установления области приложения и ограничения этого обобщения нами обнаружен факт, который противоречит сделанному ранее обобщению [5]. Оказалось, при аминометилировании смеси диметиламиноэтанола 1 и диэтиламиноэтанола 2 основным продуктом реакции становится не высший, а низший член ряда – третичный аминоэфир 3 (схема 1).



Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H регистрировался на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе $\text{DMSO}-d_4\text{-CCl}_4$, 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

Диэтиламинометилирование смеси 2-диметиламино- и 2-диэтиламиноэтанолов по Манниху. Смесь 0,9 г (0,03 моля) параформальдегида, 2,67 г (0,03 моля) диметиламиноэтанола и 3,5 г (0,03 моля) диэтиламиноэтанола прилили к 2,2 г (0,03 моля) диэтиламина, оставили стоять при температуре 14°C одни сутки и нагревали на водяной бане 1,5 ч. После отгонки легкокипящих фракций перегонкой выделили высококипящую фракцию, кипящую в интервале 75-105°C при 10 мм рт.ст. Общий выход 5,2 г (75,1%). Соотношение соединений 3 и 4 в смеси определили по данным ПМР интегралов синглетных метиленовых протонов группировок OCH_2N и метильных протонов диметиламиногруппы, проявляющихся соответственно при 4,1 и 2,18 м.д. Простой расчет показывает, что в этой смеси соотношение молекул 3 и 4 соответствует пропорции 55:45.

ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՔՅԱՆՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼԱՑՄԱՆ ՔԵՄՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԱՆՆԻԽԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻԱՄ

Ա. Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ

Նկատվել է, որ հալանակ ալկանոլների, դիալկիլամինոէթանոլների շարքում ամինոմեթիլացման ռեակցիայում հիմնականում փոխարկվում է հոմոլոգիական շարքի ավելի կրտսեր անդամը: Ըստ սույն հետազոտության մոլեկուլների այդպիսի քեմոսելեկտիվությունը պայմանավորված է այն փոխազդեցություններով, որոնք տեղի են ունենում ալկանոլային զույգի հիդրոքսիլային ջրածնի ատոմների և ամինո խմբի ազոտի ատոմների ներմոլեկուլային փոխազդեցությունների հետևանքով:

AMINOMETHYLATION CHEMOSELECTIVITY OF DIALKYLAMINOETHANOLS IN MANNICH REACTION

A. T. GAPOYAN

Recently in our laboratory the evidences were described which expose the worthless nature of some well accepted concepts of organic chemistry. Among those are: the assumption, that chemical reaction is initiated solely by positively charged species; the reveal of the facts, that alkyl group induction effects reflect on the chemical properties of molecules even from the 8-10 single bond distances; the suggestion of the first unified acid-base theory in the chemistry etc. We could reveal also, that in the competing conditions the aminomethylation of alkanols mixture leads to the formation of higher, but not the lower member of the homological range. Any exclusion from this generalization was not detected. This range of alkanols reactivity was attributed to the different charge values of the alkyl groups electron donating properties, estimated in the charge units of the partial ionic character (u.i.c.).

However in the case of β -dialkylaminoethanols aminomethylation the regularity was detected, which is in sharp contrast with the above mentioned generalization. More exactly in the diethylaminometylation of the equimolar amounts of β -imethylaminoethanol and β -diethylaminoethanol

predominantly the ether of β -N-dimethylaminoethanol 3, rather than the ether of β -N-diethylaminoethanol 4 was observed.

To find out the correct explanation of the fact on the basis of known concepts seems practically improbable. On that reason this problem was solved in the terms of the unified acid-base theory. It is the new view on the reactivity of atoms, in which all interactions are quantified (estimated) in the partial ionic characters charge units. Therefore the affinities of atoms are estimated which arise in the transition states of those contact. That is why such predictions, as a rule, correspond to experimentally observing data. Thus we become capable to find out the evidences in favor of the reality of the above mentioned anomaly.

It believes that before the main reaction the interaction of the hydroxyl hydrogen atoms (Pauling acids, having the same (+1.24 u.i.c.) charge values) interact with the molecules nitrogen atoms (Pauling bases having the different values of negative charges – -1.1919 and -1.2409 u.i.c., correspondingly). It is evident that in these conditions the expected partial discharge may occur in more extent in latter rather than in former case, and cause the observed mode of chemoselectivity of molecules.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян А.А.* Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. Ереван, Изд. Гитутюн, 2006, 158 с.
- [2] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [3] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [4] *Sykes P.A.* Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman, Singapore, 1996, 416 p.
- [5] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 95.
- [6] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.

ОПЕЧАТКА

По техническим причинам в ходе переписки с авторами при редакторской правке и корректировке статьи «АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БРОМ- И ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ (S)-ТИРОЗИНОВ И ИХ N-ВОС-ЗАЩИЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ», опубликованной в «Химическом журнале Армении», 2007 год, т.60, №1, стр. 61-72, из списка авторов статьи случайно была удалена одна из фамилий и на месте текста описания рентгеноструктурного эксперимента для комплекса **5a** оказался текст из статьи тех же авторов «Диастереоселективное присоединение Ni^{II}-комплекса основания Шиффа (S)-2-[N-(N'-бензил-пролил)амино]бензофенона и глицина к связи C=C этилового эфира α-бромакриловой кислоты» в журнале «Изв. РАН» сер. хим., 2004, №4.

Правильным следует считать следующий список авторов: "А.С. Сагиян, Э.П. Бабаян, А.В. Геолчанян, А.М. Оганесян, В.Н. Хрусталёв, Д.А. Припадчев и В.И. Малеев"

Корректные данные рентгеноструктурного эксперимента приведены ниже.

Рентгеноструктурный анализ комплекса 5a. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 29662 ($R_{\text{int}} = 0.046$) отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD ($T = 120$ K, $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ и ω -сканирование). Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [12]. Основные кристаллоструктурные данные представлены в таблице. Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристалл содержит сольватную молекулу ацетонитрила. Атомы водорода сольватной молекулы ацетонитрила локализованы объективно в разностных фурье-синтезах и включены в уточнение в изотропном приближении с фиксированными позиционными и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$) параметрами. Положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель «наездника») и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для всех остальных групп) параметрами. Абсолютная конфигурация асимметрических центров определена объективно уточнением параметра Флэка (таблица 2). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (Version 5.10) [13]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединения **5a** x CH_3CN депонированы в Кембриджском Банке Структурных Данных.

Атом Ni имеет плоскоквадратную координацию с небольшим искажением вследствие стерических факторов (наличие замещенного бензильного фрагмента при атоме углерода C(2)). Это искажение можно описать как тетраэдрическое скручивание на 11.5° .

Пятичленный металлоцикл Ni(1)-O(1)-C(1)-C(2)-N(1) имеет конформацию конверта с отклонениями атома N(1) от плоскости остальных атомов цикла на 0.186 Å и с псевдоаксиальным расположением более объемистого заместителя при атоме углерода C(2). Шестичленный металлоцикл Ni(1)-N(1)-C(11)-C(12)-C(13)-N(2) имеет конформацию несим-

метричной полуванны (атомы Ni(1) и N(1) выходят из плоскости остальных атомов цикла в одну сторону на 0.618 и 0.371 Å). Конформация пятичленного металлоцикла Ni(1)-N(2)-C(24)-C(25)-N(3) – конверт с отгибом атома N(3) на 0.477 Å. Конформация пролинового гетероцикла N(3)-C(25)-C(26)-C(27)-C(28) также представляет конверт с отгибом атома C(25) на 0.617 Å.

Асимметрические атомы C(2), N(3) и C(25) в молекуле **5a** имеют абсолютные конфигурации *S*, *R* и *S*, соответственно. Наибольший интерес представляет ориентация заместителя CH₂Ph при атоме азота N(3). Этот заместитель имеет эндоориентацию относительно связи N(3)-C(29) с торсионным углом Ni(1)-N(3)-C(29)-C(30) -55.1(2)°. Таким образом, ароматическое ядро находится над атомом никеля, образуя с его средней координационной плоскостью двугранный угол 33.2°. Подобная ориентация реализуется в кристаллах всех ранее изученных аналогичных комплексов никеля с *S*-аминокислотным центром. Отметим, что эндоконформация заместителя CH₂Ph порождает весьма короткие невалентные контакты между атомом никеля и атомами углерода C(30) и C(31) фенильной группы: Ni(1)...C(30) 3.203(3) Å и Ni(1)...C(31) 3.359(3) Å.

Таблица

Основные кристаллографические данные и параметры комплекса **5a**

Соединение	5a x CH ₃ CN
брутто-формула	C ₃₇ H ₃₅ N ₄ O ₄ NiBr
молекулярная масса	738.31
Т, К	120
сингония	ромбическая
пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	9.0855(6)
<i>b</i> , Å	11.9491(8)
<i>c</i> , Å	30.983(2)
α, град.	90
β, град.	90
γ, град.	90

Продолжение таблицы

$V, \text{\AA}^3$	3363.6(4)
Z	4
$d_c, \text{\AA} \cdot \text{см}^{-3}$	1.458
$F(000)$	1520
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.811
$2\theta_{\text{max}}, \text{град.}$	56
число измеренных отражений	29662
число независимых отражений	8061
число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	6161
число уточняемых параметров	425
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0374
wR_2 (все данные)	0.0774
GOF	1.023
Параметр Флэка	0.000(7)
$T_{\text{min}}; T_{\text{max}}$	0.660; 0.716

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, 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.

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 в программе Microsoft Word.

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

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

ԲՈՎԱՆԳԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Բնդեանութ և ֆիզիկական քիմիա

Շահինյան Շ.Է. Ացետալդեհիդի և պրոպիոնալդեհիդի հավելումների ազդեցությունը ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման պրոցեսի վրա.....	145
Խաչատուրյան Ն.Ռ. Մեթանի օքսիդացումը մեթանոլի ոչ իզոթերմ պայմաններում, երկսեկցիոն ռեակտորում: Կինետիկական առանձնահատկությունները.....	153
Յամուկյան Ս.Հ., Մամուկյան Խ.Վ., Խառատյան Ս.Լ. Փոշենման նիկելի ստացումն այրման ռեժիմում նիկելի հիմային կարբոնատի վերականգնմամբ.....	159
Շահինյան Շ.Է., Մանթաշյան Ա.Հ. Ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման կինետիկ առանձնահատկությունները.....	167
Խաչատուրյան Ն.Ռ., Մանթաշյան Ա.Հ. Մեթանի օքսիդացումը մեթանոլի ոչ իզոթերմ պայմաններում, երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում: Պրոպանի հավելումների ազդեցությունը.....	179

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Հովհաննիսյան Ռ.Մ. «Ռաֆաելիտներ» դասի ապակեբյուրեղային նյութերի ջերմային ընդարձակումը.....	190
Հարությունյան Ս.Հ. Ֆենոլային միացությունների արկիլումը նոսր ջրային լուծույթներում.....	206

Օրգանական քիմիա

Կարապետյան Վ.Ա. 1-Ամինոպիրոլների և 1-ազաքսանտոնների սինթեզ ենոլների 1,3-բիս(սիլիլային եթերների) էլեկտրոֆիլներով հարուցվող ցիկլացումով.....	210
Սաղիյան Ա.Ս., Մանասյան Լ.Լ., Սիմոնյան Ա.Մ., Դոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Է.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Նոր հետերոցիկլիկ տեղակալված ոչ սպիտակուցային α-ամինաթթվի (S)-2-(2'-ամինա-2'-կարբօքսիէթիլ)ամինա 3-ազա-1-թիա-7-օքսա-8-դիմեթիլսպիրո-[4,4]-2-նոնեն-1,6-դիոնի ասիմետրիկ սինթեզը.....	216
Բաղդասարյան Հ.Բ., Խաչատրյան Ա.Վ., Պողոսյան Պ.Ս., Ինճիկյան Մ.Հ. Ջորրորդային ամոնիումային ազերի հետ տրիֆենիլֆոսֆինբրոմհիդրատի փոխազդեցության ժամանակ նուկլեոֆիլ տեղակալման արդյասիքների առաջացումը.....	222
Ավետիսյան Ա.Ա., Խաչատրյան Լ.Ա., Կարապետյան Լ.Ֆ., Սահակյան Լ.Հ. 2-Ցիան-3-մեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի բրոմացման ռեակցիաների ուսումնասիրությունը.....	226
Մեսրոպյան Է.Գ., Ավետիսյան Ա.Ա., Գալստյան Ա.Ս., Տեր-Վարդանյան Լ.Ռ. Ալիլդիդիդիլների փոխազդեցությունը ազեպանի և հեքսամեթիլենդիամինի հետ.....	231
Հորոսյան Ն.Գ., Բալյան Բ.Վ., Պետրոսյան Ա.Լ., Չորանյան Ժ.Ա. Դիմեթօքսիացետիլենային ածանցյալների սինթեզը 1,1-դիմեթիլ-5-հեքսեն-2-ինիլմեթիլ էսթերի հիման վրա.....	237
Դովլաթյան Վ.Վ., Ջիվանշիրյան Թ.Լ., Ավետիսյան Ֆ.Վ., Համբարձումյան Է.Ն., Ռոսկանյան Ա.Ս., Ենգոյան Ա.Փ. Պոտենցիալ պետիցիդային ակտիվությամբ միացությունների սինթեզը [1,3,4]-թիադիազոլ-2,5-դիթիոնի հիմքի վրա.....	242
Իրադյան Մ.Ա., Իրադյան Ն.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Վ., Ստեփանյան Հ.Մ., Ղարիբջանյան Բ.Տ. 4-Նիտրո-5-թիոմիդազոլի ածանցյալների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը.....	254

Հակոբյան Ն.Ձ. <i>N-(դիֆենիլացետիլ)-4-ամրնոբենզոական թթվի ամիդների սինթեզը</i>	259
Դավլարյան Վ.Վ., Գոմկյան Տ.Ա., Կարապետյան Ա.Վ., Ենգոյան Ա.Փ. <i>Քլոր տեղակալված ազինիլօքսիպիրիդազոնների սինթեզը և նրանց մի շարք փոխարկումները</i>	264
Իլյադյան Մ.Ա., Իրադյան Ն.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Վ., Ստեփանյան Հ.Մ. <i>2-Ֆենիլիսիդազոլ[1,2-<i>a</i>]պիրիդինի ածանցյալների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը</i>	273
Աթթարյան Օ.Ս., Հակոբյան Գ.Ա., Բադալյան Կ.Ս., Հասրաթյան Գ.Վ. <i>Պիրազոլային օդակի մեթիլ խմբերի ազդեցություն 1-վինիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների հոմոլոգիաներացման վրա</i>	280

Նամակներ խմբագրությանը

Բաղդասարյան Հ.Բ., Պողոսյան Պ.Ս., Խաչատրյան Ա.Վ., Փանոսյան Գ.Ա., Ինճիկյան Մ.Հ. <i>Տրիֆենիլպրոպարգիլֆոսֆոնիում բրոմիդի փոխազդեցությունը դիֆենիլամինի հետ և ստացված արգասիքի հիմնային հիդրոլիզը</i>	285
Աթթարյան Հ.Ս., Հակոբյան Գ.Ա., Թադևոսյան Դ.Հ., Բադալյան Կ.Ս., Հասրաթյան Գ.Վ. <i>Պիրազոլի ստացումը արտադրական 3(5)-մեթիլպիրազոլից</i>	288

Քննարկման կարգով

Գափոյան Ա.Թ. <i>Դիակիլիսամինոէթանոլների ամինոմեթիլացման քեմոսեկեկտիվությունը Մաննիխի ռեակցիայում</i>	290
--	-----

Վրիպակ	294
--------------	-----

Կանոններ հեղինակների համար	297
----------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Шагинян Ш.Э.</i> Влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на холодные пламена циклогексана	145
<i>Хачатурян Н.Р.</i> Неизотермическое окислительное превращение метана в метанол в двухсекционном проточном реакторе. Кинетические особенности.....	153
<i>Ямукян М.А., Манукян Х.В., Харатян С.Л.</i> Получение порошкообразного никеля восстановлением основного карбоната никеля в режиме горения.....	159
<i>Шагинян Ш.Э., Манташян А.А.</i> Кинетические особенности холодно-пламенного окисления циклогексана	167
<i>Хачатурян Н.Р., Манташян А.А.</i> Неизотермическое окислительное превращение метана в метанол в двухсекционном проточном реакторе. Влияние добавок пропана	179

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Оганесян Р.М.</i> Термическое расширение стеклокристаллических материалов класса "рафаелитов".....	190
<i>Арутюнян С.А.</i> Алкилирование фенола в разбавленных водных растворах.....	206

Органическая химия

<i>Карапетян В.А.</i> Синтез 1-аминопирролов и 1-азаксантонов циклизацией 1,3-бис(силиловых эфиров енолов) электрофилами.....	210
<i>Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Симонян А.М., Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i> Асимметрический синтез новой гетероциклически замещенной небелковой α -аминокислоты — (S)-2-(2'-амино-2'-карбоксиэтил)амино-3-аза-1-тиа-7-окса-8,8-диметилспиро-[4,4]-2-нонен-1,6-диона ...	216
<i>Багдасарян Г.Б., Хачатрян А.В., Погосян П.С., Инджикян М.Г.</i> Образование продуктов нуклеофильного замещения при взаимодействии гидробромида трифенилфосфина с четвертичными аммониевыми солями.....	222
<i>Аветисян А.А., Хачатрян Л.А., Карапетян Л.Ф., Саакян Л.А.</i> Бромирование 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметил-2-бутен-4-олида и синтезы на основе полученного продукта	226
<i>Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Тер-Варданян Л.Р.</i> Взаимодействие гексаметилендиамина и азепана с аллилглицидиловым эфиром.....	231
<i>Обосян Н.Г., Балян К.В., Петросян А.Л., Чобанян Ж.А.</i> Синтез диметоксиацетиленовых производных на основе 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира.....	237
<i>Довлатян В.В., Дживанишчян Т.Л., Аветисян Ф.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.</i> Синтез соединений с потенциальной пестицидной активностью на базе [1,3,4]-тиадиазол-2,5-дитиона.....	242

<i>Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В., Степанян Г.М., Гарибджанян Б.Т.</i> Синтез и биологическая активность производных 4-нитро-5-тиомидазола	254
<i>Акопян Н.З.</i> Синтез амидов N-(дифенилацетил)-4-аминобензойной кислоты	259
<i>Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Карапетян А.В., Енгоян А.П.</i> Синтез и некоторые превращения хлорзамещенных азинилоксипиридазонов	264
<i>Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.</i> Синтез и биологическая активность производных 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридина	273
<i>Аттарян О.С., Акопян Г.А., Бадалян К.С., Асратян Г.В.</i> Влияние метильных групп пиразольного кольца на гомополимеризацию 1-винил-4-формилпиразолов	280
Письма в редакцию	
<i>Багдасарян Г.Б., Погосян П.С., Хачатрян А.В., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.</i> Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида с дифениламином и щелочной гидролиз полученного продукта	285
<i>Аттарян О.С., Акопян Г.А., Тадевосян Д.А., Бадалян К.С., Асратян Г.В.</i> Синтез пиразола на базе промышленного 3(5)-метилпиразола	288
В порядке дискуссии	
<i>Гапоян А.Т.</i> Хемоселективность аминометилирования диалкиламиноэтанола по Манниху	290
Опечатка	294
Правила для авторов	297

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Shahinyan Sh.E.</i> The influence of acetaldehyde and propionaldehyde additions in the cyclohexane cool flame oxidation.....	145
<i>Khachatryan N.R.</i> Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section reactor. Kinetic peculiarities	153
<i>Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.</i> Obtaining of nickel powder under the combustion mode by reduction of basic nickel carbonate.....	159
<i>Shahinyan Sh.E., Mantashyan A.A.</i> Kinetic peculiarities of cyclohexane cool flame oxidation.....	167
<i>Khachatryan N.R., Mantashyan A.A.</i> Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the section flow reactor. Influence of propane additions.....	179

Anorganic and Analytic Chemistry

<i>Hovhannisyan R.M.</i> Thermal expansion of "rafaelites"-type glass ceramics	190
<i>Harutyunyan S.H.</i> The alkylation of phenol in diluted water solutions	206

Organic Chemistry

<i>Karapetyan V.A.</i> Synthesis of 1-aminopyrroles and 1-azaxanthenes by cyclization of 1,3-bis(silyl enol ethers) with electrophiles	210
<i>Saghiyan A.S., Manasyan L.L., Symonyan A.M., Ghochikyan T.V., Haroutunyan E.V., Haroutunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> Asymmetric synthesis of heterocyclic substituted non proteinogenic α -aminoacid - (S)-2-(2'-amino-2'-carboxyethyl)amino-3-aza-1-tia-7-oxa-8,8-dimethylspiro- [4,4]-2-nonen-1,6-dione	216
<i>Baghdasaryan G.B., Khachatryan A.V., Poghosyan P.S., Injikyan M.H.</i> Formation of nucleophilic substitution products by interaction of triphenylphosphine hydrobromide with quaternary ammonium salts	222
<i>Avetissyan A.A., Khachatryan L.A., Karapetyan L.F., Sahakyan L.A.</i> The study of the bromination reactions of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olid.....	226
<i>Mesropyan E.G., Galstyan A.S., Avetissyan A.A., Ter-Vardanyan L.R.</i> The reaction of allylglycidylether with azepane and hexamethylenediamine.....	231
<i>Hobosyan N.G., Balyan K.V., Petrossyan A.L., Chobanyan J.A.</i> Synthesis of dimethoxyacetilene derivatives in the base of 1,1-dimethyl-5-hexen-2-ynylmethyl ester.....	237
<i>Dovlatyan V.V., Juvanshiryan T.L., Avetisyan F.V., Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P.</i> The synthesis of the compounds with potential pesticide activity on the base of [1,3,4]-thiadiazol-2,5-dithion	242

<i>Iradyan M.A., Iradyan N.S., Paronikyan R.V., Stepanyan G.M., Garibdjanyan B.T.</i> Synthesis and biological activity of the 4-nitro-5-thioimidazole derivatives	254
<i>Hakobyan N.Z.</i> Synthesis of amides of N-(diphenylacetyl)-4-aminobenzoic acid	259
<i>Dovlatyan V.V., Gomktsyan T.A., Karapetyan A.V., Yengoyan A.P.</i> Synthesis and transformations of chlorosubstituted azinyloxypyridazones	264
<i>Iradyan M.A., Iradyan N.S., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M.</i> Synthesis and biological activity of 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine derivatives	273
<i>Attaryan H.S., Hakobyan G.A., Badalyan K.S., Hasratyan G.V.</i> Influence of methyl groups of pyrazole ring on copolymerization of 1-vinyl-4-formylpyrazoles	280

Letters to Editors

<i>Baghdasaryan G.B., Poghosyan P.S., Khachatryan A.V., Injikyan M.H.</i> Interaction of triphenylpropargylphosphonium bromide with diphenylamine and alkaline hydrolysis of resulting product	285
<i>Attaryan H.S., Hakobyan G.A., Tadevosyan D.H., Badalyan K.S., Hasratyan G.V.</i> Synthesis of pyrazole on the basis of industrial 3(5)-methylpyrazole.....	288

For Discussion

<i>Gapoyan A.T.</i> Aminomethylation chemoselectivity of dialkylaminoethanols in Mannich reaction	290
Misprint	294
Rules for Authors	297