

#### Գ.Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ն.Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

### 1,3-ԴԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՄԲ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ուսումնասիրվել է ագետաքաղցախաթթվական եթերի և մալոնաթթվական եթերի ալկիլումը՝ բենզիլքլորիդով միկրոալիքային ճառագայթմամբ: Ալկիլման նոր ուսումնասիրման եղանակը համեմատվել է միջֆազային կատալիզի (ՄՖԿ) պայմաններում նույն ռեակցիայի իրականացման սովորական եղանակի հետ: Որպես կատալիզատոր կիրառվել է չորրորդային ամոնիումային աղ՝ ՏԷԲԱՔ: Ցույց է տրվել, որ ՄՖԿ բենզիլացումը, համատեղելով միկրոալիքային ճառագայթման հետ, նպաստում է ուսումնասիրվող 1,3-դիկետոնների ածանցյալների մոնոբենզիլացմանը:

**Առանցքային բառեր.** միջֆազային կատալիզ, միկրոալիքային ճառագայթում, ագետաքաղցախաթթվական եթեր, մալոնաթթվական եթեր, բենզիլքլորիդ, ալկիլում:

**Ներածություն:** Միկրոալիքային (ՄԱ) ճառագայթման կիրառումը հեռանկարային ուղղություն է ռեսուրսա- և էներգախնայողական, բնապահպանական անվտանգ նոր տեխնոլոգիաներ ստեղծելու համար: Ներկայումս ՄԱ ճառագայթումը լայնորեն կիրառվում է գիտության և տեխնիկայի տարբեր ճյուղերում ինչպես լաբորատոր մակարդակով, այնպես էլ՝ արդյունաբերական մասշտաբով:

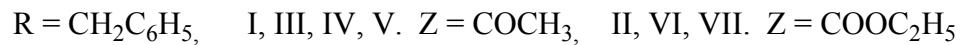
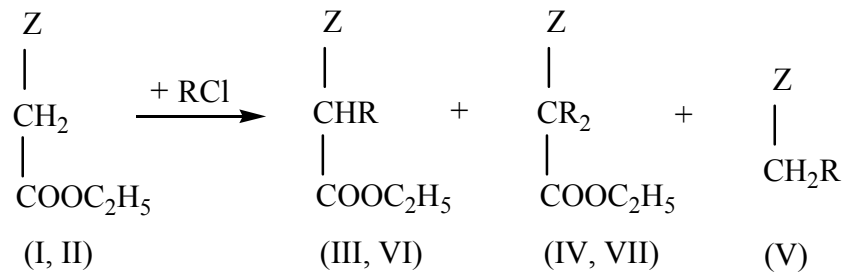
Օրգանական սինթեզում ՄԱ ճառագայթմամբ հնարավոր է զգալիորեն արագացնել ռեակցիաները և բարձրացնել նպատակային նյութերի ելքը, նվազեցնել խեժագոյացումը: ՄԱ ճառագայթումը խիստ կարևոր գործիք է կանաչ քիմիայի զարգացման համար:

1,3-դիկետոնները՝ ագետաքաղցախաթթվական եթերը (ԱՔԷ) և մալոնաթթվական եթերը (ՄԷ), լայնորեն կիրառվում են նուրբ օրգանական սինթեզում բարձր ակտիվությամբ օժտված տարբեր պրեպարատներ ստանալու համար: Արդիական է աշխատանքում ներկայացվող ԱՔԷ-ի և ՄԷ-ի ալկիլումը ՄԱ ճառագայթմամբ մթնոլորտային ճնշման տակ: Այս եղանակի առավելություններն են՝ ջերմակրի բացակայությունը, փորձի մաքրությունը, ռեակցիոն զանգվածի գործնականորեն ակնթարթային տաքացումը մինչև տրված ջերմաստիճան և, հատկապես, ավանդական լուծիչի փոխարինումը բարձրաեռ և բևեռային լուծիչով [1,2]:

ՄԱ ճառագայթման նպատակներից են ելանյութերի դիսոցման դյուրինացումը և ռեակցիոն միջավայրի տաքացումը: ՄԱ ճառագայթումը կարելի է իրականացնել նաև սովորական տնտեսական ՄԱ վառարանում՝ դրանում նախապես տեղադրելով միկրոալիքներ ուղղորդող սարքավորում:

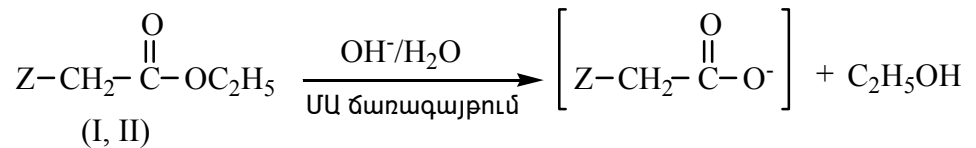
**Արդյունքների քննարկում:** Նախկինում ցույց է տրվել, որ ջրահիմնային միջավայրում չորրորդային ամոնիումային աղի (ՉԱԱ) առկայությամբ ԱՔԷ-ն ալկիլվում է՝ առաջացնելով մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ [3,4]:

Այս աշխատանքում ԱՔԷ-ի (I) և ՄԷ-ի (II) ալկիլումն ուսումնասիրվել է ՄԱ ճառագայթման պայմաններում, և արդյունքները համեմատվել սովորական միջֆազային կատալիզի (ՄՖԿ) պայմաններում իրականացվածի հետ:



Հայտնի է, որ ՄԱ ազդակը նպաստում է ռեակցիոն միջավայրի արագ և բավարար տաքացմանը, ինչպես նաև ակտիվացնում մոլեկուլները՝ առաջացնելով իոններ և ռադիկալներ [1,2]:

Ջրային հիմքով՝ «հեղուկ-հեղուկ» ՄՖԿ համակարգում, ՄԱ ճառագայթման պայմաններում տեղի ունի ուսումնասիրվող միացությունների բարդ եթերային կապի հիդրոլիզ:



ԱՔԷ-ի և ՄԷ-ի ալկիլումը բենզիլքլորիդով ուսումնասիրվել է նաև ՄՖԿ «պինդ- հեղուկ ֆազ» համակարգում թե՛ ջերմային տաքացմամբ, թե՛ ՄԱ ճառագայթմամբ՝ կանխելու համար ելանյութերի հիդրոլիզը: Որպես ՉԱԱ-կատալիզատոր օգտագործվել է տրիէթիլբենզիլամոնիումի քլորիդը (ՏԷԲԱՔ), որպես հիմք՝ կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթը և չոր փոշին:

ՄԱ ճառագայթման պայմաններում դիկետոնային միացություններն ալկիլվում են՝ գոյացնելով համապատասխան արգասիքներ, որոնցում գերիշխում է մոնոբենզիլացված արգասիքի ելքը: ԱՔԷ-ի ալկիլման ժամանակ տեղի ունի նաև

կարբոքսիլթիլային խմբի պոկում՝ բենզիլացետոնի գոյացմամբ: Նման ընթացք չի դիտարկվել ՄԷ-ի դեպքում, հավանաբար՝ այդ միացության ավելի արագ դի-բենզիլացման հետևանքով:

**Մեթոդիկան և հետազոտության արդյունքները:** ՄԱ ճառագայթումն իրականացվել է Электроника СП-23 ЗИЛ մակնիշի (Ռուսաստան) ՄԱ վառարանում, հաճախականությունը՝ 2450 ՄՀg: Վառարանը հագեցվել է ուղղանկյուն ալիքատարով:

Հեղուկային քրոմատագրումն իրականացվել է Shimadzu-Japan սարքով հագեցված դիոդա-մատրիցային դետեկտորով, NUCLEOSIL 100-5 աշտարակով՝ C18 չափի 150 x 4,6 մմ, սորբենտի մասնիկների տրամագիծը՝ 5 մկմ, մակնիշը՝ Macherey-Nagel (Գերմանիա): Հեղուկացումն իրականացվել է իզոկրատիկ ռեժիմով:

1,3-դիկետոնները բենզիլքլորիդով ակիլվում են ԱՔԷ (ՄԷ), բենզիլքլորիդի, հիմք, ՉԱԱ ելանյութերի 1:1,2:2:0,1 մոլային հարաբերակցությամբ: Ռեակցիոն խառնուրդը տաքացվում է ջերմային և միկրոալիքային ճառագայթման եղանակներով:

**Ջերմային տաքացման պայմաններում ԱՔԷ-ի և ՄԷ-ի ակիլումը բենզիլքլորիդով ՏԷԲԱԲ-ի առկայությամբ՝ կիրառելով կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթը:** Կոլբայի մեջ, որին ամրացվում են կաթեցնող ձագար, մեխանիկական խառնիչ և հետադարձ սառնարան, լցվում է ԱՔԷ-ի, բենզիլքլորիդի, ՏԷԲԱԲ-ի խառնուրդ և ինտենսիվ խառնվում եռացող ջրային բաղնիքի վրա: Այնուհետև 10 Ն KOH-ի ջրային լուծույթը հավասարաչափ կաթեցվում է 20 րոպեի ընթացքում: Տաքացումը շարունակվում է ևս 20 րոպե: Ռեակցիոն խառնուրդը լուծահանվում է դիէթիլէթերով, եթերային լուծույթը չորացվում նատրիումի սուլֆատով: Եթերային լուծույթից թորվում է լուծիչը, իսկ մնացորդի վակուում թորմամբ առանձնացվում են բենզիլացետոն (V) 24% ելքով,  $T_{\text{տմ}}=98-99^\circ\text{C}/5\text{մմ սնդ.սյուն, } n_D^{20}=1,5120$ , բենզիլացետաքացախաթթվական եթեր (III) 28% ելքով,  $T_{\text{տմ}}=110-112^\circ\text{C}/2\text{մմ սնդ.սյուն, } n_D^{20}=1,5030$ , դիբենզիլացետաքացախաթթվական եթեր (IV) 26% ելքով,  $T_{\text{տմ}}=150-155^\circ\text{C}/1\text{մմ սնդ.սյուն, } n_D^{20}=1,5251$  [4]:

Համանման եղանակով ստացվել է բենզիլմալոնաթթվական եթեր (VI) 51% ելքով,  $T_{\text{տմ}}=128-132^\circ\text{C}/2\text{մմ սնդ.սյուն, } n_D^{20}=1,4910$ , դիբենզիլմալոնաթթվական եթերի (VII) հետքեր:

**Ջերմային տաքացման պայմաններում ԱՔԷ-ի և ՄԷ-ի ակիլումը բենզիլքլորիդով ՏԷԲԱԲ-ի առկայությամբ՝ կիրառելով կալիումի հիդրօքսիդի չոր փոշին:** Մեխանիկական խառնիչով և հետադարձ սառնարանով հագեցած կոլբայում լցվում են ԱՔԷ-ի (ՄԷ-ի), բենզիլքլորիդի, ՏԷԲԱԲ-ի, փոշի KOH-ի խառնուրդ և ինտենսիվ խառնվում եռացող ջրային բաղնիքի վրա: Ռեակցիայի տևո-

դրությունը և արգասիքների անջատումը՝ վերը նկարագրված ձևով: Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

**ՄԱ ճառագայթման պայմաններում ԱՔԷ-ի և ՄԷ-ի ալկիլումը բենզիլքլորիդով ՏԷԲԱՔ-ի առկայությամբ՝ կիրառելով կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթը:** Կուլբայի մեջ լցվում է ԱՔԷ-ի (ՄԷ-ի), բենզիլքլորիդի, ՏԷԲԱՔ-ի, 10 Ն KOH-ի ջրային լուծույթի խառնուրդ և տեղադրվում ՄԱ վառարանում: Գործընթացը շարունակվում է 10 րոպե: Ռեակցիոն խառնուրդը լուծահանվում է դիէթիլէթերով, էթերային լուծույթը չորացվում նատրիումի սուլֆատով: Եթերային լուծույթից թորվում է լուծիչը: Ռեակցիոն արգասիքների հետազոտումը կատարվել է հեղուկային քրոմատագրով: Ռեակցիայի ընթացքը բնորոշվել է հայտնաբերված էթիլսպիրտի քանակությամբ (աղյուսակ):

**ՄԱ ճառագայթման պայմաններում ԱՔԷ-ի և ՄԷ-ի ալկիլումը բենզիլքլորիդով ՏԷԲԱՔ-ի առկայությամբ՝ կիրառելով կալիումի հիդրօքսիդի չոր փոշին:** Կուլբայի մեջ լցվում է ԱՔԷ-ի (ՄԷ-ի), բենզիլքլորիդի, ՏԷԲԱՔ-ի, փոշի KOH-ի խառնուրդ և տեղադրվում ՄԱ վառարանում: Գործընթացը շարունակվում է 10 րոպե: Ռեակցիոն խառնուրդը լուծահանվում է դիէթիլէթերով, էթերային լուծույթը չորացվում նատրիումի սուլֆատով: Եթերային լուծույթից թորվում է լուծիչը: Ռեակցիոն արգասիքների հետազոտումը կատարվել է հեղուկային քրոմատագրով (աղյուսակ):

Աղյուսակ

1,3-դիկետոնների ալկիլումը 1,2-համարժեքային քանակությամբ բենզիլքլորիդով միջֆազային կատալիզի պայմաններում

1,3-դիկետոն	Հիմք	Ռեակցիայի արգասիքները (ելքը, %)	
		ջերմային տաքացման դեպքում*	ՄԱ ճառագայթման դեպքում**
ԱՔԷ	10 Ն KOH-ի ջրային լուծույթ	III (28), IV (26), V (24),	հիդրոլիզ՝ քանակական էթանոլի գոյացում
ՄԷ		VI (51), VII (հետքեր),	հիդրոլիզ
ԱՔԷ	KOH-ի չոր փոշի	III (20), IV (46), V (18),	III (60), V (հետքեր)
ՄԷ		VI (62),	VI (67), VII (18)

\*) տևողությունը 40 րոպե, 85-87°C-ում

\*\*) տևողությունը 10 րոպե, 60-80°C-ում

Աղյուսակի տվյալներից հետևում է, որ ՄԱ ճառագայթման զուգակցումը ՄՖԿ «պինդ-հեղուկ ֆազ» համակարգին նպաստում է դիկետոնների բենզիլքլորիդով բարձր ընտրողականությամբ ալկիլմանը՝ մոնոբենզիլացված արգասիքի գոյացմամբ: ՄՖԿ «հեղուկ-հեղուկ» համակարգում տեղի ունի դիկետոնների հիդրոլիզ:

## ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Deshayes S., Liagre M., Loupy A., Luche J.L., Petit A.** Microwave activation in phase transfer catalysis // *Tetrahedron*. -1999. -55. –P.10851–10870.
2. **Карре С.О.** Controlled microwave heating in modern organic synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2004. -43. -P. 6250–6284.
3. **Торосян Г.О., Паравян С.Л., Бабаян А.Т.** Алкилирование ацетоуксусного эфира // *Арм. хим. ж.* -1980. -Т. 33, №11. -С. 927-930.
4. **Հովհաննիսյան Ն.Ռ., Թորոսյան Գ.Հ.,** Ացետաքացախաթթվական էթերի ընտրողական ալկիլումը // *ՀԱՊՀ Լրաբեր. Գիտ. հոդվածների ժողովածու.* -2016.- Մաս 2.- էջ 810-814:

**Г.О. ТОРОСЯН, Н.Р. ОГАНЕСЯН**

### **АЛКИЛИРОВАНИЕ 1,3-ДИКЕТОНОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Исследовано алкилирование ацетоуксусного эфира и малонового эфира бензилхлоридом микроволновым излучением. Проведено сравнение вновь изученного метода алкилирования с обычным методом проведения той же реакции в условиях межфазного катализа (МФК). В качестве катализатора использована четвертичная аммониевая соль – ТЭБАХ. Показано, что проведение МФК бензилирования в совмещении с микроволновым излучением способствует монобензилированию изучаемых 1,3-дикетонных производных.

**Ключевые слова:** межфазный катализ, микроволновое излучение, ацетоуксусный эфир, малоновый эфир, бензилхлорид, алкилирование.

**G.H. TOROSYAN, N.R. HOVHANNISYAN**

### **ALKYLATION OF 1, 3-DIKETONS IN PHASE TRANSFER CATALYSIS BY MICROWAVE RADIATION**

The alkylation of acetoacetic ester and malonic ester with benzylchloride by MW radiation is investigated. A comparison of the newly studied technique of alkylation with the usual method of alkylation. As the catalyst, quaternary ammonium salt – TEBAH has been used. It is shown that the conduct of the phase transfer catalysis benzylation in combination with MW radiation contributes to monobenzylation of the studied 1, 3-diketone derivatives.

**Keywords:** phase transfer catalysis, microwave radiation, acetoacetic ether, malonic ether, benzylchloride, alkylation.