

Пленки, обработанные в парах воды, были аморфными. При обработке в кипящей воде кристаллизация в пленках начиналась уже через 15 мин (пленки из ТБОТ и ПБОТ)— 30 мин (пленки из ТЭОТ). При дальнейшем кипячении происходит существенное упорядочение структуры пленки, и, если для начальной стадии кристаллизации характерны размытые широкие кольца на электронограммах, что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры, то обработка в кипящей воде в течение 3 ч приводит к формированию анатаза с достаточно высокой степенью совершенства кристаллов. В пленках, обработанных в течение 1 ч в кипящей воде, зафиксировано образование игольчатых текстур. В случае ТЭОТ и ТБОТ возникшая текстура исчезает при увеличении времени обработки, что свидетельствует о существенной перестройке в расположении микрочастиц TiO_2 . При обработке в кипящей воде предварительно прогретых пленок текстура отсутствует, что, вероятно, связано с различиями в процессах, происходящих при обработке в кипящей воде исходной пленки Ti -содержащего полимера и предварительно прогретой пленки, в которой процессы гидролиза и полимеризации к моменту начала обработки прошли значительно глубже, чем в исходной.

На основании полученных данных можно высказать предположение о том, что в присутствии воды в первоначально образовавшейся пленке происходит полный гидролиз с формированием достаточно упорядоченного диоксида титана, тогда как при термической обработке пленки, представляющей собой полимерный продукт неполного гидролиза алкоксида титана, в результате термодеструкции полимера образуется рыхлая неупорядоченная структура диоксида титана, вследствие чего температура формирования кристаллической фазы в таких пленках существенно выше, чем в случае пленок, обработанных в воде при температуре кипения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова Т. Н. Интерференционные покрытия.— Л., 1973.
2. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике.— Л., 1972.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. 636579, G 03c (СССР). Фотографический материал.— Оpubл. в БИ, 1978, № 49.
4. Добычин Д. П., Погодаев А. К.— Опт.-мех. пром., 1959, № 12, с. 25.
5. Крылова Т. Н., Багдыкьянц Г. О.— Опт. и спектр., 1960, т. 9, № 5, с. 644.
6. Лук Т. Л., Овчинников Д. М., Горошко Н. Н., Соколов В. Г. Гидролитические пленки диоксида титана.— Рукопись деп. в ВИНТИИ, № 2520-81. Деп. от 28.05.81.
7. Андрианов К. А., Львов С. В., Спектор В. Н., Камарицкий Б. А.— ЖПХ, 1975, т. 48, № 11, с. 2371.
8. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография.— М., 1956, с. 54.
9. Vicarini M. A., Nicolaou G. A., Teichner S. J.— Bull. de la Société chimique de France, 1970, № 5, с. 1651.

Поступила в редакцию
22.03.83.

Кафедра неорганической химии

УДК 547.288.2+547.711

Г. И. ПОЛОЗОВ, И. Г. ТИШЕНКО

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИГАЛОКАРБЕНОВ И ФЕНИЛАЗИДА К ЭПОКСИЕНАМИНАМ

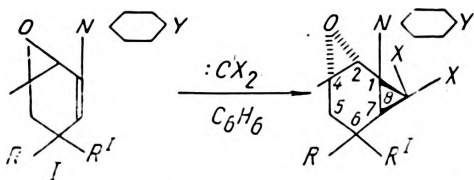
Взаимодействие енаминов с карбенами [1—4] приводит к образованию аминокклопропанов — интересных интермедиатов в синтезе алкилированных карбонильных соединений [5], высших гомологов непредельных циклических α -галокетонов [6], А-гомостероидов [7].

В настоящем сообщении приводятся новые данные по присоединению дихлор- и дибромкарбенов, а также фенилазида, к некоторым алициклическим эпоксиенаминам, синтезированными нами ранее [8]. Показано, что дихлоркарбен, полученный по методу Макоши [9], и дибромкарбен, генерированный в условиях межфазного катализа согласно [10], в растворе бензола присоединяются по двойной связи эпоксиенаминов I а-г с

Синтезированные соединения II—IV

Соединение	Выход, %	t _{пл.} , °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Спектры ПМР (δ, м. д.; J, Гц)
			C	H	N		C	H	N	
IIa	50	98—99	51,84	6,42	4,87	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ Cl ₂	51,81	6,16	5,04	1,22, (3H); 1,47 _s (1H); 1,5—2,1 _m (8H); 2,6—3,0 _m (4H); 3,21 _s (1H, J=1,7); 3,59 _t (4H, J=4,5)
б	89	108—109	55,59	6,82	4,41	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ Cl ₂	54,91	6,92	4,57	0,98 _t (3H); 1,00 _t (3H); 1,02 _t (3H); 1,16 _s (1H, J=2,0); 1,44 _{dd} (2H, J=15,4); 2,5—3,0 _m (4H); 3,11 _s (J=2,0, 1H); 3,58 _t (4H, J=5,0)
в	67	78—79	59,46	7,86	4,38	C ₁₃ H ₁₇ NOCl ₂	59,22	7,62	4,60	1,04 _t (6H); 1,07 _t (3H); 1,21 _s (1H, J=1,8); 1,54 _{dd} (2H, J=15,2); 1,3—1,6 _m (6H); 2,6—3,0 _m (4H); 3,19 _s (1H, J=1,8)
г	63	143—144	53,14	7,25	4,29	C ₁₃ H ₁₇ NOCl ₂ HCl	52,88	7,10	4,11	1,21 _s (3H, J=7,0); 1,37 _t (3H); 1,45 _s (1H, J=2,0); 1,6—2,5 _m (10H); 3,43 _s (1H, J=2,0); 3,5—4,0 _m (5H)
IIIa	20	85—86	39,53	4,48	3,57	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ Br ₂	39,26	4,67	3,82	1,23 _t (3H); 1,58 _s (1H); 1,6—2,2 _m (4M); 3,20 _s (1H, J=2,0); 3,62 _t (4H, J=4,8)
б	25	107—108	42,71	5,44	3,29	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ Br ₂	42,56	5,36	3,54	1,12 _t (3H); 1,18 _t (3H); 1,28 _t (3H); 1,38 _s (1H, J=2,2); 2,0 _{dd} (2H, J=15,0); 2,7—3,1 _m (4H); 3,25 _s (1H, J=2,2); 3,66 _t (4H, J=4,5)
IVa	45	115—116	70,61	8,37	15,85	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ O	70,54	8,31	16,45	1,09 _t (3H); 1,28 _t (6H); 1,3—1,8 _m (8H); 2,2—2,8 _m (4H); 3,17 _t (1H); 4,04 _t (1H); 6,9—7,8 _m (5H)
б	41	136—137	67,17	7,74	16,46	C ₁₉ H ₂₈ N ₃ O ₂	66,61	7,65	16,36	1,08 _t (3H); 1,25 _t (3H); 1,30 _t (1H); 1,51 _{dd} (2H, J=15,5); 2,2—2,8 _m (4H); 3,21 _t (1H); 3,66 _t (4H, J=4,5); 6,9—7,8 _m (5H)

образованием аддуктов II а-г и III а, б с выходами 50—89 и 20—25 % соответственно (см. таблицу):



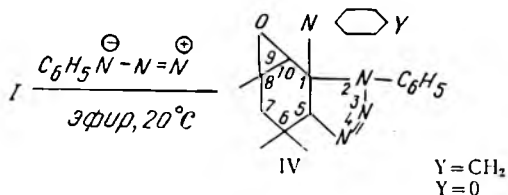
II X = Cl
III X = Br

	R	R ^I	Y
а	H	H	O
б	CH ₃	CH ₃	O
в	CH ₃	CH ₃	CH ₂
г	CH ₃	H	(CH ₂) ₂

Образующиеся при этом новые трициклические системы II, III представляют несомненный интерес в качестве интермедиатов тонкого органического синтеза.

Выход аддуктов III низок вследствие образования значительных количеств смолистых веществ. Следует отметить, что алициклические α-енаминокетоны в аналогичной реакции с дигалокарбенами образуют только продукты осмоления, что связано, вероятно, с наличием эполизуемых атомов водорода α-метиленовой группы.

1,3-Диполярное циклоприсоединение фенилазида к эпоксиенаминам I б, в, как и в случае енаминов [11], протекает региоспецифично и приводит к получению аддуктов IV а, б с выходом около 45 % (см. таблицу):



Y = CH₂
Y = O

Соединения II—IV являются белыми кристаллическими веществами, II г получен в виде гидрохлорида. Хорошо растворимы в обычных органических растворителях, устойчивы при хранении, но разлагаются при нагревании выше температуры плавления.

Состав и строение полученных аддуктов II—IV подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектров.

В ИК спектрах соединений II—IV имеются интенсивные полосы поглощения оксиранового цикла в области 1270, 890 и 860 см⁻¹, отсутствует сильная полоса поглощения енаминной группировки при 1640—1610 см⁻¹, характерная для спектров исходных эпоксиенаминов.

В спектрах ПМР аддуктов II, III (см. таблицу) в области δ 3,4—3,1 м. д. наблюдается дублетный сигнал протона при С-2 от взаимодействия с С-7-протоном, сигнал которого находится в области 1,5—1,2 м. д. В экспериментах по тотальному двойному резонансу показано, что облучение резонансной частотой протона при С-7 превращает дублетный сигнал в синглетный, и, наоборот, облучение протона при С-2 уменьшает мультиплетность сигнала протона при С-7. Следовательно, спин-спиновое взаимодействие указанных протонов осуществляется через циклопропановое кольцо, что связано с ненасыщенным характером последнего.

Как известно, присоединение дигалокарбенов к пространственно затрудненным циклоолефинам [12] протекает преимущественно с наиболее стерически доступной стороны двойной связи. Рассмотрение моделей Дрейдинга для полученных аддуктов II, III показывает возможность существования двух конформаций с почти плоским шестичленным циклом вследствие большой жесткости молекулы для обоих возможных изомеров. Диэдральный угол θ , образуемый атомами водорода при C-2 и C-7, равен $20-30^\circ$ и $100-110^\circ$ для цис- и трансизомеров соответственно. Этим величинам θ соответствует значение константы спин-спинового взаимодействия J , равное $0,5-1$ и $2-3$ Гц [13]. Действительно, для цисизомера оксаазобис- σ -гомобензола $J_{2,7} = J_{4,6} = 0,5-1$ Гц, в то время как для трансизомера $J_{4,6} = 1,8$ Гц [14]. В нашем случае для всех соединений II, III $J_{2,7} = 1,7-2,2$ Гц, что позволяет с уверенностью приписать транс-положение трехчленных циклов для полученных систем. Сдвиг резонансного сигнала протона при C-2 в более слабое поле по сравнению с аналогичным сигналом для исходных соединений [8] или для 2,3-эпоксикарана [15] объясняется, вероятно, дезэкранирующим влиянием атома галогена, что возможно только для трансизомера.

В спектрах ПМР соединений IV легко идентифицируются синглетные сигналы протонов, находящихся при оксирановом цикле, в α -положении относительно II—III-двойной связи, а также сигналы метильных групп.

В масс-спектре II б в области молекулярного иона присутствует характерный триплет с m/e 305, 307⁺, 309 и соотношением интенсивностей 1 : 0,6 : 0,1, отвечающий изотопному составу соединения с двумя атомами хлора. Масс-спектр дибромида III б имеет пик молекулярного иона при m/e 394, 396, 398 в виде триплета с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. Дальнейшая фрагментация этих ионов сопровождается, с одной стороны, отщеплением одной из метильных групп (триплеты пиков при m/e 290—294 и 379—383) и, с другой — элиминированием атома галогена с образованием соответствующих дублетов максимальной интенсивности при m/e 270, 272 и 314—316. В масс-спектрах IV пики молекулярных ионов отсутствуют, ионами с наибольшим массовым числом являются ионы $(M-N_2)^+$, дальнейший распад которых протекает с выбросом частиц $(CH_3)_2CH$, C_6H_5N или остатка амина, что подтверждается пиками соответствующих осколочных ионов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах «UR-20» и «Specord-75 IR» в растворе CCl_4 . Спектры ПМР получены на спектрометрах «Varian HA-100 D15» и «Jeol PS-100» в CCl_4 , $CDCl_3$ или C_6H_6 , внутренний стандарт — TMS или ГМДС. Масс-спектры сняты на приборе «Varian MAT-311» при 70 эВ с системой прямого ввода образца в ионный источник.

1-Амино-4-метил-6,6-R, R¹-8,8-дихлоро-3-оксатрицикло [5, 1, 0,0^{2,4}] октаны IIa—г. К смеси 0,03 моль эпоксиенамина, 7 мл хлороформа и 0,5 г триэтилбензилламмонийхлорида (ТЭБА) в 50 мл бензола прибавили по каплям 5 мл 50 %-ного раствора едкого натра. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 30—40 °С в течение 5—7 ч, экстрагировали бензолом, промывали водой и сушили сульфатом магния. Растворитель отогнали на пленочном испарителе, остаток кристаллизовали из гексана или петролейного эфира; II г кристаллизовали из смеси метилэтилкетона и изопропилового спирта.

1-Морфолино-4-метил-6,6-R, R¹-8,8-дибромо-3-оксатрицикло-[5, 1, 0, 0^{2,4}] октаны IIIa, б. Смесь 0,02 моль эпоксиенамина, 0,1 моль бромформа, 0,1 г ТЭБА и 25 мл 50 %-ного раствора едкого натра в 100 мл бензола интенсивно перемешивали при 40—45 °С в течение 3—4 ч. Густую реакционную смесь разбавили вдвое водой, экстрагировали бензолом, промывали водой, сушили и хроматографировали на колонке с окисью алюминия второй степени активности (элюент — бензол). После удаления бензола остаток кристаллизовали из петролейного эфира.

1-Амино-6,6,8-триметил-2-фенил-9-окса-2,3,4-триазатрицикло-[7, 3, 0, 0^{8,10}]дец-3-ены IVa, б. Раствор 0,02 моль эпоксиенамина и 0,02 моль

фенилазида [16] в 5 мл сухого эфира выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 30 суток. Выпавшие аддукты IVa, б кристаллизовали из спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohno M.—Tetrah. Lett., 1963, p. 1753.
2. Wolinsky J., Chan D., Novac R.—Chem. Ind., 1965, N 17, p. 720.
3. Makosza M., Kasprowicz A.—Bull. Acad. Polon., Sci., s. sci. chim., 1974, v. 22, N 6, p. 467.
4. Graefe J., Adler M., Muhlerstadt M.—Z. Chem., 1975, v. 15, p. 14.
5. Kuehne M. E., King J. C.—J. Org. Chem., 1973, v. 38, N 2, p. 304.
6. De Graaf S. A. G., Pandit U. K.—Tetrahedron, 1973, v. 29, N 24, p. 4263.
7. De Graaf S. A. G., Pandit U. K.—Tetrahedron, 1974, v. 30, N 9, p. 1115.
8. Полозов Г. И., Тищенко И. Г., Абрамов А. Ф.—ЖОрХ, 1980, т. 16, № 4, с. 765.
9. Макоша М.—Успехи химии, 1977, т. 46, № 12, с. 2174.
10. Хусид А. Х., Сорокина Н. Ю.—ЖОрХ, 1983, т. 19, № 2, с. 263.
11. Munk M. E., Kim Y. K.—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, N 6, p. 2213.
12. Frischleder H., Graefe J., van Phiet H., Mechstaedt M.—Tetrahedron, 1969, v. 25, N 10, p. 2081.
13. Acharya S. P.—Tetrah. Lett., 1966, p. 4117.
14. Muller K. H., Kaiser C., Pillat M., Zipperer B., Froom M., Fritz H., Hunkler D., Prinzbach H.—Chem. Ber., 1983, v. 116, N 7, s. 2492.
15. Kropp P. J., Heckert D. C., Flautt T. J.—Tetrahedron, 1968, v. 24, N 3, p. 1385.
16. Физер Л., Физер М.—Реагенты для органического синтеза, М., 1971, т. 4, с. 25.

Поступила в редакцию
12.09.83.

НИИ ФХП

УДК 539.89 : 538 : 669.018

В. М. ДОБРЯНСКИЙ, Н. Ф. ЛУГАКОВ

УЧЕТ НЕЛИНЕЙНОСТИ В ТЕОРИИ БИНА—РОДБЕЛЛА

В работах [1—3] показано, что арсенид марганца, ферромагнитный при нормальных условиях, имеет при $T_c = 318$ К переход 1-го рода из ферромагнитного состояния в парамагнитное и при $T_c = 145$ К переход 1-го рода из метамагнитного состояния в ферромагнитное. Эти фазовые переходы связаны с изменением магнитного момента атома марганца $\Delta\mu = 0,01\mu_B$ при $T_c = 318$ К и $\Delta\mu = 0,6\mu_B$ при $T_c = 145$ К (где μ_B — магнетон Бора) и сопровождаются изменением относительного объема кристаллической решетки $\Delta V/V_0 = 0,01$ и $0,115$ соответственно [4, 5].

Для объяснения природы и характера наблюдаемых в арсениде марганца фазовых переходов предложен ряд моделей, в частности обменно-стрикционная модель Бина — Родбелла [6].

В обменно-стрикционной модели Бина — Родбелла за основу принята линейная функция температуры перехода и изменения удельного объема кристаллической решетки при фазовом магнитном переходе

$$T_c = T_0 (1 + \beta \Delta V/V_0), \quad (1)$$

где T_0 — температура Кюри для несжимаемого ферромагнетика; β — постоянный коэффициент.

При построении фазовой РТН-диаграммы магнитных превращений в арсениде марганца [3] были измерены изменения объема кристаллической решетки при фазовых переходах в диапазоне температур 77—350 К и давлений до 10^3 ГПа (рис. 1, кривая 2). Для сравнения (рис. 1, кривая 1) приведены результаты расчетов изменения объемов при фазовом переходе по теории Бина — Родбелла.

Для согласования расчетных и экспериментальных данных представляется справедливым использование в теории Бина — Родбелла вместо зависимости (1) нелинейной функции вида:

$$T_c = T_0 \left[1 + \beta \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{1}{2} \gamma \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где $\beta = 2,07$ и $\gamma = -105,4$ — постоянные коэффициенты, полученные аппроксимацией зависимости $T_c = f(\Delta V/V_0)$ (см. рис. 1, кривая 2).