

ле пика второго необратимо окисляющегося металла к предельному току второго пика.

Величина этого отношения, выраженная в процентах, представляет собой относительную погрешность в определении необратимо окисляющегося металла в присутствии обратимо окисляющегося металла. Численная оценка этого отношения показывает, что в рабочих условиях инверсионной вольтамперометрии ($r_0 \leq 0,04$ см, $\omega \leq 10^{-2}$ В·с⁻¹) разделение двух таких пиков с близкими значениями их потенциалов является достаточно эффективным. Так, увеличение k_f^0 от 10^{-2} до 10^{10} с⁻¹ при $K_p^0 = 10^6$ позволяет разделять пики с погрешностью 1,9 %, а при $r_0 = 0,04$ см и $\omega = 0,1 \dots 1$ В·с⁻¹ при тех же параметрах химической реакции величина α уже значительно выше и составляет около 30 %. Связано это с тем, что с увеличением r_0 и ω , т.е. по мере изменения характера диффузии восстановленной формы *Red* от ограниченной к по-

лубесконечной, существенно ослабевает эффект влияния последующих химических реакций на пики обратимо окисляющихся металлов [1].

Выводы

1. На основе закономерностей влияния последующей химической реакции на пики обратимо окисляющихся металлов рассмотрена возможность разделения пиков обратимо- и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их предельных токов на стационарном ртутном капельном электроде в инверсионной вольтамперометрии.
2. Получена интерполяционная формула, позволяющая оценивать относительную погрешность в определении искомого металла в присутствии мешающего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбаинов Ю.А., Резникова С.С., Стромберг А.Г. Влияние последующей химической реакции комплексообразования на обратимые анодные пики в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Электрохимия. – 1973. – Т. 9. – № 9. – С. 1351–1353.
2. Карбаинов Ю.А., Резникова С.С., Стромберг А.Г. Зависимость коэффициента обратимого анодного пика от параметров по-

следующей химической реакции комплексообразования в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – № 7. – С. 1156–1159.

3. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А., Назаров Б.Ф., Колпакова Н.А., Слепченко Г.Б., Иванов Ю.А. Инверсионная вольтамперометрия в работах Томской научной школы // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 8–33.

УДК 547.443

СИНТЕЗ 1,2-ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕНА

В.К. Чайковский, М.С. Юсубов*, В.Д. Филимонов

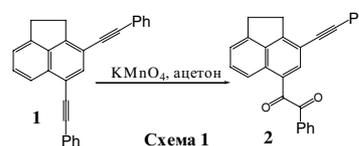
Томский политехнический университет
E-mail: clg@mail.ru

*Сибирский государственный медицинский университет

Разработан подход к синтезу 3,5-ди(фенилглиоксалоил)аценафтена через ряд промежуточных стадий, включающий ацилирование 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окисление 5-иод-3-фенацетилаценафтена системой диметилсульфоксид – *NBr* до 3-фенилглиоксалоил-5-иодаценафтена, конденсацию полученного иоддикетона с фенилацетиленом и последующее окисление 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена системой диметилсульфоксид – *PdCl*.

1,2-Дикарбонильные соединения находят разностороннее применение в органическом синтезе. Они служат полупродуктами для получения гетероциклических соединений, лекарственных препаратов [1], высокотермостойких полимеров – полииноксалинов [2] и других веществ. Однако доступность исходных 1,2-дикетонов зачастую бывает ограничена, т.к. их синтез не всегда заканчивается успешно.

Ранее в работе [3] было описано получение бис-1,2-дикетона окислением 3,5-бис(фенилэтинил)аценафтена (1) раствором перманганата калия в ацетоне. Однако, как в последствии было установлено, в продукте реакции окисленной оказалась только одна тройная связь. Предположительно в положении 5 (Схема 1).



Наши исследования показали, что окисления второй фенилацетиленовой группы в предполагаемом 5-фенилглиоксалоил-3-фенилэтинилаценафтене (2) не происходит даже при избытке окислителя.

Строение дикетона 2 было подтверждено нами окислением иодацетиленового соединения – 3-иод-5-фенилэтинилаценафтена (3), полученного по методике [3] до 3-иод-5-фенилглиоксалоилаценафтена (4) и затем конденсацией иоддикетона 4 с фени-

лацетиленом в диэтиламина в присутствии комплексного палладиевого катализатора (схема 2).

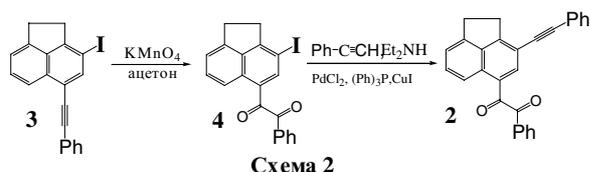


Схема 2

Продукт, полученный при окислении вещества **1** перманганатом калия в ацетоне по схеме 1, и продукт, синтезированный из иодацетиленового соединения **3** через иоддикетон **4** по схеме 2, оказались одним и тем же химическим соединением 3-фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилацетона **2**. Оба вещества идентичны как по своим спектральным характеристикам, так и по температурам плавления. Их проба смешения температурной депрессии не дает.

Синтез бис-1,2-дикетона на основе аценафтена был успешно реализован нами по пути, заключающемся в ацилировании 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окислением полученного 5-иод-3-фенацетилаценафтена (**5**) до иоддикетона – 5-иод-3-фенилглиоксалоилаценафтена (**6**) и затем конденсацией соединения **6** с фенилацетиленом до 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена (**7**), схема 3. Дикетон **7** действием системы диметилсульфоксид – дихлорид палладия был успешно окислен до тетракетона **8** с выходом 71 % (схема 4).

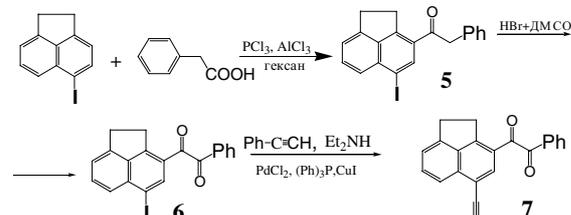


Схема 3



Схема 4

Из четырех стадий процесса по схемам 3 и 4 наиболее низкий выход продукта (18 %) оказался при ацилировании 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, т.к. реакция сопровождалась дезидрированием и осмолением веществ под действием хлорида алюминия. На остальных этапах выходы синтезируемых соединений составили 71...75 %.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в таблетках КВг и вазелиновом масле. Спектры КР – на спектрометре Coderk – РН-О с криптоновым лазером. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на спектрометрах «Tesla BS-497» (100 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС, растворитель – CDCl_3 , Температуры плавления определяли на микронагревательном столике «Voetius». Контроль за ходом реакции

и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254». Пятна проявляли в УФ свете. Препаративное разделение продуктов осуществляли с помощью колоночной хроматографии с SiO_2 (40/100 μ). Элюирующая смесь для ТСХ и колоночной хроматографии указана в тексте. Вещества **1** и **3** синтезировали по методике приведенной в работе [3]. Строение продуктов определяли на основании их спектральных характеристик и аналитических данных.

3-Фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилацетона (2). (Метод А).

1,77 г (5 ммоль) ди(фенилэтинил)арена **1**, 3,5 г (2,2 ммоль) KMnO_4 , 5 мл воды, 2 мл CH_3COOH в 50 мл ацетона перемешивали при 50 °С 4 ч. Реакционную массу разбавляли водой, диоксид марганца с продуктом отфильтровывали и 4–5 раз промывали на фильтре горячим бензолом. Бензол отгоняли, продукт **2** кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход соединения **2** 0,29 г (15 %). Т. пл. 160...161 °С (*i*-PrOH). Найдено, %: С 87,63; Н 4,51; $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 87,05; Н 4,66. ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}) 1678 (C=O), спектр КР 2147 (C≡C). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO, δ , м.д.) 30,89 и 32,59 (2C CH_2), 86,02 и 94,50 (2C C≡C), 116,98...154,32 (22C аром. колец), 194,32 и 195,26 (2C CO).

3-Фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилацетона (2). (Метод Б).

1) 3-Иод-5-фенилглиоксалоилацетона (**4**). 1,9 г (5 ммоль) 3-иод-5-фенилэтинилценафтена **3**, 1,9 г (1,2 ммоль) KMnO_4 , 2 мл воды, 1 мл CH_3COOH в 40 мл ацетона перемешивали при 50 °С 3 ч. Контроль вели по ТСХ (элюент бензол). Реакционную массу разбавляли водой, диоксид марганца с продуктом отфильтровывали и промывали на фильтре горячим бензолом. Бензол отгоняли, иоддикетон **4** кристаллизовали. Выход 0,56 г (27 %), Т. пл. 162...163 °С (*i*-PrOH), Найдено, %: С 58,75; Н 3,61; I 30,55. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 58,25; Н 3,15; I 30,83. ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}) 1685 (C=O). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO, δ , м.д.) 29,27 и 36,12 (2C CH_2), 95,15 (1C C-I), 121,52...161,31 (16C аром. колец), 194,10 и 195,34 (2C CO).

2) 1,03 г (2,5 ммоль) иоддикетона **4**, 0,05 ммоль PdCl_2 , 0,1 ммоль $(\text{Ph})_3\text{P}$, 0,1 ммоль CuI , 0,3 г (2,5 ммоль) фенилацетилена в 10 мл диэтиламина перемешивали в атмосфере аргона 1,5 ч. Реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой 1:1, водой, сушили и кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход вещества **2** 0,71 г (68 %). Продукты, полученные методами А и Б, имеют аутентичные спектральные характеристики. Плавление смеси этих веществ температурной депрессии не дает.

5-Иод-3-фенацетилацетона (**5**). К 1,36 г (10 ммоль) фенилуксусной кислоты добавляли 1 мл (11 ммоль) PCl_3 и нагревали 1 ч на кипящей водяной бане. К полученному хлорангидриду фенилуксусной кислоты добавляли 2,8 г (10 ммоль) 5-иодаце-

нафтена в 80 мл сухого гептана. Полученный раствор приливали к 2,68 г (20 ммоль) безводного AlCl_3 при охлаждении водой со льдом. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре и затем еще 3 ч при 70 °С. Реакционную массу выливали в стакан с раствором соляной кислоты (1:1) 50 мл, перемешивали и отделяли водный нижний слой HCl . Гептановый раствор сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли под вакуумом, продукт **5** кристаллизовали из бензола. Выход 0,71 г (18 %), Т. пл. 197...198 °С. Найдено, %: С 61,05; Н 3,79. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{IO}$. Вычислено, %: С 60,45; Н 3,77.

5-Иод-3-фенилглиоксалоацетнафтен (6). К 2 г (5 ммоль) соединения **5** в 40 мл ДМСО добавляли 10 мл 40 % бромистоводородной кислоты и при 70...75 °С перемешивали 4 ч. Реакционную массу выливали в воду, продукт **6** отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали. Выход 1,46 г (71 %). Т. пл. 161...162 °С (PrOH). Найдено, %: С 58,61; Н 3,37; I 30,72. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 58,25; Н 3,15; I 30,83. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО, δ , м.д.) 29,37 и 30,62 (2С CH_2), 96,24 (1С С-I), 121,12...149,32 (15С аром. колец), 190,15 и 193,85 (2С СО). Проба смешения иодкетонов **4** и **6** дает депрессию температуры плавления.

5-Фенилэтинил-3-фенилглиоксалоацетнафтен (7) 1,03 г (2,5 ммоль) иоддикетона **6**, 0,05 ммоль

PdCl_2 , 0,1 ммоль $(\text{Ph})_3\text{P}$, 0,1 ммоль CuI , 0,3 г (2,5 ммоль) фенилацетилена в 10 мл диэтиламина перемешивали в атмосфере аргона при комнатной температуре 2 ч. Реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой 1:1, водой, сушили и кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход продукта 70,78 г (75 %). Т. пл. 171...172 °С (i-PrOH). Найдено, %: С 87,55; Н 4,42; $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 87,05; Н 4,66. ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}) 1685 (C=O), Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. CDCl_3): 3,46 т (2Н CH_2), 3,70 т (2Н CH_2), 7,36...7,78 м (11 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7,86 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7,99 дд (2 $\text{H}_{\text{аром}}$).

3,5-Ди(фенилглиоксалоил)ацетнафтен (8). К 193 мг (0,5 ммоль) соединения **7** в 8 мл ДМСО добавляли 12 мг (0,06 ммоль) PdCl_2 в атмосфере аргона и нагревали 20 ч при 100 °С. Выливали в воду (20 мл), отфильтровывали, промывали водой и сушили. Кристаллизовали из этанола. Выход продукта **7** 148 мг (71 %). Т. пл. 185...187 °С (EtOH). Найдено, %: С 81,05; Н 4,32; $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 80,38; Н 4,31. ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. CDCl_3): 3,52 т (2Н CH_2), 3,82 т (2Н CH_2), 7,36...7,70 м (9 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7,98...8,20 м (5 $\text{H}_{\text{аром}}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобразования. Грант № 15134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – 624 с.
2. Фрейзер А.Г. Высокопрочные полимеры. – М.: Химия, 1971. – С. 181–183.

3. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис- α -дикетонов на основе диодидов ацетнафтена и нафталина // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 157–160.

УДК 620.178.162:519.87

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ ТОПЛИВА НА НАДЕЖНОСТЬ ДВИГАТЕЛЕЙ ДОРОЖНЫХ МАШИН

Г.Г. Петров, В.А. Доценко*, А.В. Лысунец

Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: at_alex@tsuab.ru

*Томский политехнический университет

Разработана математическая модель абразивного изнашивания плунжерных пар топливных насосов высокого давления, учитывающая загрязненность дизельного топлива. Предложен метод оценки эффективности системы очистки дизельного топлива, который может быть использован для оптимизации систем очистки нефтепродуктов

Одним из основных факторов, оказывающих существенное влияние на надежность дорожных и строительных машин, является безотказная работа двигателя, и в первую очередь, его топливной аппаратуры. Исследование и анализ причин отказов показывает, что до 50 % из них прямо или косвенно связано с загрязненностью дизельного топлива [1]. В современных двигателях очистка топлива осуществляется двумя (иногда тремя) последовательно

установленными фильтрами грубой (ФГО) и тонкой очистки (ФТО), образующими систему очистки. Одной из задач проектирования систем очистки топлива является подбор элементов системы, обеспечивающих надежную работу топливной аппаратуры, и, прежде всего, снижение интенсивности износа плунжерных пар топливного насоса высокого давления (ТНВД). В связи с этим практический интерес представляют исследования влияния эффек-