

Издается с 1947 г.

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

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ
Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՆԻՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս.,
ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор
ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора
СААКС Н С.С. – ответственный секретарь

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., БАДАНЯН Ш.О., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х.,
КОСТАНИЯН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН С.Г.
(ответств. редактор), СИРАКАНЯН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН
В.В., КАРАХАНИЯН С.С., КУРОЯН Р.А., МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

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

EDITORIAL BOARD

BADANYAN Sh.H., GRIGORYAN G.H., GRIGORYAN S.G. (executive editor), GULNAZARYAN A.Kh., HAYRAPETYAN
S.M., KHACHATRYAN H.G., KOSTANYAN K.A. (executive editor), MARKARYAN E.A., MARKARYAN Sh.A.
(executive editor), MATSOYAN S.G. (executive editor), SIRAKANYAN M.A., TAVADYAN L.A.

EDITORIAL COUNCIL

AVETISYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S., GEVORKYAN A.A.,
GRIGORYAN S.K., KUROYAN R.H., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

*Редакционная коллегия выражает глубокую благодарность
Сагияну А.С. за финансовую поддержку журнала.*

☐ Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2001

ЮБИЛЕИ

АРАКСИ ТОВМАСОВНА БАБАЯН



В мае 2001 года исполнилось бы 95 лет выдающемуся ученому, одному из основоположников органической химии в Армении, академику Аракси Товмасовне Бабалян.

В золотой фонд органической химии вошел предложенный ею метод синтеза ацетиленовых гликолей, известный в химической литературе под названием реакции Фаворского-Бабалян. Широко известны мировой химической общественности оригинальные исследования А.Т.Бабалян в области химии аминов и аммониевых соединений, открытые ею реакции дегидрохлорирования-расщепления, перегруппировки-

расщепления и циклизации-расщепления четвертичных аммониевых солей. Большой интерес представляют также ее исследования по алкилированию N-H, C-H, S-H и O-H кислот в присутствии четвертичных аммониевых солей, положившие начало широко распространенному в настоящее время методу синтеза различных классов органических соединений с помощью межфазного катализа.

А.Т.Бабалян оставила после себя большую школу химиков-исследователей, докторов и кандидатов наук, успешно работающих в настоящее время в научных учреждениях и вузах Армении в различных областях органической химии.

Образ Аракси Товмасовны Бабалян – яркого исследователя, прекрасного, обаятельного и талантливого человека навсегда останется в памяти ее учеников, коллег и всей химической общественности Армении.

ГУРГЕН ТИГРАНОВИЧ ТАТЕВОСЯН



В июне 2001 г. исполнилось бы 95 лет со дня рождения видного ученого, члена-корреспондента АН Армении, доктора химических наук, профессора Гургена Тиграновича Татевосяна.

Добровольно ушедший на фронт Г.Т.Татевосян после тяжелого ранения в 1943 г. вернулся на работу в ИОХ АН Арм.ССР, где им была начата получившая широкое признание серия работ по изучению сернокислотного гидролиза органических соединений с хлорвинильной группировкой, приводящего к образованию карбонильных соединений. Интересным приложением этой реакции явился разработанный Г.Т.Татевосяном с сотрудниками способ синтеза многоядерных гидроароматических кетонов.

В 1959 г. Г.Т.Татевосян переходит в ИТОХ АН Армении, где на протяжении всей своей научной деятельности возглавляет сектор синтеза природных соединений. Из исследований этих лет особенно следует отметить научные изыскания в области химии аминокислот индольного ряда с пропиленовой цепью, являющихся гомологами и аналогами триптамина, серотонина, буфотемина и других биогенных аминов. В ходе этих исследований были получены индолилпропионовые кислоты, оказавшиеся активными стимуляторами роста растений. Ряд работ Г.Т.Татевосяна этого периода был посвящен синтезу новых производных морфина, синтезу и сравнительному изучению индольных аналогов эритроновых алколоидов. Многие из полученных им соединений представляют интерес в качестве мышечных релаксантов.

Большой интерес представляют также исследования Г.Т.Татевосяна по установлению зависимости между пространственным строением и биологической активностью стереоизомерных органических соединений. Им, в частности, установлено, что из -Е-нафт(1,2-с), индено(1,2-с) азепинов и диаминов изоиндолинового ряда Е-соединения более активны.

Начиная с 1966 г. до своей безвременной кончины (1973 г.) Гурген Тигранович Татевосян являлся главным редактором "Армянского химического журнала". Во многом благодаря его широкой эрудиции, энциклопедическим знаниям, исключительному трудолюбию и требовательности журнал занял достойное место в ряду периодических научных изданий.

Гурген Тигранович рано ушел из жизни, однако образ талантливого ученого и обаятельнейшего человека, его глубокая интеллигентность и эрудированность, высокие моральные качества, присущие настоящему ученому, остались в памяти современников.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.44:546.821:546.8:539.12

РАДИАЦИОННО - ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ - ВОДОРОД

**Տ. Կ. ԺՈԼՈՒԽԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՏԵԽՏՄԱՆ¹, Խ. Տ. ԱՐՄՈՒՅՈՒՆՅԱՆ²,
Ն. Ն. ԱԳԱԺՋԱՆՅԱՆ, Ա. Դ. ԱԼԵԿՏԱՆՅԱՆ, Ա. Դ. ԱԿՕՓՅԱՆ, Կ. Ա. ԱԲՐԱՄՅԱՆ,
Վ. Տ. ԱՅՐԱՓԵՏՅԱՆ², Օ. Ս. ԹԵՐ-ԴԱԼՏՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՈՒՇԱԿԱՆՅԱՆ**

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

⁽¹⁾ Институт физики твердого тела РАН, Московская область, Черноголовка

⁽²⁾ Ереванский физический институт

Поступило 17 V 2001

Впервые проведены систематические исследования радиационно-термических процессов в системах металл-водород при воздействии пучка ускоренных электронов. Реализован радиационно-термический синтез гидридов титана, циркония и гафния. Изучены закономерности формирования гидридов в режиме радиационно-термического синтеза. Показано, что при облучении образца пучком электронов инициируется экзотермическая реакция образования гидридов в режиме теплового взрыва. Установлено, что предварительно облученные в вакууме образцы металлов способны взаимодействовать с водородом при низких температурах 20-60°C в режиме "холодного синтеза" с образованием гидридов. Впервые синтезирован сверхстехиометрический гидрид гафния - $\text{HfH}_{2.42}$.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 8.

В последние годы линейные ускорители электронов широко применяются для исследования радиационных эффектов в твердых телах: металлах, сплавах и др. Известно, что главными первичными процессами при их облучении являются ионизация и возбуждение электронной и ядерной подрешеток. При действии ионизирующего излучения на металлы и сплавы наблюдаются нарушения кристаллической структуры и образование дефектов, способных оказать значительное влияние на физико-химические свойства исходных материалов и их реакционную способность.

Энергия первичного облучения в металлах и сплавах трансформируется в тепловую уже при 0,025 эВ, вызывая разогрев материала, что в некоторых случаях приводит к различным радиационно-термическим процессам. Установлено, что в радиационно-термических условиях в неорганических соединениях происходит снятие диффузионных сопротивлений, которое может способствовать протеканию радиационно-термического синтеза (РТС) [1-3].

Радиационно-химические процессы при взаимодействии металлов с водородом практически не изучены. В работе [4] имеются сведения об РТС гидридов на базе интерметаллических сплавов типа ZrMe (Me-Ni, Co, Fe). При использовании кратковременного облучения исходных интерметаллических порошков ускоренными электронами с энергией до 2,0 МэВ в атмосфере водорода были получены ZrNiH_{2,8}; ZrCoH_{2,8}; Zr_{1-y}Fe_yH_x.

Постановка настоящей работы основывается на значительном опыте исследования процессов горения в системах металл-водород и использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения простых и многокомпонентных гидридов [5-7].

В связи с важностью проблем синтеза водородсодержащих материалов представляют интерес систематические исследования радиационно-химических процессов в системах Me-H, Me-Me-H; Me-N-H и др. Ожидалось, что при взаимодействии металлов и сплавов с водородом радиационные эффекты проявятся наиболее ярко.

Методика эксперимента

В наших исследованиях энергия ускоренных электронов использована для радиационного стимулирования взаимодействия водорода с металлами и получения гидридов. Эксперименты проводились на линейном ускорителе электронов "ЛУЭ-5" с энергией электронного пучка 5 МэВ при силе тока до 500 мкА.

Была разработана методика экспериментов под пучком ускоренных электронов, сконструирована и изготовлена специальная камера с дистанционным управлением, оснащенная датчиками для измерения температур и обеспечивающая работу в вакууме и водороде при давлении газа до 2 атм. Камера объемом 2 л устанавливалась перед сильноточным ускорителем электронов в сфокусированном электронном пучке. Коллимация пучка обеспечивала равномерное облучение образцов по всей поверхности. Используемые рабочие параметры ускорителя: 4 МэВ, средний ток – 150 мкА. Схема установки представлена на рис.1.

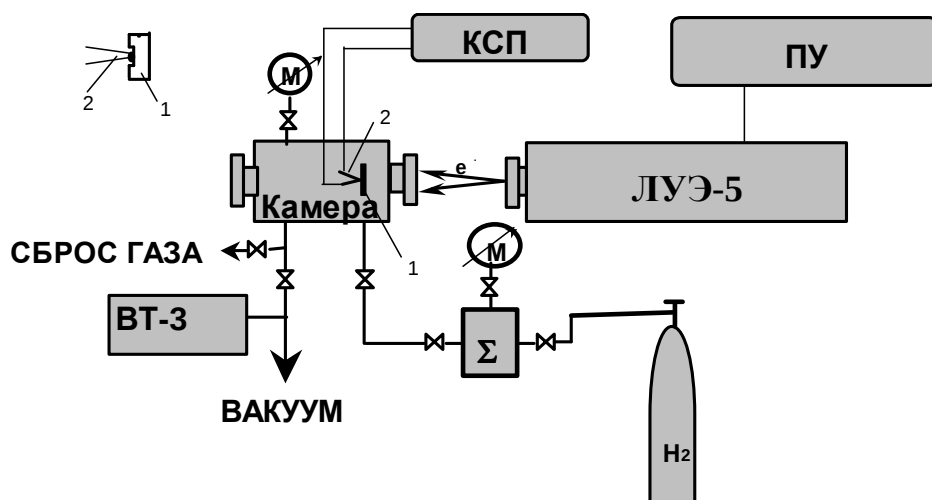


Рис.1. Общая схема установки для исследований радиационно-термических процессов: 1 – образец; 2 – термопара.

В экспериментах использовались полидисперсные порошки переходных металлов Ti, Zr, Hf и водород электролизной чистоты. Таблетка диаметром 20 мм и высотой 5 мм, спрессованная из порошков исходных металлов, устанавливалась в камеру на специальном держателе. Толщина образца подбиралась так, чтобы обеспечить равномерное облучение электронами данной энергии по всему объему. Облучение образца в вакууме и водороде проводилось при мощностях дозы 0,05-1,0 Мрад/с с суммарной дозой до 100 Мрад . Измерение температур образцов осуществлялось в процессе их облучения платино-платинородиевой термопарой.

Аттестация полученных материалов производилась методами химического анализа на содержание водорода, рентгенофазового анализа (дифрактометр "ДРОН-0.5").

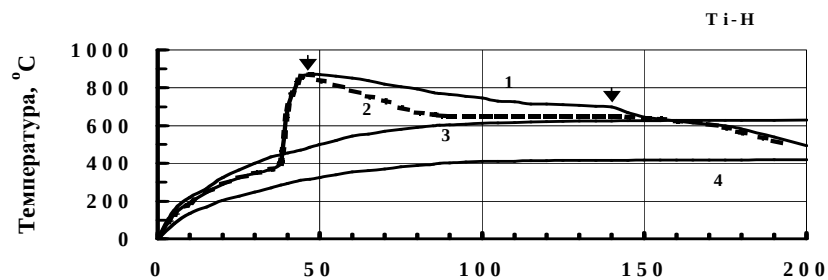
Результаты экспериментов и их обсуждение

Радиационно-термический синтез гидридов металлов IV группы

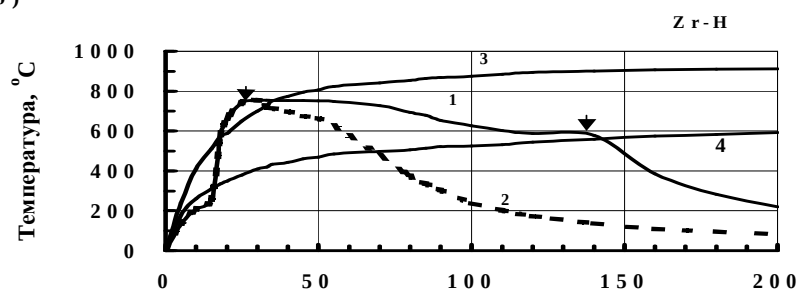
В результате проведения серии экспериментов было показано, что при облучении металлов группы титана в атмосфере водорода происходит радиационно-термический синтез гидридов. Данные химического и рентгенофазового анализов свидетельствуют о получении гидридов стехиометрического состава TiH_2 , и ZrH_2 , а также сверхстехиометрического гидроксида гафния $\text{HfH}_{2.2}$.

Измерение температур, развиваемых при радиационно-термических процессах в исследуемых системах, позволило установить ряд важных закономерностей и механизм формирования гидридов при облучении пучком ускоренных электронов.

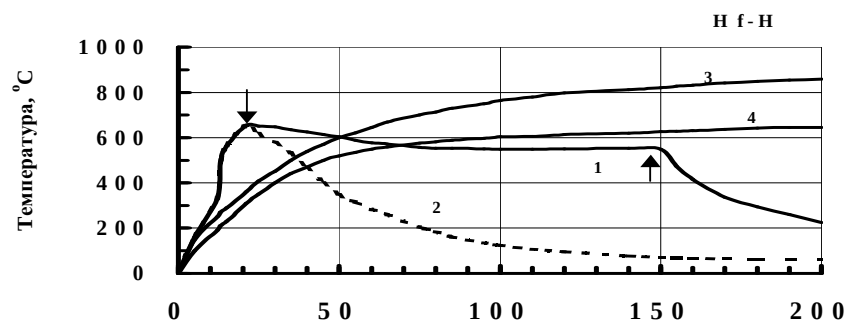
(а)



(б)



(в)



(г)

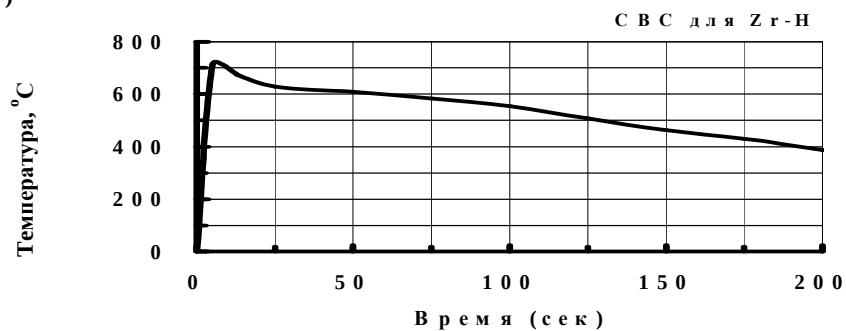


Рис.2. Термограммы процессов РТС (а,б,в) и СВС (г) для металлов IV группы: стрелками на кр. 1 и 2 (пунктир) показан момент выключения пучка; кр. 3 – "калибровка" Me в вакууме, кр. 4 – "калибровка" гидрида в водородде.

На рис.2 (а,б,в) представлены термограммы радиационно-термического процесса при облучении Ti, Zr и Hf в водороде при мощности дозы 0,7 *Мрад/с*. Из температурных профилей видно, что в начале процесса с повышением дозы облучения до 20-30 *Мрад* температуры плавно возрастают до 200-400°C в основном за счет нагрева образца при облучении. Этот радиационный разогрев достаточен для инициирования последующей экзотермической реакции $Me+H_2$ во всем объеме образца. При этом температура процесса скачкообразно возрастает до 695°C для Ti, 760°C для Zr и 675°C для Hf. Фактически пучком ускоренных электронов инициируется экзотермическая реакция во всем объеме образца, что характерно для теплового взрыва.

После прохождения реакции наблюдается плавное понижение температуры (рис.2 а,б,в, кр. 1 – сплошные линии), хотя облучение продолжается (т.е. суммарная доза облучения растет). В случае прекращения облучения сразу же после достижения максимальных температур процесс остывания происходит более интенсивно (рис.2, пунктирные линии). В случае титана температуры плавно понижаются до 500-550°C, затем некоторое время изменений не происходит – появляется плато, после чего снова продолжается понижение температур.

На рис.2 (а,б,в) представлены также зависимости температур от дозы при облучении металлов IV группы в вакууме (кр. 3) и гидридов тех же металлов в водороде при той же мощности дозы 0,7 *Мрад/с* (кр. 4). Эти эксперименты можно рассматривать как "холостые", т.к. здесь химического взаимодействия не может быть. Они проведены для калибровки температур и демонстрируют действие пучка электронов на металл и его гидрид. Надо отметить, что при калибровке в водороде вместо металлов использованы их гидриды, которые в атмосфере водорода практически инертны. В обоих случаях с увеличением дозы облучения температуры плавно повышаются и при достижении дозы примерно 100 *Мрад* практически растут незначительно. Заметим, что температуры от облучения в водороде намного ниже, чем в вакууме.

Сравним радиационно-термический процесс в системе Me-H с ранее изученными СВС процессами в тех же системах [5,6]. Так, в системе Ti-H для реализации СВС процесса достаточно локально инициировать реакцию горения в тонком слое образца из порошка титана. После мгновенного инициирования электрической спиралью фронт горения распространяется по ненагретому образцу за счет теплопередачи от слоя к слою со скоростью 1 *см/с*. На температурном профиле СВС гидрирования (рис.2 г) регистрируется резкий, скачкообразный рост температуры до 730°C, после чего наблюдается процесс плавного остывания. Из вышеизложенного следует, что РТС и СВС процессы во многом схожи. Оба процесса легко инициируются, быстротечны и протекают за счет самоподдерживающейся экзотермической реакции. Конечный продукт обоих синтезов – гидриды

соответствующих металлов. Кроме того, механизм формирования гидридов в режиме РТС также двухстадийный аналогично СВС: в первой стадии формируется твердый раствор водорода в металле, во второй – в процессе догидрирования образуется насыщенный водородом гидрид. При этом в СВС зона экзотермической реакции распространяется фронтально, а в РТС реакция происходит сразу во всем объеме образца, аналогично тепловому взрыву.

Некоторые закономерности радиационно-термических процессов

В ходе экспериментов были установлены зависимости температур РТС и содержания водорода в продуктах синтеза от дозы и мощности дозы облучения. Определены пределы мощностей доз, при которых реализуется РТС.

В табл.1 представлены основные характеристики РТС процессов. Температуры начала экзотермических реакций и максимальные, развиваемые в процессе РТС для системы Hf-H ниже чем для Ti-H и Zr-H. Надо отметить, что температуры процесса РТС при формировании гидридов ниже СВС примерно на 100-200°C. В результате РТС впервые в системе Hf-H, был получен сверхстехиометрический гидрид состава $\text{HfH}_{2.2}$, т.е. $\text{H/Me} > 2$.

В системах Ti-H и Hf-H при мощностях дозы 0,1-0,3 *Мрад/с* РТС не наблюдается. Начиная с 0,4 *Мрад/с* при достижении доз 20-30 *Мрад* происходит экзотермическое взаимодействие и образуются гидриды титана и гафния. В системе Zr-H РТС реализуется при более низких мощностях дозы облучения (табл. 1).

Кр.1 рис.3 характеризует температуры начала экзотермической реакции, кр.2 – максимальные температуры, развиваемые при экзотермической реакции, и кр.3 – содержание водорода в зависимости от мощности дозы облучения. Как видим, основные характеристики РТС – начальные и максимальные температуры слабо зависят от мощности дозы. Концентрация водорода в конечных продуктах практически не зависит от условий проведения РТС. Системы Ti-H и Hf-H ведут себя аналогично. По-видимому, при экзотермическом взаимодействии металлов IV группы с H_2 , как при СВС, так и при РТС, обеспечиваются такие термодинамические условия, когда происходит максимальное насыщение металла водородом, и содержание водорода в конечных продуктах уже не зависит от таких, казалось бы, важных параметров, как давление водорода при СВС или мощность дозы облучения при РТС.

Таблица 1

Мощ- ность дозы, <i>Мрад/с</i> , и доза, <i>Мрад</i>	Радиационно-термический синтез					Холодный синтез					
	$T_{нач.},$ °C	$T_{макс}$ °C	Сод. H ₂ в MeH, <i>вес.</i> %	Формула	Фазовый состав и параметры крист. решетки, <i>E</i>	Доза	Температура, °C			Сод. H ₂ в MeH, <i>вес.</i> %	Фор- мула
							Радиаци- онный разогрев в вакууме	<i>Подача водорода и начало ХС</i>	Макс. тем- ра ХС		
Титан											
CBC		600- 900	4,01	TiH ₂	ГЦТ a=4,44						
0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	—	—	—	—	—	40	420	70	725	3.95	TiH ₂
0,3	—	—	—	—	—	40	480	70	750	4,01	TiH ₂
0,4/40	295	640	4,08	TiH ₂	≡ 4,447	40	540	60	760	4,08	TiH ₂
0,5/45	305	660	3,97	TiH ₂	≡ 4,447	40	540	40	750	4,00	TiH ₂
0,6/30	330	680	3,98	TiH ₂	≡ 4,445						
0,7/30	357	695	4,03	TiH ₂	≡ 4,458	50	640	80	730	3,99	TiH ₂
0,8/30	360	710	3,97	TiH ₂	≡ 4,459	60	545	80	550	4,17	TiH ₂
0,9/30	375	735	4,01	TiH ₂	≡ 4,458	60	570	80	545	4,16	TiH ₂
1/25	420	820	4,06	TiH ₂	≡ 4,461	60	555	80	He2 ре- π ц, ,		—

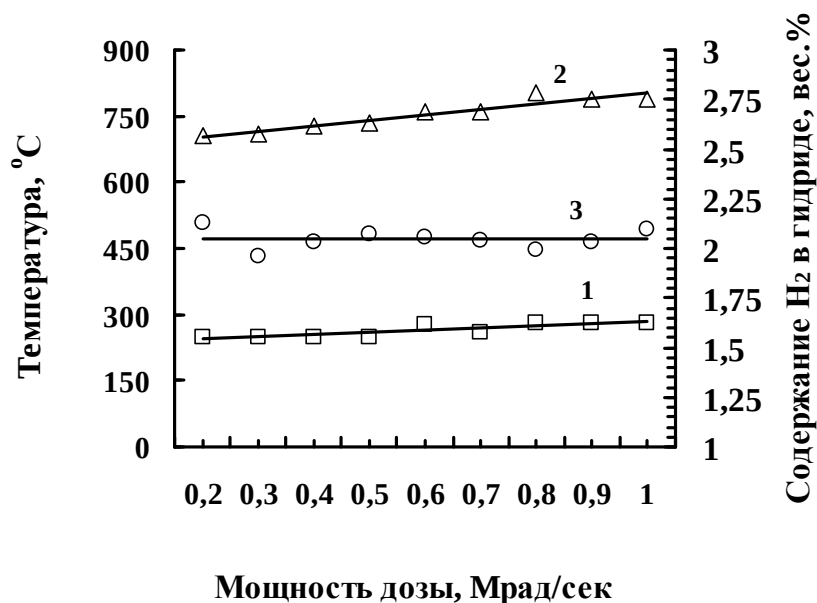
Таблица 1 (продолжение)

Цирконий										
СВС		900	2.07	ZrH ₂	ОЦТ a = 3,527; c = 4,476					
0,1*	Нет реакции					Нет реакции				
0,2	250	700	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	7L	4Ц	5L	68L	2,15 ZrH ₂
Ц3	250	700	1,96	ZrH ₂	ОЦТ	47	65L	25	72L	2,15 ZrH ₂
Ц4	25L	73L	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	65	68L	25	7Ц	2,15 ZrH ₂
Ц5	25L	73L	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	6L	72L	25	68L	2,1 ZrH ₂
Ц6	28L	75L	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	4L	8Ц	25	62L	2,1 ZrH ₂
Ц7	255	76L	2,14	ZrH ₂	ОЦТ	7L	84L	25	625	1,97 ZrH ₂
Ц8	28L	8Ц	1,99	ZrH ₂	ОЦТ	6L	91L	3L	65L	2,15 ZrH ₂
Ц9	28L	79L	2,14	ZrH ₂	ОЦТ	7L	895	25	62L	1,92 ZrH ₂
1,L	28L	79L	2,11	ZrH ₂	ОЦТ					
Гафний										
СВС		840	1.05	HfH ₂	ОЦТ a = 4,911; c = 4,450;					
0,05**	Нет реакции					35	150	30	428	1,3 HfH _{2,35}
0,1	—			—	—	35	220	25	428	1,23 HfH _{2,22}
0,2	—			—	—	50	355	25	500	1,22 HfH _{2,20}
0,3	220	590	1,15	HfH _{2,08}	ОЦТ	7L	423	25	558	1,19 HfH _{2,15}
Ц5	22L	615	1,21	HfH _{2,18}	ОЦТ	68	5L5	25	485	1,24 HfH _{2,24}
Ц6	24L	63L	1,12	HfH _{2,18}	ОЦТ	84	7L7	25	6L5	1,22 HfH _{2,21}
Ц7	255	675	1,15	HfH _{2,15}	ОЦТ	6Ц	615	25	495	1,18 HfH _{2,13}
Ц8	27L	67L	1,1L	HfH _{2,15}	ОЦТ	1Ц	915	25	625	1,22 HfH _{2,2L}
Ц9***	325	695	1,2L	HfH _{2,17}	ОЦТ	1Ц	84L	***	62L	1,23 HfH _{2,22}

* для циркония РТС проведен при дозах до 100 Мрад;

** для гафния РТС проведен при дозах 45-55 Мрад;

*** для гафния “холодный синтез” реализован через 3 ч при температуре внешней среды.



Мощность дозы, Мрад/сек

Рис.3. Зависимость температур РТС (1 и 2) и содержания водорода (3) в конечных продуктах от мощностей дозы облучения для системы Zr-H₂.

Что касается слабой зависимости температур реакции гидрирования от мощности дозы, то, вероятно, это результат начального разогрева образца. Начальный разогрев системы – это следствие сложных процессов преобразования энергии ускоренных электронов в тепловую и запасенную энергию дефектов решетки. Резкий скачок температуры происходит после того, когда энергия системы достигает некоторого порогового значения и обеспечивает экзотермическое взаимодействие металл-водород, носящий в данном случае характер теплового взрыва. Развиваемые максимальные температуры РТС обуславливаются в основном тепловыми эффектами формирования гидридов в данных системах.

"Холодный синтез" гидридов

Исследования влияния предварительного облучения на процесс РТС привели к открытию нового неожиданного явления. После предварительного облучения титана в вакууме при 0,4 Мрад/с при достижении примерно 500-550°C (при дозе 30-40 Мрад) пучок электронов выключался (рис.4, кр.1). После остывания образца, в данном случае до 60°C, в камеру подавался водород. Через 10-30 с термопара регистрировала резкий скачок температуры до 750°C (рис.4, кр.2), и дальнейший ход реакции протекал аналогично процессам РТС. В результате этой реакции были получены гидриды. Это явление не наблюдалось, если предварительное облучение титана в вакууме проводилось при низких (ниже 0,2 Мрад/с) и высоких мощностях дозы (1 Мрад/с и выше).

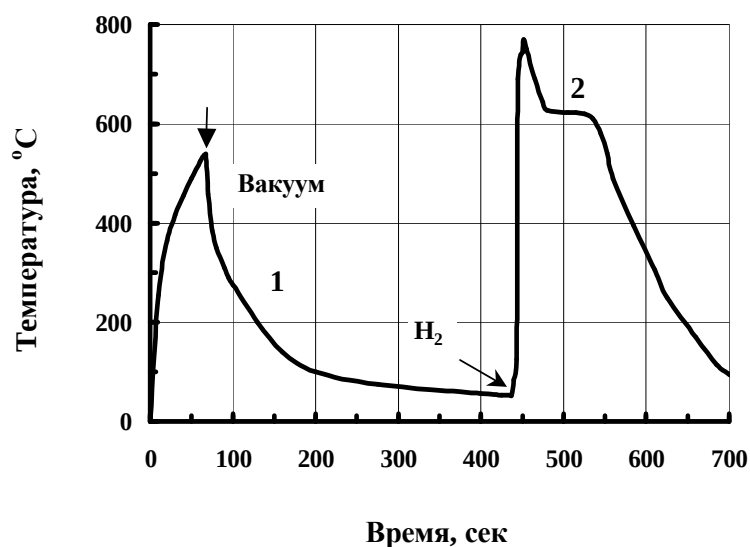


Рис.4. Термограмма холодного синтеза для системы Ti-H₂ (мощность дозы 0,4 Мрад/с).

Такое же явление наблюдалось в системе Zr-H. В этой системе экзотермическая реакция с водородом начиналась после предварительного облучения в вакууме при 25-50°C.

В системе Hf-H с увеличением мощности дозы облучения в вакууме температура нагрева образца возрастает от 150 до 840°C. При этом температуры, развиваемые в образце после подачи водорода, т.е. температуры реакции, также растут. Из данных табл.1 видно, что если образец набрал более высокую дозу в вакууме, то при подаче водорода температура реакции оказывается более высокой. Для гафния экзотермическое взаимодействие с водородом после облучения в вакууме оказалось возможным и при более низких мощностях дозы предварительного облучения (начиная с 0,05 Мрад/с) и подаче водорода при низких температурах 25-30°C. Наблюдаемая реакция была названа "холодный синтез" – ХС. В табл.1 приведены характеристики ХС для титана, циркония и гафния.

Механизм ХС требует дальнейшего детального изучения, однако на базе имеющихся в литературе данных по поведению металлов и тугоплавких соединений при облучении и проведенных экспериментов можно сделать следующие предположения о механизме этого явления. Известно, что облучение металлов пучком электронов в вакууме генерирует множество радиационных дефектов, что увеличивает свободную энергию системы [8]. Изменение свободной энергии представляет собой запасенную энергию и отражает изменение внутренней энергии. В данном случае изменение внутренней энергии кристалла складывается из энергии образования радиационных дефектов различной природы: точечных дефектов, их скоплений, дислокационных петель, и представляет собой запасенную энергию.

Накопление радиационных дефектов в металле приводит к изменениям межплоскостных расстояний в решетке, связанным с релаксационными процессами в решетке, вызванными полями упругих напряжений, создаваемых дефектами. Таким образом, при облучении создается критическая концентрация радиационных дефектов, что может привести к повышению реакционной способности металла при отсутствии теплового фактора.

Наблюдаемое нами низкотемпературное химическое взаимодействие в системе Me-H обусловлено, вероятно, запасенной энергией системы, приобретенной под воздействием пучка электронов. После облучения металл, оказавшись в окружении водорода, без какого-либо внешнего вмешательства (например, без инициирования реакции, как в СВС, или без воздействия пучком электронов в атмосфере водорода, как в РТС, или без нагрева, как принято в традиционных методах – печных технологиях) начинает реагировать с газом при необычно низких температурах 25-60°C. Так как радиационные дефекты, образующиеся при облучении, являются термодинамически неравновесными нарушениями кристаллической структуры металла, то, естественно, можно говорить об их временах жизни. Интересно, что в вакууме при комнатной температуре такое "неравновесное" состояние кристаллической решетки металлов удерживается заметное время: для титана приобретенная активность сохраняется 15 мин, для циркония – 3 ч, для гафния – 4 ч.

В табл. 2 представлены данные ХС гидрида гафния при облучении гафния мощностью дозы 0,5 Мрад/с.

ХС в системе Me+H₂ не происходит, если облучение проводить при низких мощностях дозы, когда дефектов недостаточно (запасенная энергия мала, внутренняя энергия меняется незначительно), и при высоких дозах и, следовательно, высокой температуре облучения, когда концентрация дефектов может уменьшиться вследствие радиационного отжига.

Установлено, что для каждого металла способность сохранять возникшие радиационные повреждения (время жизни) обуславливается в основном мощностью дозы предварительного облучения (либо дозой, либо температурой, развиваемой при облучении в вакууме). Так, при облучении Hf мощностью дозы 0,2 Мрад/с (в вакууме до дозы 70 Мрад, T_{нагр.}=355°C) ХС реализуется при температуре 60°C.

Таблица 2

Доза, <i>Мрад</i>	Температура нагрева в вакууме, °С	Время после отключения пучка и подачи водорода	Температура экзотерм. реакции, °С	Содержание Н ₂ в гидриде, <i>вес. %</i>	Формула гидрида и его структура
68	505	15 <i>мин</i> (100°С)	485	1,24	HfH _{2,24} ОЦТ
68	505	1 <i>ч</i>	Нет реакции	—	—
75	650	30 <i>мин</i>	620	1,13	HfH _{2,04} ОЦТ
75	650	1 <i>ч</i>	550	1,13	HfH _{2,04} ОЦТ
75	640	2 <i>ч</i>	590	1,24	HfH _{2,24} ОЦТ
75	650	4 <i>ч</i>	Нет реакции	—	—
100	680	3 <i>ч</i>	600	1, 28	HfH _{2,31} ОЦТ
100	685	4 <i>ч</i>	620	1,10	HfH _{1,99} ОЦТ

При этом развиваются температуры порядка 500°C. Однако уже через 3 ч эта реакция не идет. При облучении мощностью дозы 0,3 Мрад/с ($T_{\text{нагр.}} = 380^\circ\text{C}$, доза – 42 Мрад) ХС протекает и через 3 ч, $T_{\text{реак.}} = 655^\circ\text{C}$.

Надо отметить, что при облучении одного и того же образца гафния разными мощностями доз (0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 Мрад/с, с суммарной дозой 175 Мрад) ХС был реализован при 60°C, при этом температура синтеза достигла 600°C. Содержание водорода в полученном гидриде гафния максимально – 1,34 вес.%, что соответствует гидриду $\text{HfH}_{2,42}$.

Таким образом, при ХС впервые получены богатые водородом гидриды гафния сверхстехиометрических составов, где $\text{H/Me} = 2,1 - 2,42$.

Итак, впервые изучены радиационно-термические процессы в системах металл-водород и синтезированы гидриды титана, циркония и гафния. Впервые синтезирован сверхстехиометрический гидрид гафния $\text{HfH}_{2,42}$. Установлено, что радиационно-термический синтез происходит в режиме теплового взрыва. Обнаружено новое явление – холодный синтез гидридов, начинающийся при комнатной температуре после предварительного облучения образцов в вакууме. Установлены оптимальные параметры облучения, обуславливающие такое энергетическое состояние металла, когда реализуются радиационно-термический и холодный синтез гидридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра – проект А-192.

ԱՄԵՐԻԿԱՅԻՆ-ԹԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԸ ՄԵՏԱՂ-ՋՐԱԾԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

**Ս. Կ. ԴՈՒՈՒԽԱՆՅԱՆ, Վ. Շ. ՇԵԽՄԱՆ, Խ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ն. Ն. ԱՂԱԶՆԱՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Կ. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ,
Վ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Պ. ՏԵՐ-ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ**

Առաջին անգամ հետազոտվել են ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները մետաղ-ջրածին համակարգերում արագացված էլեկտրոնային փնջերի ազդեցության տակ: Առաջին անգամ իրագործվել է տիտանի, ցիրկոնիումի և հաֆնիումի հիդրիդների ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզը: Հետազոտվել են հիդրիդների ձևավորման օրինաչափությունները ռադիացիոն-թերմիկ ռեժիմում: Ցույց է տրվել, որ նմուշի՝ էլեկտրոնային փնջերով ճառագայթման ժամանակ ջերմաստիճանի բարձրացումը հարուցում է հիդրիդների առաջացման ռեակցիա ջերմային պայթման ռեժիմում: Հաստատվել է, որ վակուումում նախապես ճառագայթված մետաղների նմուշները ընդունակ են փոխազդել ջրածնի հետ ցածր ջերմաստիճաններում 20-60°C “սառը սինթեզի” ռեժիմում, առաջացնելով հիդրիդներ: Առաջին անգամ սինթեզվել է հաֆնիումի գերհիդրիդ $\text{HfH}_{2,42}$ բաղադրությամբ:

THERMAL-RADIATION PROCESSES IN THE METAL-HYDROGEN SYSTEM

S. K. DOLUKHANYAN, V. Sh. SHEKHTMAN, Kh. S. HARUTYUNYAN,
N. N. AGHAJANYAN, A. G. ALEKSANYAN, H. G. HAKOBYAN, K. A. ABRAHAMYAN
V. S. HAYRAPETYAN, O. P. TER-GALSTYAN and N. N. MNATSAKANYAN

Last years the linear electron accelerators are widely applied in investigation of radiation effects in metals and alloys. Systematic studies of radiation-chemical processes in a solid body have shown that ionization and excitation of electron and nuclear sublattices render considerable influence on physical-chemical properties of a starting material. It is known also that in dependence on a beam dose, the essential part of primary irradiation energy is transformed to a heat one warming up the material (thermal-radiation processes). The radiation-chemical processes at interaction of metals and alloys with hydrogen under irradiation practically are not investigated.

Investigation of ionizing radiation action on hydride formation was carried out on a linear accelerator of electrons LAE-5. The special camera providing electron beam processing of materials in vacuum and in hydrogen was designed and prepared. The working parameters of the accelerator are: 4 MeV, mean current – 150 μ A. The investigation of thermal-radiation processes in system of Me-H have shown that at irradiation of metals in H₂ environ with accelerated electron beam at a dose power of 0,05-1 Mrad/sec, a thermal-radiation synthesis (TRS) of metal hydrides takes place. Actually, the reaction proceeds in a thermal explosion regime.

According to the data of chemical and X-Ray analyses in TRS regime, the Ti, Zr and Hf hydrides with high hydrogen content are formed. It was shown that the characteristics of TRS process: the hydrogen content, as well as the temperatures both of exothermal reaction beginning and developed at exothermal reaction, do not depend on dose rate of irradiation.

During investigations, a new phenomenon of “cold synthesis” was revealed. To observe it, after irradiation in vacuum at different dose rates (0,05-1 Mrad/sec), a sample was cooled down to the ambient temperature, and hydrogen was filled into the camera. In 20-30 sec, the thermocouple registered a sharp temperature jump up to 420-700°C. Further the reaction took course similar to TRS of the system. It is of difficulty yet for this phenomenon to be explained unequivocally. Probably, during irradiation, an “energy accumulation” took place or “definite radiation damages” and/or new structural defects were arisen resulting in strong activation of the starting metal. The “lifetime” of the mentioned “radiation damages” in hafnium was established to be equal to 4 hours.

In “cold synthesis” regime, a hafnium hydride of superstoichiometric composition was obtained for the first time. Its settled formula is HfH_{2.2-2.42}.

The work is performed at ISTC financial support (Project A - 192).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения, экспериментальная техника и методы. М., Наука, 1986, с. 440.
- [2] Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердые тела и полимеры. Прикладные аспекты. М., Наука, 1987, с. 448.
- [3] Ullmaier H. // Radiation damage in metallic Materials. MRS Bulletin, 1997, v.22, №4, p.14.

- [4] *Solovetsky Yu.I., Lunin V.V., Panteleeva I.M.* Abstract Booklet of Int.Symposium on Metal-Hydrogen System, Fundamental and Applications. Les Diablerets, Switzerland, Aug. 25-30, F5:28P, 1996.
- [5] *Долуханян С.К., Нерсисян М.Д., Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.*//ДАН СССР, 1976, т. 231, №3, с. 675.
- [6] *Dolukhanyan S.K. J*// Alloys and Compounds,1997, v. 253-254, p.10.
- [7] *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б.* //ДАН СССР, 1984, т. 276, №1, с.131.
- [8] *Ковальченко М.С., Огородников В.В.* Радиационное повреждение тугоплавких соединений. М., Атомиздат, 1979, с. 160.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №3–4, 2001** Химический журнал Армении

УДК 541.64:542.952

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА
В ПРИСУТСТВИИ НИТРАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА**

Յ. Ր. ՏԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ե. Ա. ԿԱԶՕՅԱՆ և Ս. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 5 III 2001

Изучена кинетика анионной полимеризации акрилонитрила, инициированной нитратами алюминия и цинка в растворах диметил- и диэтилсульфоксидов. Показано, что при замене диметилсульфоксида диэтилсульфоксидом скорость полимеризации заметно уменьшается. Наблюдаемое явление объясняется, с одной стороны, разными сольватирующими способностями молекул диметил- и диэтилсульфоксидов анионов солей, а с другой стороны, различной степенью растворимости полимера в этих сульфоксидах, приводящей к уменьшению скорости полимеризации.

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее было изучено инициирующее действие многочисленных солей переходных и непереходных металлов на полимеризацию акрилонитрила (АН) в массе и растворе диметилсульфоксида (ДМСО) [1,2]. Полученные результаты показали, что полимеризация происходит анионным механизмом за счет нуклеофильной атаки аниона соли на (-углеродный атом винильной группы мономера.

В настоящей работе исследовано влияние характера алкилсульфоксидов на инициирующую способность анионов- нитратов алюминия и цинка при полимеризации АН.

Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили dilatометрическим методом при 50 и 60°C. В качестве инициаторов использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($C = 3,5 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Объемное соотношение акрилонитрил – алкилсульфоксид (ДМСО и ДЭСО)

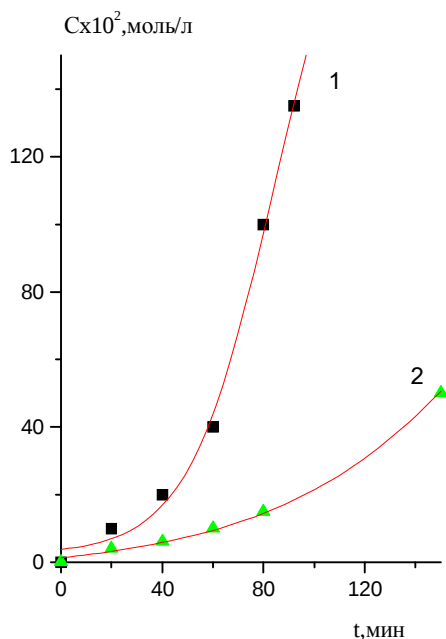
варьировалось в интервале 9:1-4:1. Процесс является гетерогенным, поскольку во всех случаях полимеризация сопровождается осаждением полимера из раствора. Предварительно была изучена растворимость этих солей в сульфоксидах. Выяснилось, что растворимость нитратов при комнатной температуре в ДМСО больше, чем в ДЭСО.

Для определения растворимости ПАН в различных сульфоксидах одинаковые навески (0,05 г) ПАН растворяли в 10 мл ДМСО и ДЭСО. Сульфоксиды добавляли постепенно в течение нескольких дней при комнатной температуре. Полученные гетерогенные растворы фильтровали через предварительно взвешенную фильтровальную бумагу и высушивали при 30-50°C до постоянного веса. Выяснилось, что в случае ДМСО сухой остаток составлял только 2 % исходной массы растворенного полимера, в случае ДЭСО – ~ 1%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации АН в растворах ДМСО и ДЭСО. Как видно из рис.1, скорость полимеризации, происходящей в растворах ДМСО, больше, чем в ДЭСО. Такая же закономерность наблюдается и при полимеризации АН в условиях рис. 2.

Рис. 1 Кинетические кривые полимеризации АН (С – расход мономера в присутствии $3 \cdot 10^{-3}$



моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при объемном соотношении АН : ДМСО = 9:1 (1) и АН : ДЭСО = 9:1 (2) при 60°C.

Таким образом, из сравнения приведенных кривых следует, что независимо от температуры и состава мономер – растворитель скорость

полимеризации, инициированной нитратами алюминия и цинка, в ДЭСО меньше, чем в ДМСО.

Наблюдаемое явление можно объяснить как следствие сольватации не только катионов металлов, но и анионов-нитратов молекулами сульфоксидов. Более того, в растворах ДМСО и ДЭСО степени сольватации нитрат анионов отличаются. При этом большая, в сравнении с ДМСО, сольватация NO_3^- анионов молекулами ДЭСО объясняется тем, что в последнем случае сольватация сопровождается образованием водородной связи с участием водородов метиленовых групп и анионов NO_3^- [3]. Таким образом, реакционная способность NO_3^- анионов в ДЭСО уменьшается в большей степени и в результате скорость полимеризации уменьшается.

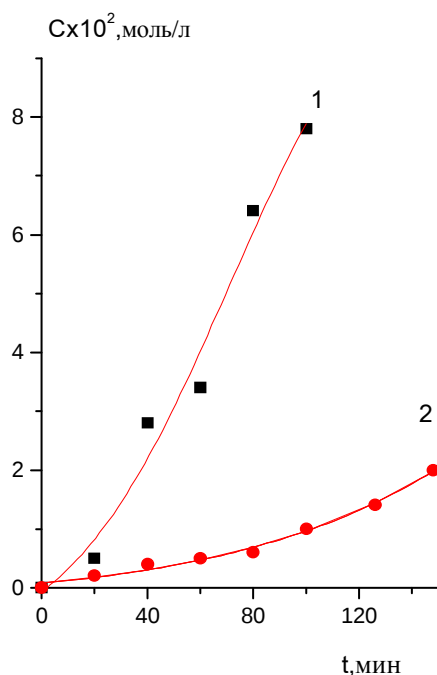


Рис. 2 Кинетические кривые полимеризации АН (C – расход мономера в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при объемном соотношении АН : ДМСО = 4:1 (1) и АН : ДЭСО = 4:1 (2) при 60°C .

Другим возможным объяснением может быть то, что полимер хорошо растворяется в ДМСО и практически не растворяется (или плохо растворяется) в ДЭСО и поэтому некоторое количество растворителя остается в клубках полимера. В результате в процессе полимеризации концевые группы растущей цепи могут оставаться в клубках полимера, что и может привести к уменьшению скорости полимеризации.

Следует отметить, что в изученных системах, кроме выше рассмотренных взаимодействий, может иметь место также и взаимодействие сульфоксида с акрилонитрилом. Именно конкуренцией равновесий между

различными межмолекулярными ассоциатами типа АН – сульфоксид, АН – ион металла, сульфоксид – ион металла и сульфоксид-анион соли объясняются максимумы на кинетических кривых расхода мономера [1].

**ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԵՎ
ԴԻԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱԼՅՈՒՄՆԻ
ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՆԻՏՐԱՏՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

Է.Ռ.ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ, Հ.Հ.ՂԱԶՈՅԱՆ և Շ.Ա.ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է այրումինի և ցինկի նիտրատներով հարուցված ալրիլոնիտրիլի անիոնային պոլիմերման կինետիկան դիմեթիլ- և դիէթիլսուլֆօքսիդների լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ դիմեթիլսուլֆօքսիդը դիէթիլսուլֆօքսիդով փոխարինելիս պոլիմերման արագությունը նկատելիորեն փոքրանում է: Դիտարկված երևույթը կարելի է բացատրել մի կողմից՝ դիմեթիլ- և դիէթիլսուլֆօքսիդների աղերի անիոնները սուլվատացնելու տարբեր ընդունակություններով, իսկ մյուս կողմից՝ այդ սուլֆօքսիդներում պոլիմերի տարբեր աստիճանի լուծելիությամբ, որը բերում է պոլիմերման արագության փոքրացմանը:

**POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN SOLUTIONS OF
DIMETHYLSULFOXIDE AND DIETHYLSULDOXIDE BY NITRATES OF
ALUMINIUM AND ZINC**

E. R. SARUKHANYAN, H. H. GHAZOYAN and Sh. A. MARKARIAN

The kinetics of anionic polymerization of acrylonitrile initiated by nitrates of aluminium and zinc in solution of DMSO and DESO has been studied. It was shown that the substitution DMSO by DESO leads to decrease of polymerization rate. The phenomenon can be explained by different solvation abilities of DMSO and DESO, and also by different solubilities of polymer in these sulfoxides, which results in decrease of polymerization rate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Казоян Е.А.* // ВМС, серия Б, 1995, т. 37, с. 165.
- [2] *Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Галстян А.С.* // Хим. и хим. технология, 2000, т. 43, вып. 3, с. 131.
- [3] *Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А.* // Журнал физической химии, 2001, № 10, с. 1790.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №3–4, 2001** Химический журнал Армении

УДК 541.128.2+547.323

**НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ
ТРИБРОМЭТИЛЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ**

**Ա. Գ. ХАЧАТРЯՆ, Բ. Յ. БАՅԱՅԱՆ, Բ. Գ. ՏԱԱԿՅԱՆ,
Ն. Մ. БЕЙЛЕРՅԱՆ և Լ. Ա. ХАЧАТРՅԱՆ**

Ереванский государственный университет
ЗАО «Наирит» (научно-исследовательский центр)

Поступило 16 II 1999

Изучена кинетика окисления трибромэтилена (ТБЭ) в растворе хлорбензола при температурах 303 и 313 К по определению скорости поглощения кислорода. Установлено, что реакция радикально-цепная. Методом ингибиторов определена скорость инициирования и средняя длина кинетических цепей. Показано, что основными конечными стабильными продуктами окисления ТБЭ являются соответствующий эпексид и бромангидрид дибромуксусной кислоты. Предложен механизм реакции.

Рис.2, библи. ссылок 11.

Изучение кинетики и механизма окисления олефинов, в частности галогенпроизводных, представляет определенный теоретический и практический интерес. В литературе имеется мало работ по изучению кинетики окисления богатых галогенами производных этилена. Это работы в основном по фтор- и хлорсодержащим производным [1-3]. Галогенпроизводные интересны тем, что наличие атома галогена в молекуле этиленового углеводорода вызывает ослабление связи $\alpha - C - H$, увеличивая при этом его реакционную способность по отношению к окислителям, в частности, к молекулярному кислороду [4].

В данном сообщении приводятся некоторые кинетические данные по окислению ТБЭ молекулярным кислородом в растворе хлорбензола.

Экспериментальная часть

ТБЭ получали из 1,1,2,2-тетрабромэтана методом межфазного катализа. Перед окислением ТБЭ перегоняли над пентоксидом фосфора в атмосфере инертного газа. Чистота по ГЖХ-99,2%. ГЖХ анализ проводили на приборе “ЛХМ-80” (детектор по теплопроводности), твердая фаза – 5% Е301 и 5% полиэтиленгликоль адипат, г/н-водород, со скоростью пропускания 40 мл/мин. Растворитель – хлорбензол. Его очищали по методике [5].

Скорость окисления определялась по скорости поглощения кислорода реакционной средой. Для этой цели использовалась манометрическая установка, которая позволяет поддерживать давление кислорода в системе постоянным [6].

Скорость поглощения кислорода рассчитывалась по формуле:

$$W_{O_2} = a \cdot \operatorname{tg} \alpha = \frac{P}{RT} \cdot \frac{\pi d^2}{4V} \cdot \frac{1}{60} \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

где P – давление кислорода (в условиях опыта оно равнялось атмосферному давлению), R – газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, T – температура термостатированной бюретки – 393 К, d – диаметр бюретки – $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, V – объем реакционного раствора – $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, множитель $1/60$ – для перехода от минут к секундам, $a = 4,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{мм}$, $\operatorname{tg} \alpha$ определяется из кинетических кривых, размерность мм/мин . Размерность W_{O_2} – $\text{моль/л} \cdot \text{с}$.

Результаты и их обсуждение

Предварительные кинетические исследования показали высокую реакционную способность ТБЭ по отношению к окислению ($W_{O_2} \sim 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$), поэтому работы велись при температурах 303 и 313 К и без применения инициатора.

Кинетическая кривая поглощения кислорода системой (ТБЭ, O_2 , растворитель) приведена на рис.1 (кр.1). Из этой кривой следует, что окисление начинается после некоторого периода индукции (τ), продолжительность которого растет с уменьшением начальной концентрации субстрата – ТБЭ. Соответствующий низким степеням превращений прямолинейный участок кинетической кривой относится к режиму стационарного течения процесса.

Изучение влияния классических ингибиторов, таких, как α –нафтол, ионол (2,6-изобутил-4-метилфенол), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ($RNO^\bullet$), показало, что они полностью ингибируют окисление. Это дает основание полагать, что изученная нами реакция – радикально-цепная.

Важной количественной характеристикой радикально-цепных реакций является средняя длина кинетической цепи ($\bar{\nu}$), определяемая по формуле (1):

$$\bar{\nu} = W_{\text{общ}} / W_{\text{ин}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{общ}}$ – суммарная скорость реакции, практически равная скорости роста цепей при $\bar{\nu} \gg 1$, а $W_{\text{ин}}$ – скорость инициирования цепей, определяемая нами методом ингибиторов [7] с использованием уравнения:

$$W_{\text{ин}} = f[\text{InH}]_0 / \tau, \quad (2)$$

где f – коэффициент ингибирования, $[\text{InH}]_0$ – начальная концентрация ингибитора, τ – период индукции.

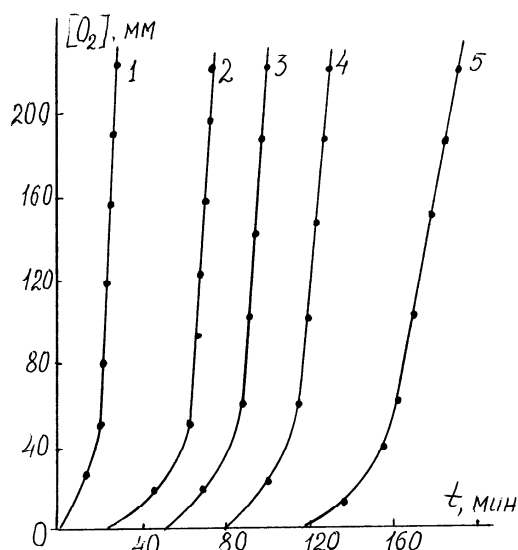


Рис.1. Кинетические кривые поглощения кислорода при разных концентрациях (10^{-3} моль/л) ингибитора $\text{RNO}^\bullet$: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 1,5, 5 – 2,0. $[\text{ТБЭ}] = 1$ моль/л, $T = 313$ К.

На рис.1 приведены кинетические кривые, полученные при 313 К в присутствии различных начальных концентраций $\text{RNO}^\bullet$. На основании полученных индукционных периодов можно рассчитать $W_{\text{ин}}$ по уравнению (2). Коэффициент ингибирования (f) для иминоксильных свободных радикалов $\text{RNO}^\bullet$ равен единице.

На рис.2 приведена зависимость индукционного периода от начальной концентрации ингибитора. Ввиду того, что исходный субстрат окисляется некоторым периодом индукции (τ_0), для определения $W_{\text{ин}}$ использовалась разность $(\tau - \tau_0)$ вместо τ . Получены следующие значения скорости инициирования: $W_{\text{ин}} = 2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при 313 К и $1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при 303 К.

Интересно отметить, что τ_0 не снимается даже при применении динитрилаизомаасляной кислоты (ДНИИЗ) как инициатор окисления. Дело в том, что $W_{ин}$ по акту $ТБЭ+O_2$ больше, чем скорость распада ДНИИЗ при 313 К.

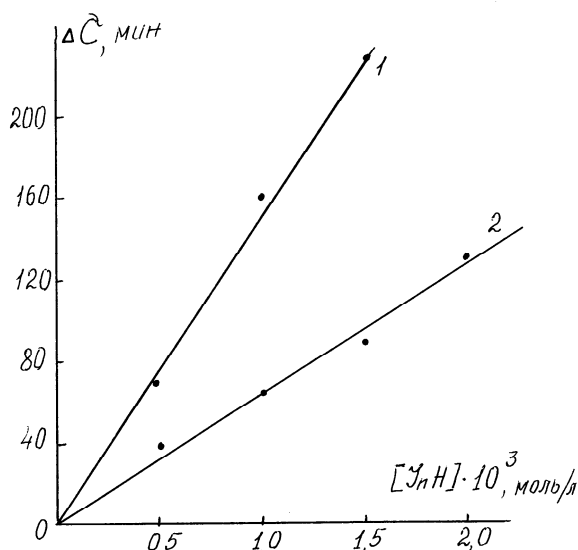


Рис.2. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора при температурах: 1 – 303 К, 2 – 313 К. $[ТБЭ]=1$ моль/л.

$W_{общ}$ определялась по кривой 1 рис.1, она равна $9,36 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

Таким образом, для длин кинетических цепей получены следующие значения: $\bar{\nu}=360$ при 313 К и $\bar{\nu}=470$ при 303 К. Эти значения соизмеримы со значениями, полученными при изучении кинетики окисления тетрахлорэтилена молекулярным кислородом [8].

Знание величин $W_{общ}$ и $W_{ин}$ дает возможность рассчитать очень важное для радикально-цепных реакций отношение $k_2 / \sqrt{k_6}$, где k_2 – константа роста цепи, а k_6 – константа бимолекулярного обрыва цепей по реакции $R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2$, когда количество кислорода в системе достаточно для быстрого превращения $\dot{R}$ в $RO\dot{O}$ в результате реакции $\dot{R} + O_2$. Для этой цели нами использовалось уравнение (3) [7], относящееся к стационарной области реакции:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} = \frac{W_{общ}}{[RH] \cdot \sqrt{W_{ин}}}, \quad (3)$$

где $[RH]$ – концентрация ТБЭ. При $[RH]_0=1$ моль·л⁻¹ получается

$$\left(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right)_{313K} = 1,81 \quad \text{и} \quad \left(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right)_{303K} = 0,49.$$

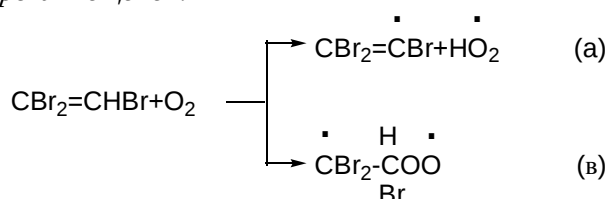
Эти значения довольно большие, что свидетельствует о высокой реакционной способности ТБЭ по отношению к окислению молекулярным кислородом.

Несмотря на то, что измерения проводились при двух температурах, тем не менее это обстоятельство предоставляет возможность хотя бы оценить, с одной стороны, значения энергий активации общей скорости ($E_{эфф}$) и скорости инициирования ($E_{инн}$), с другой – разность ($E_2 - 1/2E_6$). Итак, $E_{эфф} = 85,3$, $E_{инн} = 111,2$ и $E_2 - 1/2E_6 = 10,5$ кДж·моль⁻¹.

С целью выяснения природы и количественного соотношения конечных стабильных продуктов окисления ТБЭ проводились опыты в массе до глубоких степеней превращения (>90%) с непрерывным снабжением реакционной смеси кислородом. Методом газо-жидкостной хроматографии идентифицированы конечные продукты окисления. Установлено, что основными продуктами являются эпоксид ТБЭ – 17,9% и бромангидрид дибромуксусной кислоты – 71,3%.

На основании полученных результатов предлагается следующая схема, с помощью которой можно объяснить кинетические закономерности и химизм образования основных продуктов реакции.

1. Инициирование цепей.

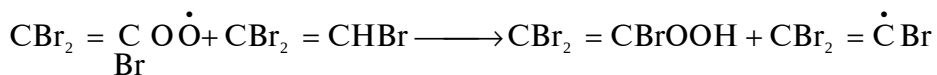
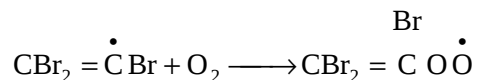


Подобные акты обсуждены в [7].

В нашем случае более вероятен акт (а), т.к., во-первых, получается четкое ингибирование процесса в присутствии $\text{RNO}^\bullet$, который селективно взаимодействует со свободной валентностью на атоме углерода [9]; во-вторых, хотя $\text{HO}_2^\bullet$ пассивный радикал, он может быть превращен в активный радикал $\text{HO}^\bullet$ (см. ниже); в третьих, если цепи иницируются актом (в), то в присутствии $\text{RNO}^\bullet$ реакция может продолжаться в результате взаимодействия ТБЭ с $\text{RCBr}_2-\text{CHBrOO}^\bullet$. В этом случае не наблюдался бы четкий индукционный период. Кроме того, если в основном образуется $\text{CBr}_2-\text{CHBrOO}^\bullet$, то возможна сополимеризация этого пероксильного

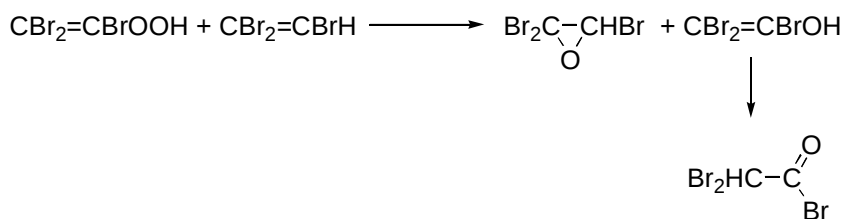
радикала с ТБЭ. Однако это не может обеспечивать установление длинных кинетических цепей.

2. Рост цепей.

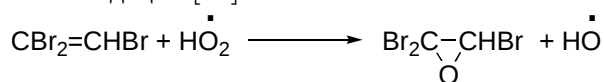


Последний радикал будет обеспечивать рост цепей.

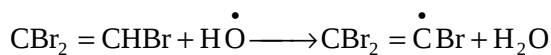
Образовавшийся промежуточный гидропероксид может эпоксидировать ТБЭ согласно Халкон-процессу [10].



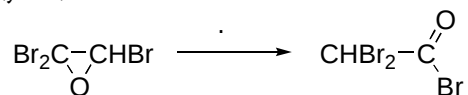
Известно, что пергидроксильный радикал $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ также может способствовать эпоксидации [11]



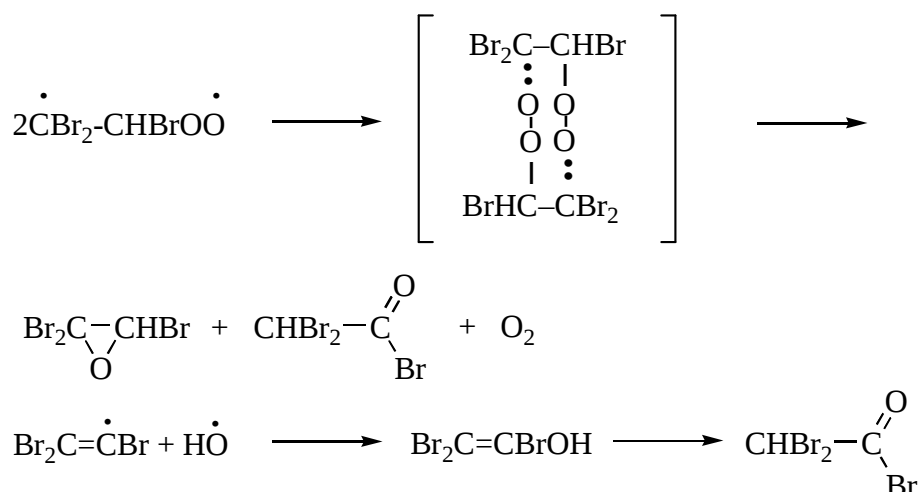
Этот процесс интересен тем, что пассивный $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ может превратиться в активный радикал $\text{H}\dot{\text{O}}$, способствующий росту цепей:



Имеется и следующая возможность:



3. Обрыв цепей:



ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԹԹՎԱԾՆՈՎ ՏՐԻԲՐՈՄԷԹԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԻԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Բ. Է. ԲԱՅԱԹՅԱՆ, Ռ. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրիբրոմլեթիլենի ինքնօքսիդացման կինետիկան քլորֆենոլային լուծույթում, 203 և 313 K ջերմաստիճաններում՝ թթվածնի կլանման արագության որոշման եղանակով: Հաստատվել է, որ ռեակցիան ռադիկալաշղթայական է: Ինհիբիտորային մեթոդով որոշվել է հարուցման արագությունը և կինետիկական շղթայի միջին երկարությունը: Ցույց է տրված, որ ՏԲԷ-ի օքսիդացման կայուն վերջանյութերը դիբրոմքացախաթթվի բրոմանհիդրիդը և համապատասխան էպօքսիդն են: Ներկայացված է ՏԲԷ-ի ինքնօքսիդացման հնարավոր մեխանիզմը:

KINETICS OF AUTOOXIDATION OF TRIBROMETHYLENE IN BENZENE SOLUTIONS

A. G. KHACHATRYAN, B. E. BAYATYAN, R. G. SAHAKYAN,
N. M. BEYLERYAN and L. A. KHACHATRYAN

The autooxidation of ethylene hydrocarbons rich in bromine is not sufficiently studied. In the present publication the kinetics of tribromethylene autooxidation has been studied using oxygen absorption gasometrical method. Taking into account the fact that unsaturated organic compound are very reactive the kinetic studies are carried out without initiator and at room temperatures.

Kinetic data showed that the reaction obeys classic rate law: $R = \frac{k_f}{\sqrt{k_t}} \sqrt{W_i} [RH]$.

Using inhibitory method (TEMPO is used as radical scavenger) the initiation rate has been determined ($R_i = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ at 303 K). The mean kinetic chain length has been calculated ($\bar{\nu} = 470$ at 303 K). Carrying out kinetic measurements at two temperatures

(303 and 313 K) activation energies (E_a) of some steps have been estimated. Thus, E_a for the overall reaction is $85.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $(E_p - 1/2E_o) = 10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Using GLC method the main products of tribromomethylene autooxidation were determined. They are: the corresponding epoxide and dibromoacetic bromoanhydride.

A kinetic scheme is discussed that explains obtained experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соколов Л.Ф., Валов П.И., Соколов С.В. // Успехи химии, 1984, т. 53, №7, с. 1222.
- [2] Mayo F.R. // J.Am.Chem.Soc., 1958, v.80, p.2465.
- [3] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э., Авоян Р.С. // Нефтехимия, 1984, т. 24, №4, с. 531.
- [4] Кучер Р.В., Тимохин В.И., Шевчук И.П., Васютин Я.М. Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Киев, Наукова Думка, 1986, с. 115.
- [5] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // ЖПХ, 1979, т. 52, №10, с. 2307.
- [6] Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 883.
- [7] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с.357.
- [8] Добров И.В., Полуэктов В.А. // Кинетика и катализ, 1973, т. 14, №3, с. 577.
- [9] Маслов С.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии, 1987, т. 56, №8, с. 1253.
- [10] Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления, М., Наука, 1976, с. 200.
- [11] Саркисян Э.Г., Вартанян И.А., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №1, с. 3.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 541.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ
НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА КРЕМНИЯ

Л. Ю. КАБАЛЯН, М. Е. ЗУРНАЧЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН,
Д. С. ГАЙБАКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 IX 1998

Исследовано влияние химической и стимулированной лазером и γ -облучением модификации на адсорбционные свойства оксида кремния. Показано, что предварительное лазерное облучение приводит к увеличению адсорбционной активности образца. Установлено, что при непосредственном облучении системы адсорбент-адсорбат наблюдается дополнительная хемосорбция.

Модифицированные образцы силикагелевых пластин марок "Silufol", "Merck" и "Армсорб" применялись в тонкослойной хроматографии (ТСХ) для разделения ионов редких элементов, а именно, ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- . Показано, что модифицированные образцы можно применять в ТСХ для эффективного разделения указанных ионов.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Известна возможность модификации кремнезема за счет поверхности функциональных групп. В результате химического и радиационного модифицирования поверхности удалось создать новые адсорбенты, катализаторы, обладающие высокой селективностью, активные наполнители полимеров, представляющие большую практическую значимость [1]. В последние годы интерес к модифицированным кремнеземам, в особенности к активированным матрицам на основе функциональных органокремнеземов, еще более возрос в связи с благоприятными перспективами их использования в хроматографии независимо от ее типа. Очень важным является выяснение роли различных поверхностных групп в хемосорбции и химических реакциях. Одной из наиболее перспективных реакций химического модифицирования оксидов,

в частности кремнезема, является реакция поверхностных гидроксильных групп с хлор- и аминоксодержащими веществами [2, 3].

Ранее нами было исследовано влияние лазерного и γ -облучения на поверхностные свойства оксида кремния [4, 5] и показано, что облучение приводит к существенному изменению адсорбционных свойств в результате качественного и количественного изменения поверхностных реакционноспособных групп.

Целью данной работы является исследование влияния химической и стимулированной лазером и γ -облучением химической модификации на адсорбционные и хроматографические свойства оксида кремния.

Экспериментальная часть

Методика исследования. В качестве модификаторов использовали триэтиламин, диэтиламин, хлористые сульфурил и тионил, аммиак, а в качестве адсорбента – аэросил (марки А-175с с удельной поверхностью $160 \text{ м}^2/\text{г}$) и готовые пластины марок "Silufol", "Merck" и "Армсорб". Использовались также подвижные фазы (ПФ), которые не способствуют разделению ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и VO_3^- на указанных немодифицированных пластинах, а именно, растворы соляной кислоты, а также гидроксида аммония с пропанолом различных соотношений. Адсорбционные и десорбционные характеристики изучали весовым методом на адсорбционно-вакуумной установке Макбена и методом ИКС. ИК спектры образцов снимались на спектрометре "UR-20". Использовался Со-60 в качестве источника γ -облучения мощностью 150 Гр , со скоростью облучения $0,5 \text{ Гр/с}$. В качестве источника лазерного облучения использовался импульсный рубиновый лазер "Арзни-210" с частотой повторения импульсов 2 Гц , $\lambda=694,3 \text{ нм}$, длительность импульса $\approx 10^{-9} \text{ с}$, мощность – 10 МВт .

Перед экспериментом аэросил обрабатывали в специальных ампулах в вакууме при 773 К , давлении 10^{-3} Торр в течение 3 ч . Далее при той же температуре в среде O_2 также в течение 3 ч производился отжиг примесей, затем при той же температуре и давлении оксид оставался в системе на 1 ч , после чего его насыщали водяными парами при 298 К в течение 18 ч .

Хроматографическое разделение ионов редких элементов проводилось по следующей методике. С помощью микрошприца на пластинку размером $10(14 \text{ см})$ на расстоянии $1,0 \text{ см}$ от ее края наносили стандартные растворы, содержащие $1-2 \text{ мкг}$ изучаемых элементов. Пластинку погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии $0,5 \text{ см}$. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекались из камеры, высушивались при

комнатной температуре и проявлялись хроматограммы, опрыскивая слои с помощью пульверизатора насыщенным раствором хлорида олова (II), раствором конц. соляной кислоты, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония или калия. При этом зоны исследуемых элементов окрашивались в следующие цвета: Re – в оранжевый, Mo – в розовый, V – в желтый, W – в зеленый.

Изучались адсорбционные и десорбционные характеристики хлористых сульфурила и тионила, а также триэтиламина на контрольных и модифицированных оксидах кремния.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны изотермы адсорбции и десорбции паров SO_2Cl_2 на контрольных и предварительно облученных аэросилах. Предварительное облучение приводит к увеличению адсорбции SO_2Cl_2 по сравнению с контрольным образцом. Это может быть связано с тем, что предварительное облучение приводит к увеличению числа поверхностных активных центров (гидроксильных групп) [4]. При адсорбции хлористого сульфурила на аэросиле протекает следующая реакция [6]:

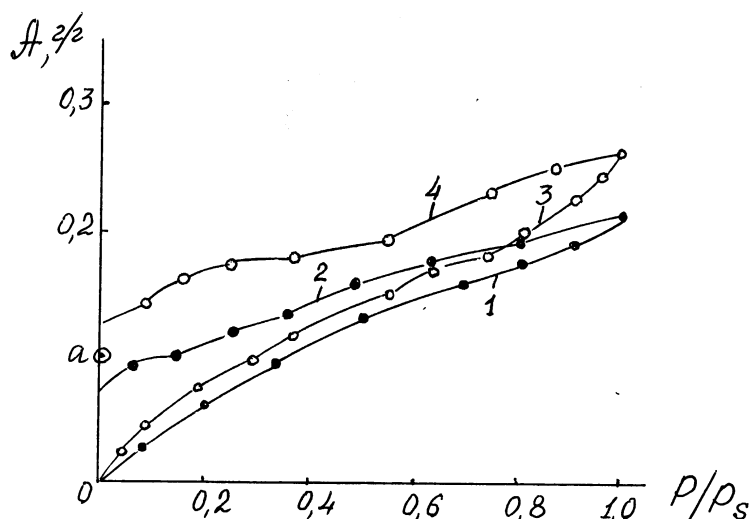


Рис.1. Изотермы адсорбции (А) и десорбции SO_2Cl_2 на контрольном (1,3) и облученном (доза 125 имп) (2,4) аэросилах. Точка "а" соответствует оставшемуся SO_2Cl_2 после десорбции с образца, облученного в адсорбированном состоянии.

Весовым методом установлено, что при десорбции в условиях 293 К и остаточного давления $<10^{-3}$ Торр на контрольном образце остается около 73 мг/г SOCl_2 . Аналогичная картина получена и с хлористым тионилом (SO_2Cl_2).

Результаты ИК спектроскопических исследований образцов, полученных после адсорбции и десорбции SO_2Cl_2 с поверхности предельно гидратированного SiO_2 , представлены на рис.2. После адсорбции SO_2Cl_2 на этом образце при $p/p_s=0,2$ наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3750 см^{-1} , что можно объяснить протеканием реакции (1). Полоса поглощения валентных колебаний связи Si-Cl не была зафиксирована вследствие наличия интенсивных полос поглощения оксида кремния в этой же области спектра ($600\text{-}700 \text{ см}^{-1}$). Замещение поверхностных OH -групп атомами хлора сильно влияет на адсорбцию аммиака на оксиде кремния. Адсорбция NH_3 на хлорированном SiO_2 сопровождается реакцией с поверхностными атомами хлора, в результате чего Cl заменяется на NH_2 -группу. Эта аминная группа дальше реагирует с выделившимся хлористым водородом [6].

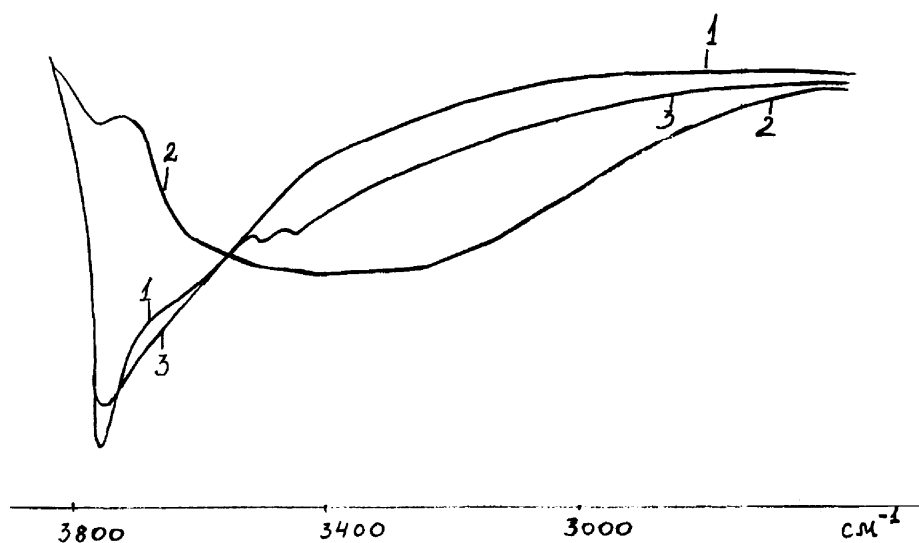


Рис.2. ИК спектры SO_2Cl_2 на аэросиле; 1 – исходный аэросил (вакуумная обработка 3 ч при 473 К и 10^{-3} Torr); 2 – после адсорбции SO_2Cl_2 ($p/p_s=0,2$) и десорбции при 473 К и 10^{-3} Torr ; 3 – после адсорбции NH_3 и десорбции при 473 К и 10^{-3} Torr .

После вакуумирования при 473 К на спектре остаются только полосы поглощения аминогруппы ($3520, 3445 \text{ см}^{-1}$). Эти данные подтверждают, что на поверхности SiO_2 фиксируются аминные группы.

Опыты показали, что триэтиламин (ТЭА) слабо взаимодействует с поверхностью аэросила. С увеличением парциального давления ТЭА наблюдается закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения OH -групп, взамен усиливается поглощение полос $2860, 2950$ и 2980 см^{-1} , характеристичных для C-H . При откачке системы при комнатной температуре восстанавливается начальное состояние, что указывает на то, что взаимодействие ТЭА с поверхностными OH -группами слабое. По всей

вероятности, оно имеет равновесную природу. Однако, когда облучается образец, содержащий предварительно адсорбированный ТЭА, видно, что после откачки системы при 473 К (остаточное давление $< 10^{-3}$ *Torr*) в ИК спектре остаются полосы характерного поглощения С-Н группы. Это объясняется тем, что ТЭА, вероятно, химически связывается с поверхностью. Интересно отметить, что этот эффект отсутствует, когда ТЭА адсорбируется на предварительно облученной поверхности.

Изучалась возможность нанесения атома хлора на поверхность с использованием хлора. Хлорирование поверхности проводилось с образцами, предварительно обработанными метанолом. Это привело к тому, что сначала часть поверхностных ОН групп заменялась на метоксильную группу. На ИК спектрах, снятых после обработки образца при 673 К и давлении 10^{-3} *Torr*, имеются характерные для С-Н группы полосы поглощения (2858, 2959 и 3000 см^{-1}). В данном случае Cl_2 легко реагирует с метильной группой на свету, что доказано двумя независимыми экспериментами.

1. С обработанной хлором поверхностью реагирует NH_3 с образованием групп NH_2 на поверхности (характерное поглощение в областях 3445 и 3520 см^{-1}).

2. Весовым методом. Установлено, что масса 1 г обработанного аэроила увеличивается на 20 мг.

Вторая часть данного сообщения посвящена изучению сорбционных свойств модифицированных химическим путем и облучением образцов готовых пластинок "Армсорб", "Silufol" и "Merck", которые изготовлены на основе аэросила.

Для решения поставленной задачи использовался метод ТСХ, а в качестве объектов исследования – возможность разделения ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и VO_3^- при тех же условиях, при которых они практически не разделяются на немодифицированных образцах. Принято, что эффективность разделения определяется соответствующим значением R_f . Оно измеряется линейкой, поэтому точность его определения можно принять (0,05 см).

Детально исследовано поведение каждого из трех указанных марок пластинок, модифицированных вышеописанным методом.

Пластинка "Армсорб". 1. *Обработка ТЭА.* Наилучшие результаты получены при использовании 6 N раствора соляной кислоты. В этом случае получен следующий ряд значений R_f : $\text{Re} > \text{Mo} > \text{V} > \text{W}$. Следует отметить, что когда пластинка не модифицирована в присутствии 6 N раствора соляной кислоты, практически отсутствует разделение этих элементов.

2. *Обработка SO_2Cl_2 и SOCl_2 .* Значение R_f MoO_4^{2-} и VO_3^- резко уменьшается. Когда пластинка не модифицирована, ионы остаются на линии старта.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов от химической модификации поверхности адсорбента "Армсорб"

ПФ, модификаторы	R_f			
	ReO_4^-	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}	VO_3^-
ПФ 1(10 ⁻⁴ HCl)				
Контр.	0,87	1	0 – 0,06	0
обработанный				
SOCl ₂	0,98	0 – 0,1	0 – 0,1	0
SO ₂ Cl ₂	0,9	0,3 – 0,46	0,08 – 0,21	0
ТЭА	0,98	0,81	0,23 – 0,41	0
SOCl ₂ +NH ₃	0,9	0,72	0,07	0,23
SO ₂ Cl ₂ +NH ₃	0,78	0 – 0,23	0	0
ПФ 7.5 N NH ₄ CH ₃ :C ₃ H ₇ OH (1:9)				
Контр.	0,92	0,25 – 0,9	0	0
обработанный				
SO ₂ Cl ₂ +NH ₃	0,75	0	0	0
SO ₂ Cl ₂	0,86	0	0	0
ТЭА	0,96	0,1	0	0
ДЭА	0,99	0,16	0	0

Платинка "Merck". Те же опыты повторились и в этом случае. Лучшие результаты получились, когда поверхность модифицирована SO₂Cl₂ и ТЭА, но ПФ является 6 N соляная кислота.

Такое положительное влияние кислотности среды может быть обусловлено амфотерностью Мо и V. В сильно кислой среде Мо (VI) образует хлоридные анионные комплексы, которые плохо поглощаются на силикагеле. Однако при обработке поверхности SOCl₂ (а также SO₂Cl₂) кислотный характер поверхности увеличивается, вследствие чего сорбция молибдена (VI) увеличивается, а R_f в некоторой степени уменьшается.

Пластика "Silufol". В этом случае использовались следующие ПФ: а) 1(10⁻² N HCl; б) 0,25 N HCl+*n*-C₃H₇OH(1:9); в) 1 N NH₄OH+ *n*-C₃H₇OH(1:9) и г) 7,5 N NH₄OH+ *n*-C₃H₇OH(1:9). Во всех случаях VO₃⁻ и WO₄²⁻ оставались на линии старта. В солянокислой среде оказалось возможным разделение тройных систем: Re+Mo+V или Re+Mo+W, если адсорбент модифицирован SOCl₂, SO₂Cl₂ или ТЭА.

Таблица 2

Зависимость R_f ионов от химической модификации поверхности адсорбента "Merck". ПФ 6 НС

Модификаторы	R_f			
	ReO_4^-	MoO_4^{2-}	VO_3^-	WO_4^{2-}
Контрольная	0,91	0,86	0,08–0,25	0
SOCl_2	0,81	0,63	0,34	0
ТЭА	0,92	0,72	0,18	0

Пластика "Армсорб" и "Merck", обработанные γ -облучением. В табл.3 приведены лучшие с практической точки зрения результаты.

Таблица 3

Зависимость R_f от природы ПФ

ПФ	R _f								Сорбент
	ReO ₄ [−]		MoO ₄ ^{2−}		VO ₃ [−]		WO ₄ ^{2−}		
	γ обл.	Контр.	γ обл.	Контр.	γ обл.	Контр.	γ обл.	Контр.	
10% NH ₄ OH + n − C ₃ H ₇ OH (1:3)	0,85	0,9	0,55	0,2	0	0	0,4 − 0,5	0,15	Армсорб
6 N HCl	0,90	0,91	0,7	0,86	0,25	0,18	0	0	Merck

Пластика "Merck", модифицированная способом $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \gamma$ -облучение. Если учесть, что указанные ионы практически не разделяются на немодифицированной пластинке, то, судя по данным, приведенным в табл.4, можно прийти к заключению, что модифицирование приводит к некоторым существенным результатам.

Таблица 4

Слой сорбента "Merck", модифицированные $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \gamma$ -облучение

ПФ	R_f							
	ReO_4^-		MoO_4^{2-}		VO_3^-		WO_4^{2-}	
	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \gamma$	Контр.	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \gamma$	Контр.	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \gamma$	Контр.	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \gamma$	Контр.
10^{-4} N HCl	0,7	0,9	0,3	0,85	0	0	0	0
H_2O (дист.)	0,65	0,9	0,6	0,85	0,6	0,75	0,4	0,85
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,95	0,9	0,75	0,8	0,15	0	0,8	0,7

Таким образом, можно заключить, что, кроме использования химического способа, модифицирование поверхностных свойств силикагеля можно осуществлять малой дозой радиации, а также сочетанием химического способа с радиацией. Это дает возможность найти те условия, которые представят возможность с использованием одного и того же

сорбента решать различные задачи, связанные с его применением и, в частности, в ТСХ.

**ՏԱՐԲԵՐ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱՂՍՈՐԲՅՈՒՆ
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Լ. Յու. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Մ. Ե. ԶՈՒՐՆԱԶՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ,

Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քիմիական, լազերային և γ -ճառագայթման ազդեցությունը սիլիցիումի դիօքսիդի ադսորբցիոն և քրոմատոգրաֆիական հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ նախնական ճառագայթումը բերում է նմուշների ադսորբցիոն ակտիվության մեծացման: Հաստատված է, որ ադսորբենտ-ադսորբատ համակարգի նախնական ճառագայթման ժամանակ նկատվում է լրացուցիչ խեմոսորբցիա:

Սիլիկազելի "Silfol", "Merck", "Արմսորբ" թիթեղները, կիռարվել են նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայում հազվագյուտ էլեմենտների ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- իոնների բաժանման համար: Ցույց է տրված, որ մոդիֆիկացված թիթեղները կարելի է օգտագործել ՆՇՔ-ում նշված իոնների էֆեկտիվ բաժանման համար:

**STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT MODES
OF MODIFICATION ON ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA**

L. You. KABALYAN, M. E. ZOURNADJYAN, R. H. CHALTYKYAN,

D. S. GAIBAKYAN and N. M. BEYLERYAN

The influence of chemical modification stimulated by laser and gamma irradiation on the adsorptive properties of silica has been studied. It has been shown that preliminary irradiation brings about an increase of adsorption activity of studied samples.

The direct irradiation of adsorbent – adsorbate system results in an additional chemisorption.

Modified samples of silica ("Silufol", Merck" and "Armsorb"), have been used in thin layer chromatography for separation of some rare elements ions, namely: ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} and VO_3^- . It has been established that when modified silica is being used the efficiency of the above mentioned ions separation by TLC method becomes higher.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тертых В.А., Белякова Л.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1989, №3, с. 395.
- [2] Давыдов В.Я., Журавлев Л.Т., Кисилев А.В. // Журнал физической химии, 1964, т. 38, №8, с. 2047.
- [3] Чуйко А.А., Тертых В.А., Чуйко Е.А., Неймари И.Е. // ДАН СССР, 1969, т. 186, №10, с. 386.
- [4] Чалтыкян Р.О., Журначян М.Е., Бейлерян Н.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1987, т. 16, №22, с. 101.
- [5] Баклачов Э.А., Бейлерян Н.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1985, №3 (160), с. 153.
- [6] Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, с. 307.
- [8] Чалтыкян Р.О., Журначян М.Е., Бейлерян Н.М. О взаимодействии лазерного излучения с твердыми поверхностями. Ереван, ЕГУ, препринт., ДСП, 1985, с. 1.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №3–4, 2001** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.07:546.16:553.677.46.54-114

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙСЯ ФТОРСЛЮДЫ – Na
– ТЕНИОЛИТА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИГИДРАТА СИЛИКАТА
МАГНИЯ**

Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 X 1999

Приведены результаты экспериментальных исследований по установлению оптимальных условий синтеза диспергирующей фторслюда – Na – тениолита, пироженным методом из расплава. Последний получается плавлением при 1180-1225°C исходных смесей, состоящих из синтетического дигидрата силиката магния – $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ и фторсодержащих соединений – кремнефторида натрия и фторида лития (Na_2SiF_6 и LiF). Составы этих смесей близки к стехиометрии Na-фтортениолита ($NaMg_2LiSi_4O_{10}F_2$).

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 25.

Слюда имеет слоистую структуру, прочность которой по направлению параллельно слоям высокая, а между слоями – низкая. Поэтому порошкообразная слюда встречается в виде мелких листообразных частиц. Самые маленькие частицы слюды, полученные механическим измельчением, имеют толщину более 200 Е. Однако из крупных частиц трудно приготовить устойчивую суспензию. Из обычной слюды путем гидратации можно получить частицы толщиной $\leq 50 \text{ \AA}$, но при этом требуется дополнительно провести одну или несколько термообработок при 300-500°C.

За последние два десятилетия возрос интерес к так называемым фтортетракремниевым слюдам, у которых часть или все гидроксильные группы (OH^-) замещены на ионы F^- . Эти фторслюды посредством гидратации расщепляются на сверхтонкие частицы (чешуйки). Сверхтонкие

хлопьевидные фтортетракремниевые слюды по сочетанию уникальных, необычных свойств рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве: а) наполнителей в полимерных и керамических композитах (в виде термостойких фильтров, керамических пластинок, теплообменного элемента, неорганической бумаги, картона, пленки, волокон и т.п.) с отличными электро- и теплоизоляционными, влаго-, хим-, термо-, огнестойкими свойствами; различных покрытий, смазочных и невоспламеняющихся строительных материалов и др.; б) сорбентов, высокотермических катализаторов, их носителей и др. [1-8]. Потребность же в этом ценном сырье постоянно растет, что стимулирует проведение работ по их синтезу. Одним из научных направлений для совершенствования методов получения слоистых фторсиликатов является использование более реакционноспособного сырья – синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ). Последний легко получается разными методами в лабораторных условиях [9,10] и его можно производить на многих комбинатах по обогащению магнезиальносиликатного или алюмосиликатного сырья [11,12].

Для получения чешуйчатых слоистых фторсиликатов, в частности, фтортетракремниевой слюды состава Na-тениолита ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) из ДГСМ в качестве модельной была выбрана тройная система – $\text{MgO}(\text{SiO}_2(2\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{LiF}$.

Синтетическую слюду состава Na-фтортениолита получают путем плавления (при 1380-1500°C) исходных смесей из чистых реактивов (SiO_2 ; SiF_4 в виде газа; MgO ; MgF_2 ; NaF ; LiF и др.) с дальнейшим охлаждением полученного расплава для кристаллизации. Полученный поликристаллический агрегат (образец) подвергают гидратации, в результате которой благодаря набухающей способности слюды происходит самопроизвольное диспергирование агрегата на тонкие частицы, и в итоге из них получают стабильный золь [3,13,14].

В настоящем сообщении рассмотрены результаты исследований по выяснению возможности и установлению оптимальных физико-химических условий процесса синтеза фторслюды – Na-тениолита, путем кристаллизации расплава, полученного в вышеуказанной системе.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

В качестве исходных веществ использовали синтетический дигидрат силиката магния (ДГСМ) и реактивы – кремнефторид натрия (Na_2SiF_6), фторид лития (LiF) (“х.ч.”).

ДГСМ был получен по методике, описанной в [9]. Его оксидный состав, рассчитанный на основании химического анализа (масс.%): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому ($\text{MgO}(\text{SiO}_2(2\text{H}_2\text{O}))$). Некоторые подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в [15].

ДГСМ, фазовый состав продуктов его обработки (т.е. поликристаллических образцов) и полученная слюда – Na-тениолит, исследованы методами кристаллооптического, рентгенографического (ДРОН-2, Cu K_α излучение, Ni-фильтр) и химического анализов.

Состав исходных смесей (шихт) рассчитывали исходя из формулы Na-тениолита ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) с некоторым избытком фтора. Плавление этих шихт и кристаллизацию полученного расплава осуществляли в электрических печах сопротивления.

Результаты и их обсуждение

Синтез Na-тениолита осуществляли путем нагревания исходной смеси до 1180-1225°C. Полученный расплав выдерживали при этих температурах в течение 1-2 ч, после чего проводили кристаллизацию этого расплава путем охлаждения его с различной скоростью. Полученный поликристаллический образец в дальнейшем подвергали диспергированию в воде или на воздухе.

Наблюдения показали, что качество, размеры и процент выхода кристаллов слюды зависят от отклонений стехиометрического состава исходных смесей, от температурно-временных условий процесса плавления шихты, скорости охлаждения полученного расплава и т.п.

Для обеспечения большого процента выхода фторслюды необходимо расплав выдерживать 1-2 ч при 1180-1200°C. При этом в результате гомогенизации получается расплав со структурой, похожей на структуру кристалла слюды, и тем самым облегчается кристаллизация Na-тениолита.

Подготовленный таким образом расплав подвергали кристаллизации путем снижения температуры. Охлаждение расплавов, составы которых близки к оптимальному, вели со скоростью 300-400°C/ч. Максимальный выход фторслюды ограничен интервалом скорости охлаждения в пределах 360-380°C/ч. Увеличение скорости охлаждения приводит к резкому нарастанию вязкости расплава и увеличению количества стекла в продуктах

синтеза. Уменьшение скорости охлаждения приводит к выделению из расплава в большом количестве примесей в виде фторидов ($\rho_m \leq 1,407$), фторамфибола или фторнорбергита и др. в полученных продуктах, а также к их росту и индивидуализации этих минералов.

Изучение влияния отклонений от стехиометрического состава расплава, т.е. от изменения количества катионов межслоевой и октаэдрической сетки структуры слюды, показывает, что даже небольшая примесь фторидов заметно понижает вязкость расплава и несколько снижает температуру плавления и кристаллизации [16-18]. При этом в продуктах синтеза снижается количество слюды (<95%) и возрастает количество примесей в виде стекла, фторидов и др. При уменьшении количества фторидов и соответственно увеличении количества ДГСМ в исходной смеси уменьшается выход слюды (<95%) в общей массе закристаллизованного поликристаллического агрегата и увеличивается количество примесей в виде стекла, фторамфибола, минерала из группы гумита и др., а также повышается температура плавления шихты.

Известно, что структура силикатного расплава в значительной степени зависит от структурных комплексов плавящихся компонентов [19]. Составляющие исходной смеси в процессе нагревания претерпевают изменения, связанные с их физическими свойствами и химическими реакциями [20]. С учетом изложенного можно утверждать, что реакционная смесь на основе ДГСМ, Na_2SiF_6 и LiF выгодно отличается от других смесей для получения фторслюды – Na-тениолита. При нагревании исследуемой реакционной смеси в интервале 60-800°C выделяющаяся из ДГСМ вода [15] и образующийся газообразный SiF_4 из Na_2SiF_6 [15,21] оказывают каталитическое действие на твердофазовые реакции, протекающие между компонентами этой смеси и твердыми продуктами разложения [20,22], способствуя при этом образованию кристаллов слюды в твердой фазе при низких температурах. Этим самым предотвращается преждевременное разложение компонентов смеси. Кроме того, образование продуктов в ходе реакций при нагреве смеси способствует возникновению их низкотемпературных эвтектик. Следует отметить, что в данной смеси расплав появляется уже при ~700°C в результате плавления эвтектических составов смесей: NaF-LiF , $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ и др. [21,23-25]. Твердофазовые реакции с участием жидкой фазы (расплава) приводят к последовательному, постадийному снижению температур плавления компонентов, а также к ускорению процесса плавления шихты в целом.

Подытоживая вышеизложенное можно предположить, что применение ДГСМ, Na_2SiF_6 и LiF для составления реакционных смесей дает лучшие результаты при синтезе фторслюды – Na-тениолита, вероятно, потому, что эти соединения обеспечивают образование в расплаве структурных единиц слюды. Последние, в свою очередь, облегчают последующую кристаллизацию слюды.

Проведенные исследования показали, что максимальное содержание синтезированного минерала (~95-98%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционной смеси стехиометрического состава Натениолита с избытком фторидов в незначительном количестве (~1-3 масс.%).

Синтезированные образцы представляют собой поликристаллические слитки, состоящие из мелкочешуйчатых и листовато-пластинчатых агрегатов (рис.1). Эти слитки в дальнейшем подвергают обработке в воде в течение 2-3 ч или держат их на воздухе в течение 1-3 месяцев. Из-за способности фторслюды к адсорбированию в межслоевые пространства молекул воды вокруг меньших по размеру ионов Na и Li образуется гидратная оболочка. Молекулы воды в межслоевых пространствах оказывают “расклинивающее” действие на кристаллическую решетку и способствуют самодиспергированию поликристаллических слюдяных слитков на отдельные частицы и чешуйки фторслюды.

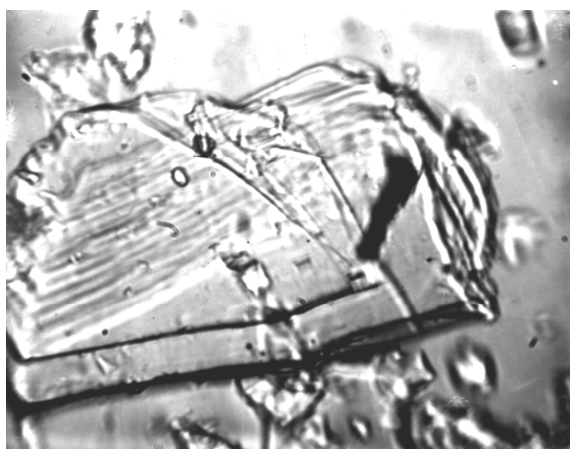


Рис. 1. Листовато-пластинчатый агрегат синтетической фторслюды – Натениолита.

Без анализатора, ув. 27.

Частицы фторслюды чешуйчатые или таблетчатые. Спайность кристаллов весьма совершенная. Под микроскопом чешуйки и пластинки (рис.2) имеют почти прямое погасание и положительное удлинение. Кристаллооптические характеристики фторслюды следующие:

$n_g = 1,562 \pm 0,003$; $n_p = 1,553 \pm 0,003$; $n_g - n_p = 0,011$; $2V^\circ = 3 - 4^\circ$.

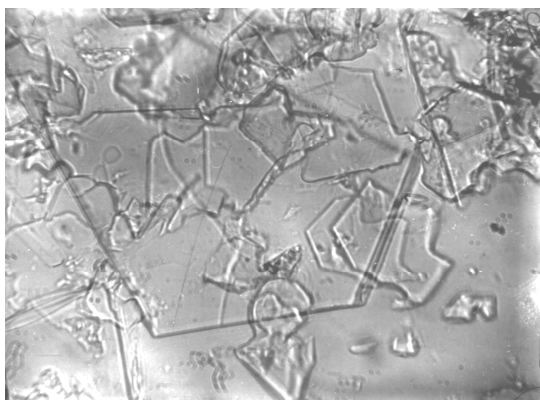


Рис. 2. Микрофотография кристаллов фторслюды – Na-тениолита, ув. 450.

Результаты рентгеновского анализа синтезированной фторслюды и этой же слюды, выдержанной на воздухе в течение 30 дней (воздушно-сухого образца), приведены в таблице.

Таблица

**Данные дифрактограмм синтезированной фторслюды
– Na-фтортениолита (обр.1) и воздушно-сухого образца
этой же слюды (обр.2)**

Образец 1		Образец 2	
d/n, Å	I	d/n, Å	I
—	—	12,23	10
9,78	10	10,67	4
—	—	4,39	2
4,04	1	4,04	2
3,27	10	3,31	10
2,53	1	—	—
2,42	3	2,423	2
2,16	6	2,163	8
2,01	9	2,014	10
1,423	2	1,431	1

Как видно из таблицы, на рентгенограмме воздушно-сухого образца (30 дней) имеется базальный рефлекс с $d=12,23\text{Å}$, обусловленный межслоевой адсорбцией слоев воды, вызванной различной степенью гидратации межслоевых катионов Na^+ и Li^+ . При нагревании до $105-110^\circ\text{C}$ фторслюда теряет воду, что выражается в сокращении базального межплоскостного расстояния с $d(001) = 12,23$ до $9,8\text{Å}$.

По результатам кристаллооптического и рентгеновского исследований полученная фторслюда относится к фтортетракремниевой слюде состава Na-тениолита [13,14].

Таким образом, найдены оптимальный состав и оптимальные условия процесса синтеза диспергирующей фторслюда – Na-тениолита ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) из синтетического дигидрата силиката магния ($\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) в пирогенных условиях путем кристаллизации расплава. Показано, что применение ДГСМ позволяет сдвинуть температуру процесса плавления исходных смесей на $\sim 180\text{--}200^\circ\text{C}$ в сторону более низких температур и сократить продолжительность этого процесса, а также увеличить скорость охлаждения расплава для кристаллизации.

ՄԻԼՔԵՏԻԿ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ՄԻԼԻԿԱՏԻ ԴԻԶԻԴՐԱՏԻՑ Na-ՏԵՆԻՈԼԻՏԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ԴԻՍԴԵՐՍԻՎՈՂ ՖՏՈՐՓՍԼՍԻՆ ՄՍԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Հետազոտվել են հրաժին եղանակով հալույթից սինթետիկ մագնիումի սիլիկատի դիհիդրատից ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, դիսպերսվող ֆտորֆայլարի Na-տենիոլիտի, ստացման պայմանները: Ուսումնասիրվել է $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})\text{--Na}_2\text{SiF}_6\text{--LiF}$ համակարգը Na-տենիոլիտի բաղադրությանը ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $1180\text{--}1225^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում: ՄգՄԴՀ-ը, նշված համակարգում փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված ֆտորֆայլարը ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան և քիմիական անալիզի մեթոդներով: Հաստատվել են Na-տենիոլիտի ստացման և փորձից հետո ստացված նմուշների դիսպերսման պրոցեսի օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրված, որ ՄգՄԴՀ-ի օգտագործումը Na-տենիոլիտի ստացման համար, ընձեռնում է հնարավորություն ելանյութերի խառնուրդի հալման պրոցեսի ջերմաստիճանը իջեցնել $\sim 180\text{--}200^\circ\text{C}$, ինչպես նաև $\sim 2\text{--}3$ անգամ մեծացնել սառեցման արագությունը՝ հալույթի բյուրեղացման համար և այլն:

FEATURES OF SYNTHESIS DISPERSIVE FLUOROMICA-Na-TAENIOLITE FROM THE SYNTHETIC DIHYDRATE OF MAGNESIUM SILICATE

L. A. KHACHATRYAN

It has been studied the conditions of dispersive fluoromica synthesis by pyrogenic method from melt with the use of the synthetic dihydrate of magnesium silicate (DHMS)- $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tehard this end the ternary model system DHMS- $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--LiF}$ has been investigated within the concentrational field of compounds consistent with Na-taeniolite ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) in $t=1180\text{--}1225^\circ\text{C}$.

DHMS phase compound of its treatment (i.e. polycrystalline samples) and obtained mica Na-fluorotaeniolite have been investigated by the methods of crystallooptical, X-ray diffraction and chemical analysis.

The optimal composition of initial mixture, conditions of Na-taeniolite synthesis and dispergation of obtained products has been estimated. It has been shown that the use

of DHMS in the synthesis of Na-taeniolite allows to decrease the fusion point of initial mixture approximately by 180-200°C and to reduce the duration of this process as well as to attain the 2-3 fold increase of fusion cooling velocity for crystallization, etc.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 55-90464 (1978). Япония // РЖХ, 1981, 23М 90П.
- [2] Пат. 56-145166 (1980). Япония // РЖХ, 1982, 21М 29П.
- [3] Пат. 1571983 (1976). Англия // РЖХ, 1981, 2М 27П.
- [4] Пат. 4239519 (1979). США // РЖХ, 1982, 3М 84П.
- [5] Пат. 4453981 (1983). США // РЖХ, 1985, 9М 26П.
- [6] *Yanagimachi Hiroaki, Aoki Hiroaki, Suzuki Tutomi, Uchara Masaru* // Додзёй игаку кэнкю. Bull. Jap. Soc. Sci. Des 1988, №68, p.14.
- [7] *Коими Хирао Седзо, Йокояма Кацу, Кисимото Такаси, Йокохава Хироси, Макино Ацуси*: Мацусита дэнко к.к. – '63-299091. Заявл. 25.11.88. Оpubл. 4.6.90 // Кокай Токке кохо. Сер. 3(1), 1990, 33, с.569.
- [8] *Kitajima K., Kunyoshi F.* // Solid State Ionics, 1997, v.101, №103, p.1099.
- [9] *Саямян Э.А., Егиазарян Дж.И., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г.* // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [10] *Рослякова Н.Г., Скорик Ю.И., Макашова Н.Г., Кучаева С.К.* // ЖНХ, 1985, т.31, вып.9, с.2423.
- [11] *Тимашев В.В., Иоффе Е.М., Фесьякова Ж.К.* // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева, вып. 28. Строение и свойства силикатных материалов. М., 1981, с.109.
- [12] *Меликян А.А., Бабаян Г.Г., Меликян С.А.* // Кислотные методы комплексной переработки алюмосиликатного сырья. Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Апатиты, 1990, с.21.
- [13] *Kunio Kitajima, Daimon Nabutoshi* // Chem. Zett., 1972, №10, p.953.
- [14] *Kunio Kitajima, Fumihiko Kayami and Nobuo Takusagawa* // Bull. Chemical. Soc. Jap. 1985, v.58, №4, p.1325.
- [15] *Хачатрян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.3.
- [16] *Батакова А.М.* Петролого-минералогические особенности пород и технических камней. М., 1979, с.91.
- [17] *Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 126 с.
- [18] *Dringwell D.B., Knoche R., Webb S.Z.* // Amer. Miner. 1993, v.78, №1-4, p.325.
- [19] *Костов И.* Кристаллография. М., Мир, 1965, 450 с.
- [20] *Будников П.П., Гистлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М., Изд. лит-ры по строительству, 1971, 487 с.
- [21] *Хачатрян Л.А.* Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. техн. наук. Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [22] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [23] *Истомин С.П.* // ЖПХ, 1980, т.53, №6, с.1201.
- [24] *Хохряков А.А., Хайменов А.П.* ИК-эмиссионные спектры расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей. Ин-т электрохимии Урал. науч. центра АН СССР. Свердловск, 1985, 16 с. Деп. ВИНТИ. 09.10.85, №7126-В.
- [25] *Лугинин И.Г., Худякова Т.М.* // Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы, 1979, т.15, №8, с.1462.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА
ГЛИН АРТАШАТСКОГО, АРАРАТСКОГО
И ЕХЕГНАДЗОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

М. Г. АМАМЧЯН, А. А. ХАЧАТРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвелян
НАН Республика Армения, Ереван

Открытое акционерное общество "Армфарфор", Арташат

Поступило 18 II 2000

Рентгенографическими и термографическими исследованиями определено, что глины Арташатского, Араратского и Ехегнадзорского месторождений содержат глинистые минералы: монотермит (смесь каолинита и гидрослюда), нонтронит, бейделит, а также карбонат кальция, двухводный гипс, β -кварц, гетит, гидроалюмосиликаты.

Рис. 7, библиограф. ссылки 8.

В работе [5] исследован химический состав глин Арташатского, Араратского и Ехегнадзорского месторождений. В данной работе приводится минералогический состав этих глин, установленный методом рентгенографического и термографического анализов.

Результаты опытов и их обсуждение

Рентгенографический анализ проводился на дифрактометре "ДРОН-1,5" при медном отфильтрованном излучении с никелевым фильтром. Термографические исследования выполнялись на дериватографе "Paulik-Paulik-Erly".

Рентгенограммы глин Араратского, Арташатского и Ехегнадзорского месторождений приведены на рис.1,2.

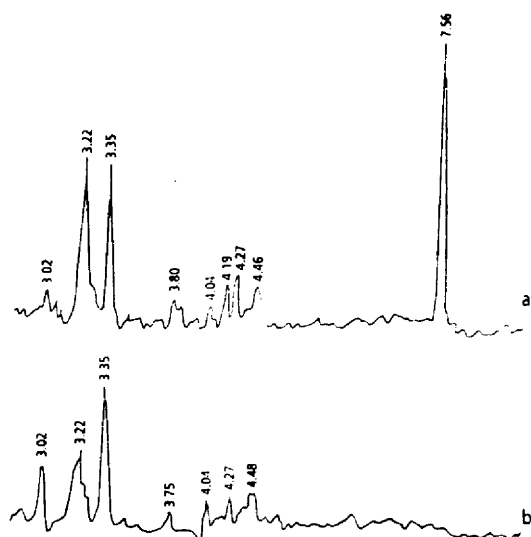


Рис. 1. Рентгенограмма армашской (а) и масисской (в) глин.

Как видно из рис. 1 (в), на рентгенограмме масисской глины (Арташат) намечаются линии монотермита ($0,2R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5 H_2O$), отвечающие величине $d\text{Å}$, равной 4,48 и 4,28. Железо входит в состав глины в виде гётита, специфическая интенсивная линия которой соответствует dd , равной 4,04. Имеется также (-кварц с линией с сильной интенсивностью при $d\text{Å}$, равной 3,35. Линия кальцита в глине соответствует $d\text{Å}$ – 3,22 и 3,02 (2).

На рентгенограмме армашской глины (Арагат) (рис.1а) наиболее характерные линии монотермита соответствуют значениям $d\text{Å}$, равным 4,46 и 4,27. Имеются также специфические интенсивные линии гётита (4,04), β - кварца (3,35) и кальцита (3,23 и 3,02).

В отличие от масисской глины в состав араратской глины входит гипс с характерными линиями, отвечающими межплоскостным расстояниям dd , равным 7,5; 3,80; 3,07.

На рис. 2 дана рентгенограмма ехегнадзорской глины. Наиболее характерными линиями для глины являются линии с $d\text{Å}$, равным 8,93; 4,46; 2,09; 1,87 Å . Таким значениям d/n соответствует гидроалюмосиликат состава $2Al_2O_3(2SiO_2(H_2O)$. Присутствуют также линии гётита (4,04), β -кварца (4,35; 3,35; 2,28), а также линии каолинита 7,10; 3,56; 2,46; 2,28; 2,14; 1,87 Å . Заметная вуаль и большой фон на рентгенограмме указывают на присутствие в глине аморфных и высокодисперсных коллоидов [2].

Рентгенограмм глино Ланджазатского месторождения (Арташат) представлен на рис.3. На рентгенограмме выделяются четкие линии кальцита с величиной $d\text{Å}$ – 3,20; 3,02; 2,45; 2,82 и β -кварца с $d\text{Å}$ – 4,23; 3,35; 2,12; 1,98. Железо входит в состав глины в виде гётита, что подтверждается присутствием линий с $d\text{Å}$ 4,02; 2,55; 2,42. Линии с $d\text{Å}$ – 4,23; 3,74; 3,02; 2,89; 2,19 можно приписать гипсу, неинтенсивные линии с $d\text{Å}$ – 4,46; 3,61; 2,55; 2,45; 2,16; 2,71; 1,66 – минералам группы смектитов – нонтрониту и

бейделиту [2,8]. Присутствует также небольшое количество других аморфных и высокодисперсных коллоидов, о чем говорит наличие заметной вуали на рентгенограмме.

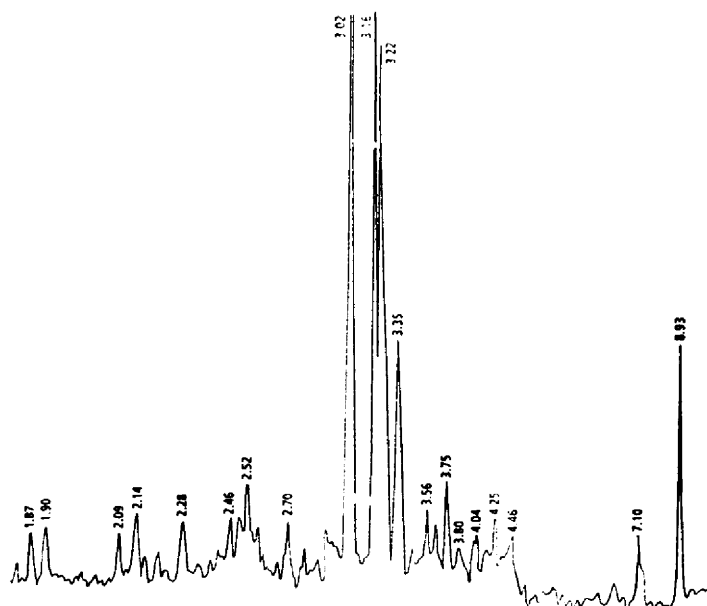


Рис. 2. Рентгенограмма ехегнадзорской глины.

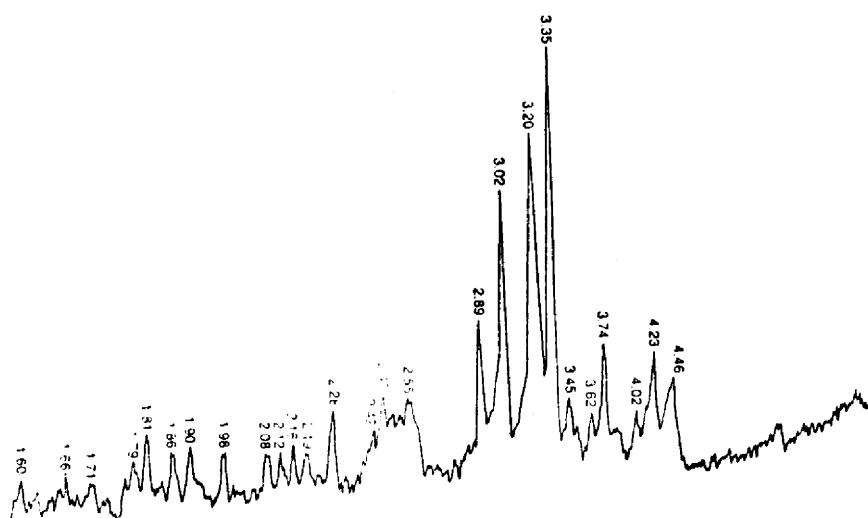


Рис. 3. Рентгенограмма ланджазатской глины.

Оптические исследования показали присутствие мелких кристаллов (- кварца, кальцита, крупных пластинчатых кристаллов гипса, а также небольшое количество аморфного вещества.

На термограмме глины с. Армаш (рис.4) имеется эндоэффект при 50-120°C, что соответствует удалению адсорбционной воды из глины и составляет 4,8%. Эндоэффект при 120-150 и 150-190°C связано с обезвоживанием гипса. Содержание гипса в глине невелико – 7%, потеря веса (1,5 и 0,5 молекулы воды), соответствует, 1,05 и 0,46%. Эндотермический эффект при 450-530°C соответствует выделению конституционной воды монотермита [2,8], при котором происходит разрушение кристаллической решетки с выделением 1,3% воды [2]. Незначительный эффект при 700-720° соответствует разложению CaCO_3 и выделению 1,25% CO_2 . Эффект при 800-890° можно приписать галлуазиту, который имеет на кривой нагревания эндоэффект при 838-885° [2]. Потеря конституционной воды составляет 0,46%. На рентгенограмме основные линии галлуазита не обнаружены, что объясняется их сходством с монотермитом [2].

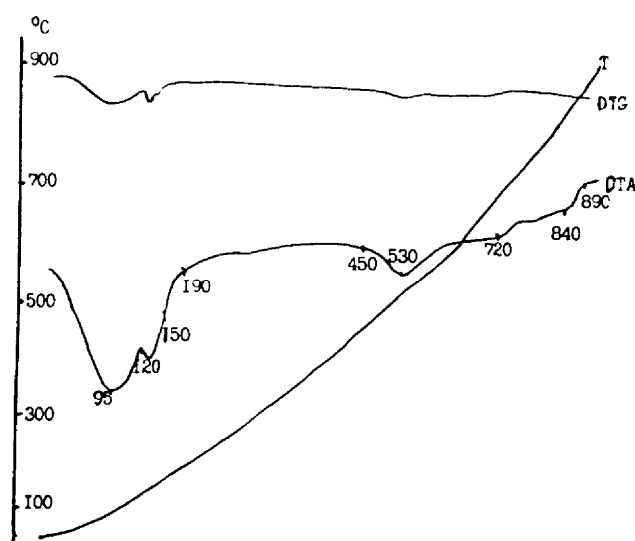


Рис. 4. Дериватограмма образца глины села Армаш.

Кривые нагревания для глин Ланджазатского месторождения представлены на рис.5,6. Для этих глин термограммы характеризуются четырьмя эндоэффектами и одним экзоэффектом. Первый эндоэффект соответствует температуре 140°C, т.е. температуре удаления межслойной воды гипса. Эндоэффект при температуре 290° связан с удалением структурной воды гётита. Третий эндоэффект (570°C) соответствует удалению структурной воды из кристаллической решетки, а четвертый (850°C), переходящий в экзоэффект при 930°C, соответствует разрушению кристаллической структуры минералов смектитовой группы.

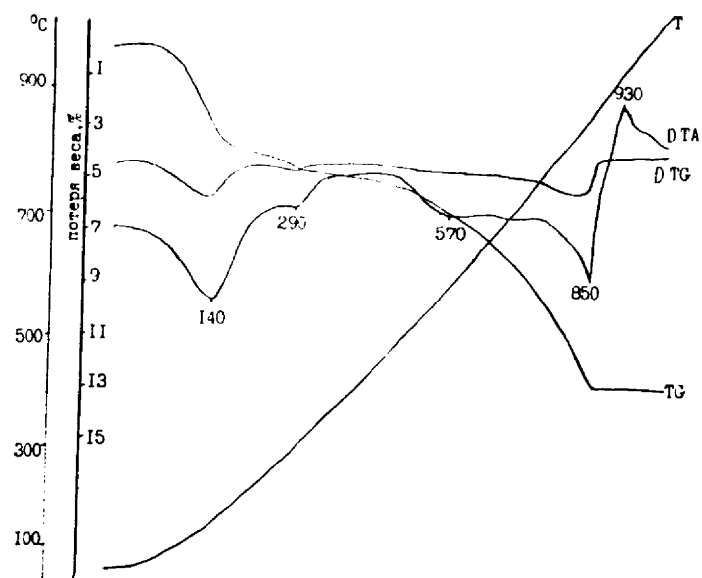


Рис. 5. Дериватограмма ланджазатского образца.

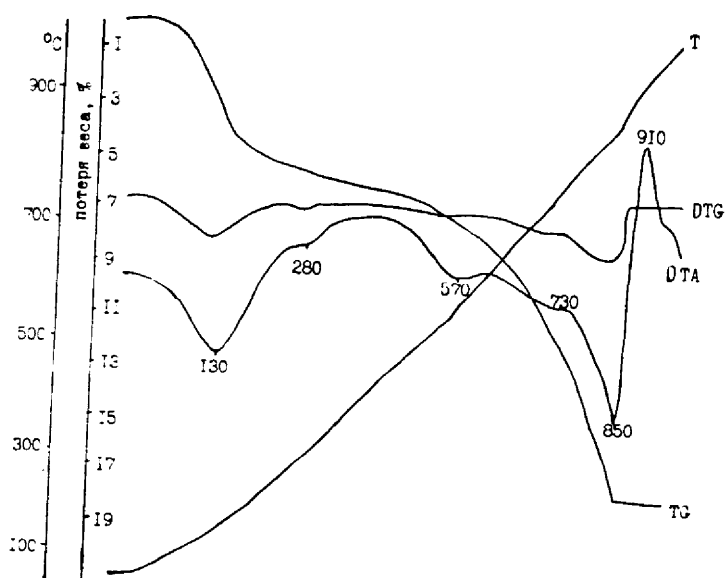


Рис. 6. Дериватограмма ланджазатского образца.

С увеличением содержания CaCO_3 в глине (CaO от 7,6 до 12,01%) фндоэффект при 850°C углубляется (рис.5,6), что объясняется результатом разложения CaCO_3 . Начальная и конечная температура разложения CaCO_3 имеет решающее значение для процесса спекания. Известно, что в производстве керамики на процесс спекания особенно отрицательно влияет

разложение CaCO_3 при 900-1000°C [4]. Однако температура диссоциации CaCO_3 зависит от состава глины. При наличии диоксида кремния процесс диссоциации CaCO_3 может завершиться при более низкой температурѣ, что создает более благоприятные условия для спекания, не приводит к увеличению водопоглощения (за счет разложения CaCO_3), т.к. процесс спекания завершится при 850-950°C.

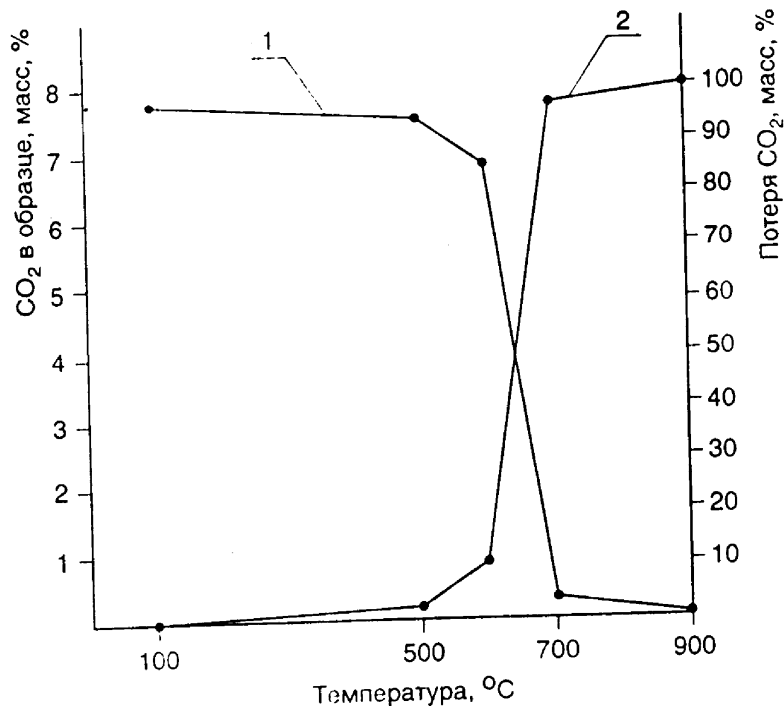


Рис. 7. Зависимость количества CO_2 в образце и потери CO_2 от температуры.

Кр. 1 – CO_2 в образце (масс.%)

Кр. 2 – потеря CO_2 (масс.%).

Так как исследуемые нами глины, кроме CaCO_3 , содержат свободный SiO_2 , а также Fe_2O_3 и Al_2O_3 [5], нами была изучена зависимость количества CO_2 в образце от температуры. Количество CO_2 определяли объемным способом. Результаты представлены на рис.7. Как видно, разложение CaCO_3 в глине начинается уже при 500°C. При этой температуре CO_2 в глине снижается на 0,3, при 600°C – на 10, при 700°C – на 97 и при 900°C – на 100%. Полученные данные подтверждают также термографические исследования (рис.5,6). Таким образом, выделение CO_2 происходит ниже температуры спекания этих глин, что способствует интенсификации процесса, уплотнению материала и предотвращению образования трещин в процессе обжига.

Рентгенографическими и термографическими исследованиями установлено, что глины Арташатского, Араратского и Ехегнадзорского

месторождений содержат следующие минералы: монотермит, гидроалюмосиликат, каолинит, нонтронит, бейделит, карбонат кальция, двухводный гипс, гётит, а также аморфные высокодисперсные коллоиды. Вышеуказанные глинистые минералы являются легкоплавкими и могут быть пригодны для производства черепицы [4-6]. Однако они загрязнены посторонними минералами – карбонатом и сульфатом кальция [5]. Поэтому для установления возможности применения этих глин в производстве черепицы и глиняного кирпича на современных непрерывнодействующих технологических линиях необходимы данные о физико-химических и механических свойствах этих глин.

ԱՐՏԱՇԱՏԻ, ԱՐԱՐԱՏԻ, ԵՂԵԳՆԱԶՈՐԻ ՇՐՋԱՆՆԵՐԻ ԿԱՎԵՐԻ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Գ. ՀԱՄԱՄՉՅԱՆ, Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Դիֆերենցիալ- ջերմային, ռենտգենոֆազային անալիզների հիման վրա որոշված է, որ Արտաշատի, Արարատի և Եղեգնաձորի կավերի նմուշները պարունակում են հիմնականում հետևյալ միներալները՝ մոնոտերմիտ, նոնտրոնիտ, բեյդելիտ, ինչպես նաև կալցիումի և մագնեզիումի կարբոնատներ, երկջրանոց գիպս, β-կվարց, գյոտիտ, հիդրոալյումինումի սիլիկատներ:

THE STUDY OF THE MINERAL COMPOSITION OF THE ARTASHAT, ARARAT, EGHEGNADZOR REGIONS CLAYS

M. G. HAMAMCHYAN, A. A. KHACHATRYAN and G. H. GRIGORYAN

On the basis of thermographic and X-ray-phase analysis it has been determined that the clays from Artashat, Ararat, Eghegnadzor regions contain it main the following clay minerals monotermite, nontronite, beidelite as well as calcium and magnesium carbonates, two-aqua gypsum, β - silica, giotit, hydroaluminosilicates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Грим Р.Э.* Минералогия и практическое использование глин. М., Мир, 1967, с. 511.
- [2] *Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шутыгина Е.А.* Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М., изд. АН, 1952, с.186.
- [3] *Севастьянов А.П., Таранушич А.А.* // ЖПХ, 1996, т.69, №11, с.1848.
- [4] *Будников П.П., Брежной А.С., Булавин И.А.* Технология керамики и огнеупоров. М., Гос. Изд. литературы по строительным материалам, 1972, с. 700.
- [5] *Амамчян М.Г., Григорян О.В., Григорян Г.О.* // Хим. З. Армении, 2001, т.54, №1-2, с.30.
- [6] *Юшкевич М.О., Роговой М.И.* Технология керамики. М., Изд.лит.по строительству. 1969, с.152.
- [7] *Цатурян В.А.* Производство черепицы. Ереван, АрмНИИНТИ. 1999, с.57.
- [8] *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев, Наукова думка, 1988, с.25.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3-4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 542.61 + 535.2 + 546.94 + 547.86 + 668.814

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ(IV)
ТИАЗИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ

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

Ереванский государственный университет

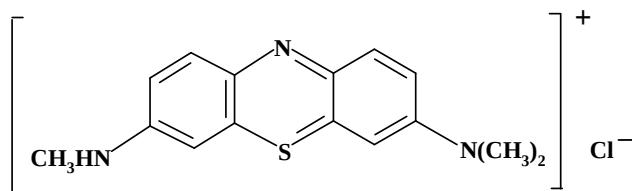
Поступило 25 V 2001

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия(IV) с органическим основным красителем тиазинового ряда триметилтионином. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан-четырёххлористый углерод (4:1). Установлены оптимальные для образования ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина и его экстракции в органическую фазу условия: кислотность водной фазы, концентрация реагента-красителя, диапазон определяемых содержаний осмия(IV). Изучена избирательность экстракции гексахлоросмиата(IV) триметилтионина в присутствии ряда мешающих и сопутствующих ионов. Определен состав образующегося в системе ионного ассоциата. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия в катализаторах органического синтеза.

Библ. ссылок 7.

Ранее органический основной краситель тиазинового ряда триметилтионин (Азур II) был применен для определения микрограммовых количеств золота [1,2] и палладия [3] в солянокислой и сернокисло-бромидной средах. Для определения микрограммовых количеств осмия(IV) экстракционно-абсорбциометрическим методом данный краситель используется нами впервые.

Триметилтионин является метилированным производным тионина (диаминофенотиазина) и имеет следующее строение:



Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств осмия в катализаторах органического синтеза триметилтионином.

Экспериментальная часть

Стандартный запасной и рабочие растворы осмия(IV) хлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ готовили по методике, описанной в [4]. Водный раствор триметилтионина готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации "для микроскопии" в теплой дистиллированной воде. Используемые в настоящей работе органические растворители квалификации "ч.д.а." и "х.ч." (дихлорэтан – квалификации «ч») дополнительной очистке не подвергались. Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств растворов соляной кислоты квалификации "х.ч." необходимой концентрации. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра-милливольтметра "pH-121". Оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16".

Предварительно было установлено, что гексахлоросмиат(IV) взаимодействует с Азуром II, образуя соединение, экстрагирующееся рядом органических растворителей. В качестве экстрагентов были использованы представители различных классов органических растворителей и их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом для извлечения ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина оказалась бинарная смесь дихлорэтан-четырёххлористый углерод в объемном соотношении 4:1. Объем водной фазы 10, органической – 5 мл.

На спектрах светопоглощения органических экстрактов ионного ассоциата, "холостых" экстрактов, а также водного раствора триметилтионина наблюдается максимальное светопоглощение при 655 нм. Совпадение максимумов светопоглощения может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением факта образования именно ионного ассоциата с преобладающим электростатическим характером связи между катионом красителя и анионным хлоридным комплексом осмия(IV).

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции гексахлоросмиата(IV) триметилтионина была изучена зависимость оптической плотности органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале от pH 4,0 до 3,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальные значения оптической плотности экстрактов, следовательно, и максимальное извлечение ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина наблюдаются при pH 3,0.

Была изучена также зависимость оптической плотности органических экстрактов от концентрации реагента-красителя. Постоянные и

максимальные значения оптической плотности ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина обеспечиваются при добавлении 1,2-1,4 мл 0,1% раствора Азура П. Образующийся ионный ассоциат гексахлоросмиата(IV) триметилтионина практически количественно переходит в органическую фазу при встряхивании в течение одной минуты. Степень извлечения $R = 96,5\%$ (определено методом повторного экстрагирования).

Оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина остается неизменной в течение 2 ч. В оптимальных для образования и экстракции ионного ассоциата условиях при эффективной длине волны 655 нм диапазон определяемых содержаний осмия(IV) составляет 1,25-38,5 мкг в 10 мл водной фазы.

Из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения $\epsilon(655) = 2,22 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Молярное соотношение гексахлоросмиата(IV) к катиону триметилтионина в образующемся ионном ассоциате было установлено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:2.

В найденных оптимальных условиях изучена избирательность экстракции осмия(IV) триметилтионином. Показано, что определению 12,67 мкг Os в 10 мл водной фазы практически не мешают тысячекратные и более избыточные количества целого ряда различных катионов и анионов. Определению осмия(IV) мешают соизмеримые количества золота(III), платины(IV), палладия(II).

На основании полученных экспериментальных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств осмия в катализаторах органического синтеза. При сравнении тиазиновых красителей, использованных для определения микроколичеств осмия(IV), выявлена следующая закономерность: увеличение степени метилирования аминокрупп в исходном тионине (диаминофенотиазине) вызывает увеличение значений молярных коэффициентов светопоглощения и соответственно уменьшение значений пределов обнаружения осмия(IV) соответствующими красителями. Это объясняется, скорее всего, увеличением степени гидрофобности молекул соответствующих красителей и, в меньшей степени, так называемым эффектом утяжеления.

Наибольшая чувствительность наблюдается при использовании метиленового голубого (тетраметилтионина) – $\epsilon(\text{МГ}) = 3,50 \cdot 10^4$ [4]. В то же время неметилированный тионин обеспечивает $\epsilon(\text{T}) = 1,20 \cdot 10^3$. Промежуточные значения молярных коэффициентов светопоглощения наблюдаются при использовании диметилтионина (ДМТ) и триметилтионина (ТМТ), а также толуидинового голубого (ТГ) [6], у которого одна из метильных групп присоединена непосредственно к бензольному кольцу, вследствие чего аминокруппы метилированы неполностью: соответственно $\epsilon(\text{ДМТ}) = 1,98 \cdot 10^4$; $\epsilon(\text{ТМТ}) = 2,22 \cdot 10^4$; $\epsilon(\text{ТГ}) = 2,52 \cdot 10^4$.

Такая же закономерность была отмечена нами и ранее при использовании тиазиновых красителей для определения ряда других благородных металлов, в частности, золота, платины и палладия [7].

**ՕՍՄԻՈՒՄԻ(IV) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻԱԶԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ
ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐՔՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

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

Ուսումնասիրվել է օսմիումի(IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիագլինային շարքի ներկանյութ՝ տրիմեթիլթիոնինի հետ: Առաջացող միացությունը առավել արդյունավետ լուծահանվում է դիքլորէթան-քառաքլորածխածին (4:1) բինար խառնուրդով: Հաստատվել են տրիմեթիլթիոնինի հեքսաքլորօսմիատի(IV) գոյացման և լուծահանման համար օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան: Ուսումնասիրվել է լուծահանման ընտրողականությունը (pH 3,0 ըստ ադաթթվի) օսմիումի(IV) գործնականորեն քանակապես ($R = 96,4\%$) լուծահանվում է օրգանական ֆազ մեկ ըուպե տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայի արդյունքում: Ներկանյութի օպտիմալ քանակն ապահովվում է 1,2-1,4 մլ 0,1% լուծույթի ավելացմամբ: Գունավոր իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտները ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվում են օսմիումի 1,25-38,5 մկգ 10,0 մլ ջրային ֆազում պարունակության սահմաններում: Աստիճանավորման կորի արդյունքներից հաշվարկված լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի միջին արժեքը հավասար է $1,98 \cdot 10^4$ լգմոլ⁻¹գսմ⁻¹: Հեքսաքլորօսմիատի(IV) և դիմեթիլթիոնինի կատիոնի միջև մոլային հարաբերությունը գոյացող իոնական ասոցիատում 1:2 է: Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք իոնների ազդեցությունը դիմեթիլթիոնինով օսմիումի(IV) որոշման վրա: Մշակվել է օրգանական սինթեզի կատալիզատորներում օսմիումի(IV) որոշման զգայուն և հուսալի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ:

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM(IV) MICROGRAM AMOUNTS USING TRIMETHYLTHIONINE THIAZINIE DYE

N. O. GEOKCHYAN, A. A. EGHIAZARYAN,
J. A. MIKAELIAN and H. G. KHACHATRYAN

An interaction between osmium(IV) chloride anionic complex and thiazine's row trimethylthionine (Azure II) organic basic dye has been studied. The ionic associate forming as result of interaction could be extracted using dichloroethane-tetrachlorocarbon (4:1) binary mixture. The optimal acidity corresponds to pH 3,0 by hydrochloric acid.

Constant and maximal values of optical density of trimethylthionine hexachloroosmate(IV) could be secured by addition of (1,2-1,4) ml 0,1% solution of trimethylthionine. Forming ionic associate passes from the aqueous phase to the organic one during single one-minute shaking with solvent. The volume ratio between aqueous and organic phases is 2:1. The extraction level $R = 96,5\%$.

The optical density of organic extracts remains constant during 2,0 hours.

The range of determined concentrations is 1,25-38,5 mcg of Os(IV) in 10 ml of aqueous phase. The value of seeming coefficient of molar extinction of hexachloroosmate(IV) of trimethylthionine is $\epsilon(655) = 2,22 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The molar ratio between trimethylthionine cation and hexachloroosmate(IV) in forming ionic associate is 2:1.

An influence of series of interfering and accompanying ions on the extraction of osmium(IV) by Azure II has been studied. It has been estimated that only commensurable quantities of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) interfere.

The sensitive and reliable extraction-absorbtiometric technique for osmium determination has been worked out and tested during the analysis of catalysts of organic synthesis.

A comparative characterization of thiazinie dyes as reagents for determination of trace amounts of osmium(IV) has been done and it has been shown that substitution of hydrogen atoms in amino-groups of basic dyes causes the increasing of molar coefficients of extinction values and correspondingly – the sensitivity of determination. Really the most sensitive is tetramethylthionine (Methylene Blue), were the less sensitive is non-methylated thionine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм.хим.ж., 1969, т.22, №4, с.308.
- [2] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм.хим.ж., 1970, т.23, №4, с.338.
- [3] Микаелян Дж.А. // Молодой научный работник ЕГУ, 1976, №2(24), с.74.
- [4] Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 1999, №2, с.126.
- [5] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., Наука, 1970, с.34.
- [6] Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // ДНАН Армении, 2000, т.100, №2, с.152.
- [7] Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. // Арм.хим.ж., 1993, т.46, №3-4, с.138.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 546.18

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФЕНИЛЭТИНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА С ГИДРОКСИЛАМИНОМ. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОКСИМОВ ТРИФЕНИЛФЕНИЛОКСОМЕТИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. А. ЗАЛИНЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН,
Н. В. КАРАМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 II 2001

Уточнены имеющиеся в литературе данные по взаимодействию трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином. Осуществлена гетероциклизация оксимов нескольких трифенилфенилоксометилфосфониевых солей. Установлено, что трифенил(п-этоксифенилоксометил)фосфонийбромид с гидроксиламином образует не оксим, а его таутомер с α,β -двойной связью.

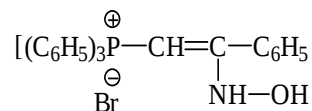
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих исследованиях нами было изучено взаимодействие с нуклеофилами трифенилфосфониевых солей с 3-фенилэтинильной, 3-фенилпропин-1-ильной, 3-фенилпропадиенильной и 3-фенилпропин-2-ильной группами [1,2]. В частности, было найдено, что первая соль под действием ди- и триалкилфосфитов образует фосфобетаины с отрицательным зарядом на кислороде и положительным ониевым центром [2].

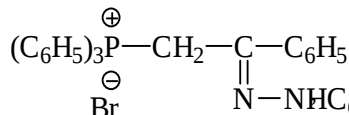
В литературе имеется большое число работ, посвященных электрофильным реакциям солей трифенилфенилэтинил- и пропин-1-илфосфония.

Норобу и Морита в числе других нуклеофилов изучено взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином [3]. По

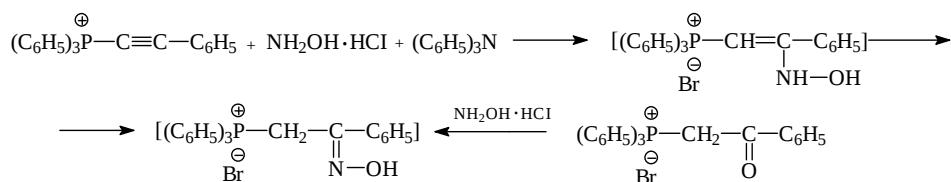
утверждению авторов, в результате ими был получен продукт присоединения:



Полученные нами ранее данные об образовании в аналогичной реакции с фенилгидразином соответствующего фенилгидразона



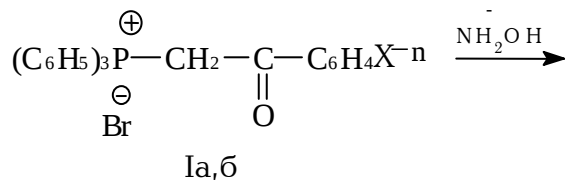
прототропного изомера продукта присоединения, побудили нас усомниться в строении соединения, полученного Норобу и Морита. И действительно, при тщательном повторении опыта авторов нами выделено не β -гидроксиламинопроизводное бромистого трифенил-2-фенилвинил-фосфония, а продукт его прототропной изомеризации с оксимной группировкой. Строение его четко подтверждается данными ЯМР ^1H и отсутствием депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом



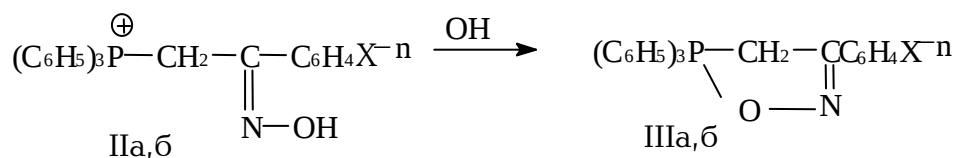
Гандлано и др. было найдено, что оксимы фосфониевых солей с фенилоксометильной группой под действием 1N водного раствора щелочи гетероциклизуются с образованием фосфопроизводных оксазола [4].

Тот же цикл, что из оксима трифенил(фенилоксометил) фосфоний бромид, был получен нами в описанных условиях и из продукта присоединения гидроксиламина к трифенилфенилэтинилфосфоний бромиду, что служит дополнительным доказательством его строения. Выход циклического продукта, в отличие от приведенных авторами 40%, составил 75%.

Нами осуществлена также гетероциклизация оксимов трифенил-*п*-хлор- и -*п*-фенил(фенилоксометил)фосфоний бромидов (IIa,б), полученных действием гидроксиламина на соответствующие кетофосфониевые соли Ia,б.

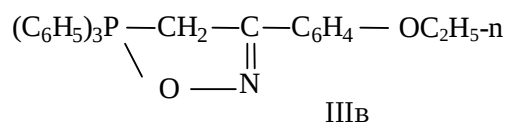
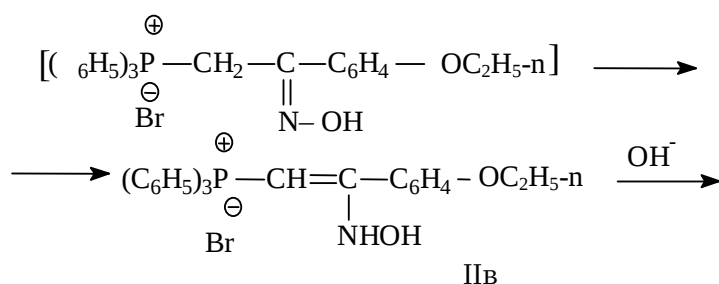
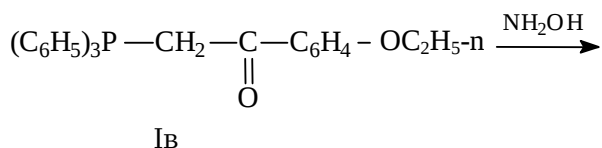


В случае *п*-этоксильной соли (Iв), в отличие от предыдущих случаев, реакция с гидроксиламином привела не к оксиму, а его таутомеру с α,β -



а) X=Cl, б) X=C₆H₅

непредельной группой (IIв). По-видимому, присутствие донорной этоксильной группы способствует перемещению двойной связи. Из этого продукта под действием водной щелочи также было получено циклическое производное с тремя гетероатомами в цикле.



Интересно, что гетероциклизация соединения IIв также сопровождается перемещением кратной связи из α,β - в β,γ -положение, что обусловлено, по всей вероятности, большей устойчивостью соответствующего цикла.

Для исключения теоретически возможной альтернативной бетаиновой формы сняты ЯМР ³¹P всех циклов, а также ранее синтезированного Гандлано и др. цикла с бромом в п-положении, в работе которых эти данные отсутствуют. Поглощения в спектрах в минусовой области ((-31)-(-34)м.д.) полностью подтверждают строение фосфопроизводных оксазола.

Данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H и ^{31}P соединений I-III

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, % N (Br)	Вычислено, % N (Br)	ЯМР ^1H	ЯМР ^{31}P
I а	75	248	(16,15)	(16,01)	6,2д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 7,6-8,2м(19H, C_6H_5)	
I б	76	252	(15,01)	(14,89)	6,5д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 7,2-7,8м(24H, C_6H_5)	
I в	65	238	(15,73)	(15,84)	6,2д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 6,8м(2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 7,8- 7,9м(17H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 4,0кв(2H, OCH_2), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$; 1,3м(3H, CH_3) $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$	
II а	74	210	3,00 (15,53)	2,74 (15,28)	6,2д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 7,6-8,2м(19H, C_6H_5), 12,3с(1H, OH)	
II б	85	228	2,62 (14,45)	2,53 (14,49)	5,3д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=14,8\text{Гц}$; 7,4-8м(24H, C_6H_5), 12,2с (1H, OH)	
II в	81	218	2,80 (15,56)	2,67 (15,38)	6,6 и 7,3д(1H, $\text{P}^+\text{CH}=\text{}$), $J_{\text{PH}}=9,6\text{Гц}$; 6,8м(2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 7,8- 7,9м(17H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 4,0кв(2H, OCH_2), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$; 1,3т(3H, CH_3), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$	
III а	86	150	3,41 (18,05)	3,25 (18,15)	3,6д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=12,8\text{Гц}$; 7,5-8,1м(19H, C_6H_5)	— 31,63
III б	90	147	3,00 (16,87)	2,97 (16,98)	3,6д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=12,7\text{Гц}$; 7,3-7,8м(24H, C_6H_5)	— 32,07
III в	78	156	3,22 (18,04)	3,18 (18,22)	3,6д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=12\text{Гц}$; 6,8-7,6м(19H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 1,4т(3H, CH_3), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$; 4,0т(2H, OCH_2), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$	— 34,27

Четвертичные фосфониевые соли и их оксимы получены согласно прописям работы [4] для аналогичных соединений. Согласно [4] осуществлена и гетероциклизация. Выходы и физико-химические константы вновь синтезированных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином. К раствору 1 г (0,0022 моля) фосфониевой соли в 10 мл метанола прибавили 0,6 г (0,006 моля) триэтиламина и 0,45 г (0,006 моля) гидрохлорида гидроксиламина. После 20-часового кипячения реакционной смеси растворитель отогнали, остаток промыли эфиром, затем обработали смесью воды и хлороформа. При этом образовался слой, не растворившийся ни в воде, ни в хлороформе. Его отделили, промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,3 г (30%) оксима трифенил(фенилоксометил)фосфоний бромида с т.пл. 212°C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Найдено, %: N 2,82; Br⁻ 16,75. C₂₆H₂₃NOPBr. Вычислено, %: N 2,90; Br⁻ 17,05. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ, м.д.: 5,1д(2H, P-CH₂), 7,2-8м(19H, C₆H₅), 11,4с(1H, OH). Из хлороформного слоя после отгонки растворителя выделено 0,7 г неидентифицированного соединения. Найдено, %: N 2,85; Br⁻ 9,5. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ, м.д.: 2,3д 7,2-8м(C₆H₅).

ՏՐԻՖԵՆԻԼՖԵՆԻԼԷԹԻՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻ ՓՈՆԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈՔՍԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ: ՏՐԻՖԵՆԻԼՖԵՆԻԼԷԹԻՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՕՔՍԻՄՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԱՅՈՒՄԸ

Ռ. Հ. ԽԱԶԱՏԹԱՆ, Ռ. Զ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ս. Ա. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Ն. Վ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ճշգրտված են տրիֆենիլֆենիլէթինիլֆոսֆոնիում բրոմիդի և հիդրոքսիլամինի փոխազդեցության գրական տվյալները: Իրականացվել է մի շարք տրիֆենիլֆենիլօքսոմէթիլֆոսֆոնիումային աղերի օքսիմների հետերոցիկլացումը: Հաստատված է, որ տրիֆենիլ(պէթոքսիֆենիլօքսոմէթիլ)ֆոսֆոնիում բրոմիդը հիդրոքսիլամինի հետ առաջացնում է ոչ թե օքսիմ, այլ նրա α,β -կրկնակի կապով տաուտոմերը:

**INTERACTION OF TRIPHENYLPHENYLETHYNYLPHOSPHONIUM
BROMIDE WITH HIDROXYLAMINE. HETEROCYCLIZATION OF OXIMES
OF TRIPHENYLPHENYLOXOMETHYLPHOSPHONIUM SALTS**

**R. A. KHACHATRYAN, R. D. KHACHIKYAN, S. A. SALINYAN, G. A. GEVORGYAN,
N. V. KARAMYAN and M. H. INJIKYAN**

The literature data on interaction of triphenylphenylethynylphosphonium bromide with hidroxyamine are revised.

The heterocyclization of oximes of some triphenylphenyloxomethylphosphonium salts is realized. It is established that triphenyl (p-ethoxyphenyloxomethyl) phosphonium bromide with hidroxyamine forms the tautomer of oxyme with α, β - double bond.

Structure of resulting compounds is established by NMR ^1H and ^{31}P spectral data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1987, т. 37, с. 813.
- [2] *Хачатрян Р.А., Залинян С.А., Погосян А.С., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1998, т. 68, вып. 3, с. 390.
- [3] *Norobu, Morita.* // J.Chem.Soc, Perkn Trans I, 1979, N9, p. 2103.
- [4] *G.Gandlano, R.Mondelli, Pontu, Ticorri and Umani-Ronchi* // J. Org. Chem., 1968, v 33, №12, p. 4431.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 542.947+547.35+547.435

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ НАРЯДУ С *p*-ХЛОРФЕНАЦИЛЬНОЙ АЛЛИЛЬНУЮ ИЛИ
АРИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Г. Т. САРГСЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

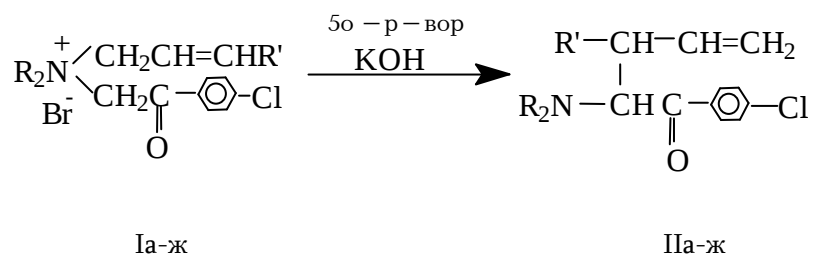
Поступило 24 XII 1999

С целью изучения влияния атома хлора в *p*-положении фенацильной группы на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммеле, а также синтеза третичных аминов с *p*-хлорнафтацильной группой изучены перегруппировки аммониевых солей, содержащих наряду с указанной группой аллильного типа или бензильную. Показано, что в результате перегруппировки под действием 5% водного раствора гидроксида калия с хорошими выходами образуются α -диалкиламинокетоны, содержащие атом хлора в *p*-положении бензольного кольца.

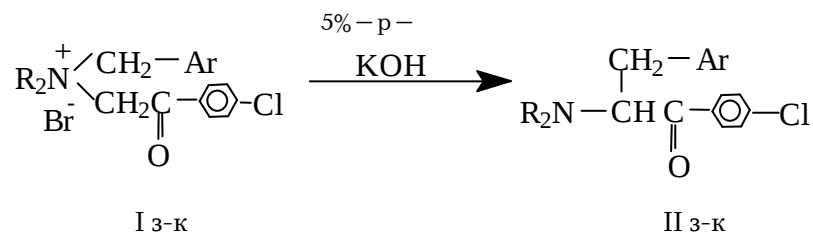
Табл. 2, библи. ссылок 7.

Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей фенацильную группу, изучена довольно глубоко [1-3]. Настоящее сообщение посвящено изучению стивенсовской перегруппировки аммониевых солей (Ia-к), содержащих в качестве принимающей *p*-хлорфенацильную группу. В качестве мигрирующей использованы аллильные, бензильная или 1-нафтилметильная группы. Целью исследования является выяснение влияния атома хлора в *p*-положении фенацильной группы на региохимию перегруппировки и разработка удобного метода синтеза ароматических α -диалкиламинокетонов, содержащих атом хлора в *p*-положении бензильной группы.

Оказалось, что под действием 5% водного раствора гидроксида калия перегруппировка солей Ia-ж и Iz-к протекает региоспецифично, приводя в первом случае к продуктам 3,2-перегруппировки Стивенса, во втором – 1,2-перегруппировки Стивенса.



- а. R=CH₃, R'=H; б. R=C₂H₅, R'=H; в. R₂=(CH₂)₅, R'=H;
 г. R₂=(CH₂CH₂)₂O, R'=H; д. R=R'=CH₃; е. R=C₂H₅, R'=CH₃
 ж. R₂=(CH₂)₅, R'=CH₃



- з. R=CH₃, Ar=C₆H₅; и. R=C₂H₅, Ar=C₆H₅; к. R=CH₃; Ar=C₁₀H₇-1

Выходы продуктов перегруппировок достаточно высоки (табл.1).

Необходимо отметить, что перегруппировка солей Ia-к сопровождается частичным осмолением, и применение более концентрированных растворов основания приводит к понижению выходов продуктов перегруппировки и увеличению степени осмоления как исходных солей, так и продуктов реакции. Так, при перегруппировке соли Iv под действием 20% водного раствора гидроксида калия выход продукта реакции составляет 52%. Процесс осмоления наблюдается и при перегонке продуктов реакции. Как и следовало ожидать, чем выше температура кипения субстрата, тем больше процент осмоления.

Отметим также, что ИК и ЯМР ¹H спектры соединений IIa-к до и после перегонки практически не отличаются. Выходы сырых продуктов IIa-к высоки и составляют 82-89%. Таким образом, сравнение данных перегруппировки солей Ia-к с данными перегруппировки солей, не содержащих атом хлора в *л*-положении бензольного кольца [1-5,7], показывает, что наличие хлора в *л*-положении этой группы значительно повышает чувствительность как исходных солей, так и продуктов их перегруппировки к осмолению. Строение полученных продуктов IIa-к доказано с помощью ИК и ЯМР ¹H спектроскопии (табл.2)

Таблица 1

**Результаты стивенсовской перегруппировки солей I а-к под действием 5%
водного раствора гидроксида калия**

Исход- ная соль	Продукты реакции										
	Ами- но- эф, №	Вы- ход, %	Т.кип., °С/мм (т.пл. °С)	20 по	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I а	II а	70	128 – 130/3	1,4833	65,15	6,47	5,31	C ₁₃ H ₁₆ NOCl	65,18	6,70	5,89
I б	II б	61	130 – 133/3	1,5352	67,21	7,61	5,40	C ₁₅ H ₂₀ NOCl	67,79	7,53	5,27
I в	II в	63	150 – 152/3	1,5500	68,75	7,45	4,92	C ₁₆ H ₂₀ NOCl	69,19	7,20	5,04
I г	II г	52	149 – 152/1,5	1,5553	64,85	6,86	4,78	C ₁₅ H ₁₈ NO ₂ Cl	64,40	6,44	5,01
I д	II д	73	121 – 124/2	1,5439	66,33	6,89	5,81	C ₁₄ H ₁₈ NOCl	66,80	7,16	5,56
I е	II е	65	118 – 120/1,5	1,5308	68,13	7,51	4,70	C ₁₆ H ₂₂ NOCl	68,69	7,87	5,00
I ж	II ж	64,6	160 – 162/3	1,5515	69,41	7,14	5,15	C ₁₇ H ₂₂ NOCl	69,98	7,54	4,80
I з	II з	91,5	(81 – 83)	—	71,34	6,49	4,61	C ₁₇ H ₁₈ NOCl	70,90	6,26	4,87
I и	II и	61	159 – 161/3	1,5670	72,67	6,63	4,28	C ₁₉ H ₂₂ NOCl	72,26	6,97	4,44
I к	II к	90,3	(75 – 78)	—	66,85	5,51	3,48	C ₂₁ H ₂₀ NOCl	67,11	5,33	3,73

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений II а-к

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H в CCl_4 , δ , м.д. (J, Гц)
IIa	920, 990, 1635, 3020, 3085, ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 830, 1500, 1605, 3025, 3065 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	2,32с (6H, NCH_3), 2.33-2,66м (2H, CH_2), 4,18 д.д (1H, NCH , J_1 9.3, J_2 4.6), 4,90-5,50 м (2H, $\text{CH}_2=$), 5,6,0-5,96 м (1H, $\text{CH}=$), 7,44 д и 8,04 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)
IIб	920, 990, 1635, 3015, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 825, 1470, 1602, 3025, 3070 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	0.93т (6H CH_2 , CH_3 , J 7), 2.40(4H, CH_2 CH_3), 4.15 д.д (1H, NCH , J_1 9.3, J_2 4.6), 4,63-5,20м (2H, $\text{CH}_2=$), 5.54-6,03 м (1H, $\text{CH}=$), 7,44 д и 8,04.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)
IIв	915, 990, 1635, 3020, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 825, 1600, 3025, 3065 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	1.15-1,60 м (6H, (CH_2), 2.20-2,60 м (4H, (CH_2), 3,92 д.д (1H, NCH , J_1 9.3, J_2 4.6), 4,73-5,20 м (2H, $\text{CH}_2=$), 5,23-6,03 м (1H, $\text{CH}=$), 7,38 д и 7,98.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)
IIг	920,990,1635,3020, 3085($\text{CH}=\text{CH}_2$); 825,1500,1602,3020,3065 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$),1690($\text{C}=\text{O}$)	2.30-2,60 м (2H, CHCH_2), 2,55 т (4H, NCH_2 , J 9,7), 3,60 т (4H, CH_2O); 4,20 д.д (1H, NCH , J_1 9.3, J_2 4.6), 4,80-5,40 м (2H, $\text{CH}_2=$), 5,42-6,20 м (1H, $\text{CH}=$), 7,44 д и 8,04 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)
IIд	920,985,1640,3025,3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 820, 1602, 3030, 3070 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 1690($\text{C}=\text{O}$)	0.91 д и 1.17 д (3H, CH_3 , J 6,0), 2.33 с (6H, NCH_3), 2,80-3,01 м (1H, CHCH_3), 3,91д и 3,98д (1H, NCH , J 10,5), 4,88д. и 5,06д. (1H, $\text{CH}_2=$, J 10,5), 5,02 д и 5,11д. (1H, $\text{CH}_2=$, J 16,8), 5,62д.д.д. и 5,92д.д.д. (1H, $\text{CH}=$, J_1 9,3, J_2 10,5, J_3 16,8), 7,42 д и 7,44 д (2H, H_b , J 9,0), 7,84д. и 7,92д. (2H, H_a , J 9,0)
IIе	915, 990, 1640, 3015, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 825, 1600, 3025, 3070 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	0.92 т (6H, CH_2 CH_3 , J 7), 2.40к (4H, CH_2 CH_3), 2,8-3,0 м (1H, CHCH_3), 3,87д и 3,91 д (1H, NCH , J 10,5), 4,87д и 5,05д (1H, $\text{CH}_2=$, J 10,5), 4,99д. и 5,10д. (1H, $\text{CH}_2=$, J 16,8), 5,61д.д.д. и 5,91д.д.д. (1H, $\text{CH}=$, J_1 9,3, J_2 10,5, J_3 16,8), 7,42д и 7,44 д (2H, H_b , J 9,0), 7,84д. и 7,92д. (2H, H_a , J 9,0)
IIж	920, 990, 1640, 3020, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 825, 1602, 3025, 3070 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	0.9д и 1.17 д (3H, CH_3 , J 6,0), 1.3-1,6 м (6H, β , γ CH_2), 2,4-2,6 м (4H, (CH_2), 2,8-3,0 м (1H, CHCH_3), 3,88д. и 3,92д. (1H, NCH , J 10,5), 4,87 д и 5,05д. (1H, $\text{CH}_2=$, J 10,5), 4,99д. и 5,10д. (1H, $\text{CH}_2=$, J 16,8), 5,61д.д.д. и 5,99д.д.д. (1H, $\text{CH}=$, J_1 9,3, J_2 10,5, J_3 16,8), 7,42 д и 7,44 д (2H, H_b , J 9,0), 7,84 д и 7,92 д (2H, H_a , J 9,0)
IIз	690, 725, 750, 850, 990, 1500, 1590, 1605, 1880, 3040, 3065 (аром.кольцо), 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	2,40 с (6H, NCH_3), 2,95-3,33 м (2H, CH_2), 4,26-4,34м (1H, NCH), 7,20 с (5H, C_6H_5), 7,40 д и 7,93 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)
IIи	690, 720, 750, 830, 1505, 1590, 1605, 1880, 3035, 3060 (аром.кольцо), 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	0.96 т (6H, CH_2CH_3 , J 7,0), 2,46 к 4H, CH_2CH_3), 2,90-3,38 м (2H, CH_2), 4,02-4,10 м 1H, NCH), 7,02 с (5H, C_6H_5), 7,18 д и 7,68 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)
IIк	720, 750, 770, 830, 1510, 1595, 1880, 1905, 3060, (аром.кольцо), 1690 ($\text{C}=\text{O}$)	2,52 с (6H, NCH_3), 3,54-3,75 м (2H, CH_2), 4,26-4,35 м (1H, NCH), 7,30- 7,76 м (7H, C_{10}H_7), 7,82 д и 8,18 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,0)

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометрах “UR-20” и “Specord 75IR” в тонком слое или в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на спектрометрах “Perkin-Elmer R12B” с рабочей частотой 60 МГц и “Mercury-300 Varian” с рабочей частотой 300 МГц.

п-Хлорацетофенон получен согласно [6].

Общее описание перегруппировки солей I а-к. К 0,015 моля соли добавляли 0,03 моля гидроксида калия в виде 5% водного раствора. После окончания слабо экзотермичной реакции реакцию смесь выдерживали при 35-40°C в течение 30 мин, после чего добавляли эфир(бензол). Эфирный(бензольный) слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром (бензолом). Объединенные экстракты сушили над сульфатом магния и перегояли (табл.1). В случае соли Iк с нафтилметильной группой для завершения перегруппировки требуется нагревание реакционной смеси при 40-45°C в течение 2 ч.

պ-ՔԼՈՐՁԵՆԱՑԻԼ ԽՄԲԻ ՀԵՏ ՄԵԿՏԵՂ ԱԼԻԼ- ԿԱՍ ԱՐԻԼՄԵԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս.Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է որպես ընդունող խումբ պ-քլորֆենացիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ստիվենայան վերախմբավորումը: Որպես միգրվող խմբեր օգտագործվել են ալիլային տիպի բենզիլ և 1-նաֆթիլմեթիլ խմբերը: Ցույց է տրվել, որ բոլոր աղերը կալիումի հիդրօքսիդի 5% ջրային լուծույթի ազդեցությամբ ենթարկվում են ստիվենայան վերախմբավորման, առաջացնելով բենզոլային օդակի պ-դիրքում քլորի ատոմ պարունակող ա-դիամինոկետոններ: Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ բոլոր աղերի ստիվենայան վերախմբավորման գնում է ռեգիոսպեցիֆիկ, ընդ որում ալիլային տիպի խումբ պարունակող աղերը բացառապես մտնում են 3,2-վերախմբավորման մեջ, իսկ բենզիլ- և 1-նաֆթիլմեթիլ խումբ պարունակող աղերը՝ 1,2-վերախմբավորման մեջ: Հարկ է նշել, որ վերախմբավորումը ուղեկցվում ինչպես էլային աղերի, այնպես էլ վերախմբավորման արգասիքների նշանակալի խեժացմամբ, որը մեծանում է ավելի կոնցենտրիկ հիմնային լուծույթների կիրարկման դեպքում: Խեժացման պրոցեսը մեծանում է վերախմբավորման արգասիքների թորման ժամանակ, հետևաբար, որքան բարձր է սուբստրատի եռման ջերմաստիճանը, այնքան մեծ է խեժացումը: Ստացված տվյալների համեմատումը առանց քլորի ատոմի նմանակ աղերից ստացված տվյալների հետ հանգեցնում է այն եզրակացության, որ քլորի ատոմի ներկայությունը ուսումնասիրվող աղերում, ինչպես նաև ստացված արգասիքներում դարձնում է ավելի զգայուն խեժացման նկատմամբ:

**STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
ALONGEST WITH p-CHLOROPHENACYL
THE ALLYL - OR ARYLMETHYL GROUP**

G. T. SARGISSYAN, J. V. GRIGORYAN and S.T.KHOCHARYAN

Stevens rearrangement of quarternary ammonium salts, containing p-chlorophenacyl group as an accepting group is studied. The groups of allyl type as well as benzyl and 1-naphthylmethyl groups are used as migrating groups. It is shown that all these salts under the action of 5 % aqueous solution of potassium hydroxide undergo Stevens rearrangement resulting in formation of α -diaminoketones, containing p-chlorophenyl substituent. The reactions proceed regiospecifically leading in case of allyl type groups to 3,2-rearrangement products and in case of benzyl and 1-naphthylmethyl groups – to 1,2-rearrangement products. It should be noted that the rearrangement is accompanied by considerable resinification of both initial salts and rearrangement products, that is increased by use of more concentrated basic solutions. Resinification process is favoured by heating at high temperatures necessary for distillation susceptibility of rearrangement products. On the basis of obtained experimental data one may conclude that the presense of chlorine atom in the above mentioned ammonium salts increases their susceptibility to resinification.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Stevens T.S.* // J.Chem.Soc., 1930, №2 , p. 2107.
- [2] *Millard B.J., Stevens T.S.* // J.Chem.Soc., 1963, №6, p. 3397.
- [3] *Кочарян С.Т., Разина Т.Л., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1981, т. 17 , вып. 67, с. 1413.
- [4] *Кочарян С.Т., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №5, с. 684.
- [5] *Dunn L.J., Stevens T.S.* // J.Chem.Soc., 1934, №1 , p. 279.
- [6] *Губен И.* Методы органической химии. М., ГРХЛ, 1935, т.3. вып. 3, с. 401.
- [7] *Jchen A., Labuschagne H., McJer C.J., Spies S.C., Schneider D.E.* // J.Chem.Soc., Perkin Trans., 1975, №2 , p. 2129.

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК-547.415+661.185.23

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ
АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ
(1-БЕНЗОИЛБУТЕН-3-ИЛ) АММОНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ
ИХ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ

С.А.ОВАКИМЯН, А.В.БАБАХАНЫН, Ж.Р.БАБАЯН,
В.С.ОВСЕПЯН и С.Т.КОЧАРЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

НИИ эпидемиологии им. А.Б.Алексаняна, Ереван

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 XI 2000

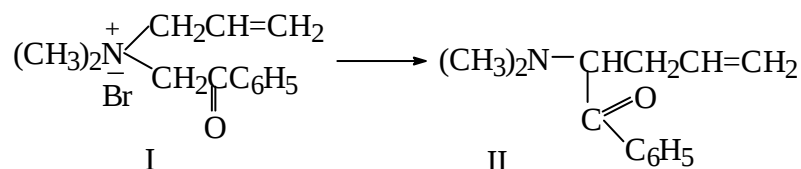
С целью изучения антимикробной активности синтезирован ряд хлористых солей алкоксикарбонилметилдиметил(1-бензоилбутен-3-ил)аммония. Синтез указанных солей осуществлен взаимодействием диметил(1-бензоилбутен-3-ил)амин с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты (алкил $C_6H_{13}(C_{12}H_{25})$). Разработаны оптимальные условия реакции получения исходного амина перегруппировкой Стивенса бромистого диметилаллилфенациламмония. Показано, что полученные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) являются поверхностно-активными веществами. Установлена их антимикробная активность в отношении грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов, которая находится в зависимости от длины алкильного радикала в сложнэфирной группе.

Табл. 2, библиогр. ссылок 6.

Выраженные бактерицидные свойства поверхностно-активных ЧАС могут быть широко использованы для создания на их основе эффективных антимикробных и дезинфицирующих средств.

Ранее нами было установлено, что ЧАС, содержащие наряду с гидрофобным алкоксикарбонилметильным радикалом функционально замещенные ненасыщенные группы, обладают бактерицидным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [1-3].

С целью использования продукта перегруппировки Стивенса бромистого диметилаллилфенациламмония (I) [4] для синтеза новых ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС и исследования их антимикробной активности нами найдены оптимальные условия проведения указанной реакции. Изучено влияние природы основного агента, растворителя, температуры и продолжительности проведения реакции на выход продукта перегруппировки (II):



В качестве основного агента были использованы металлический натрий, кристаллическая сода, гидроксид калия, метилат натрия, а в качестве растворителей – ДМСО, вода, эфир, бензол. Перегруппировка была осуществлена в температурном интервале 30-80°C в течение 2-4 ч. Результаты приведены в табл.1.

Таблица 1

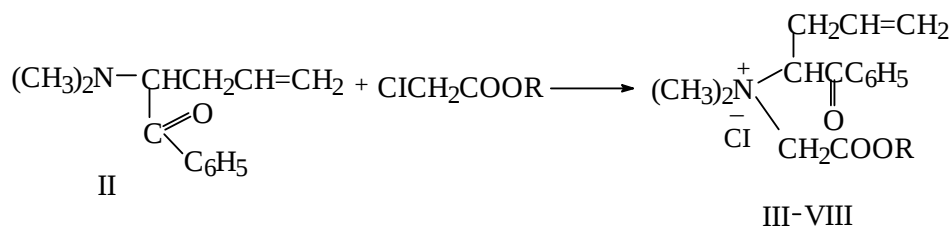
Влияние различных факторов на выход продукта перегруппировки II соли I

Основной агент	Растворитель	Температура, °C	Продолжительность, ч	Выход продукта перегруппировки, %
Na	ДМСО	45 – 50	2	78
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	—	78 – 80	2	51
KOH	(C ₂ H ₅) ₂ O	30 – 32	2	74
10% KOH	H ₂ O	30 – 33	2	78
—	—	45 – 50	4	75
CH ₃ ONa	(C ₂ H ₅) ₂ O	30 – 32	2	76
KOH	C ₆ H ₆	30 – 33	2	73

Из данных табл. 1 следует, что наиболее высокие выходы (78%) продукта перегруппировки соли I получаются под действием металлического натрия, в ДМСО или 10% водного раствора гидроксида калия. Отсюда следует, что оптимальным условием осуществления перегруппировки является проведение реакции под действием 10% водного раствора гидроксида калия при 30-33°C и продолжительности реакции 2 ч.

Взаимодействием соединения II с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимольных количествах синтезированы при

комнатной температуре хлористые соли алкоксикарбонилметилдиметил (1-бензоилбутен-3-ил)аммония III-VIII:



III : R= C₆H₁₅; IV : R= C₇H₁₅; V : R= C₈H₁₇; VI : R= C₉H₁₉;
 VII : R= C₁₀H₂₁; VIII : R= C₁₂H₂₅

Синтезированные ЧАС представляют собой растворимые в воде гигроскопичные вещества (табл.2). Структура ЧАС III-VIII подтверждена данными ИК спектров, чистота контролировалась ТСХ.

Измерения при 30±0,5°С поверхностного натяжения (() 1% водных растворов соединений согласно [5] показали, что синтезированные ЧАС являются поверхностно-активными веществами и снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз водный раствор/воздух (табл.2).

Изучение антимикробной активности ЧАС I, проведенное по общепринятой методике [6], показало, что его 2% водный раствор обладает бактерицидным действием и обеспечивает гибель кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906) в течение 20 и 25 мин, соответственно.

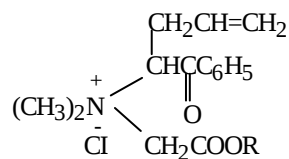
Исследования антимикробной активности ЧАС III-VIII показали, что все соли проявляют антимикробное действие, которое находится в зависимости от длины алкильного радикала в сложноэфирной группе (табл.2). Из данных табл.2 следует, что наивысшую активность проявляет ЧАС VIII, 0,2% водный раствор которого действует губительно на кишечную палочку и золотистый стафилококк в течение 5 мин.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20", спектры ЯМР ¹H – на спектрометре – "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц. Растворитель CCl₄, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе "ЛХМ-80", колонка-10% Apiezon L на носителе Inerton A-W(0,20-0,25 мм),

Таблица 2

Константы, поверхностное натяжение (σ) и антимикробная активность соединений



Соединение	R	Выход, %	Вычислено, %		Найдено, %		Поверхностное натяжение 1% водных р-ров, $\sigma \cdot 10^{-3}$ Н/м	Концентрация, %	Время гибели, мин	
			N	Cl ⁻	N	Cl ⁻			Кишечная палочка (шт.1257)	Золотистый стафилококк (шт.906)
III	C ₆ H ₁₃	60	3,67	9,28	3,53	9,15	42	3	15	10
IV	C ₇ H ₁₅	62	3,54	8,95	3,40	8,80	36	2 1	5 >30	5 >30
V	C ₈ H ₁₇	54	3,42	8,65	3,28	8,54	32	1 0,5	15 >30	20 >30
VI	C ₉ H ₁₉	55	3,30	8,36	3,17	8,24	28	0,5 0,3	5 >30	5 >30
VII	C ₁₀ H ₂₁	52	3,20	8,09	3,05	7,95	26	0,5 0,3	5 30	5 25
VIII	C ₁₂ H ₂₅	53	3,01	7,61	2,80	7,48	25	0,2 0,1 0,05	5 30 >30	5 15 >30

Примечание: > – губительного воздействия на микроорганизмы в течение 30 мин не наблюдается.

скорость газа-носителя(гелий) – 60 мл/мин. Чистота ЧАС контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системе *n*-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель – пары йода.

Перегруппировка Стивенса аммониевой соли I в различных условиях. а) К 0,02 моля соли I в 15-20 мл абсолютного эфира (бензола, ДМСО) добавляли 0,04 моля соответствующего основного агента. Реакционную смесь выдерживали при заданных температуре и времени (табл.1), затем к ней добавляли воду и диэтиловый эфир. В случае использования в качестве основного агента металлического натрия обработку осуществляли после удаления из реакционной смеси непрореагировавшего натрия. Эфирный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли (табл.1).

б) К 0,02 моля соли I добавляли 0,04 моля едкого кали в виде 10% водного раствора. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущему (табл.1).

в) Смесь 0,02 моля соли I и 0,06 моля кристаллической соды перемешивали и нагревали на водяной бане при 78-80°C 2 ч. Дальнейшую обработку проводили аналогично опыту а) (табл.1).

Для соединения II приведены некоторые физико-химические характеристики. $T_{кип}$ 113-115°C/2 мм, n_D^{20} 1,5296. Найдено, %: С 76,59; Н 8,15; N 6,81. $C_{13}H_{17}NO$. Вычислено, %: С 76,85; Н 8,37; N 6,89. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 700,770,1590,1603,3035,3085(C_6H_5), 920,1645($CH=CH_2$),1685 ($C=O$).

ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 2,25с (6H, NCH_3); 2,15-2,85м (2H, CH_2); 3,95 д,д (1H, NCH , $J_1=9,3$; $J_2=4,6$ Гц); 4,-6-5,2м(2H, $CH_2=$); 5,2-6,1м (1H, $CH=$); 7,0-7,6 и 7,6-8,1м (5H, C_6H_5).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ԱԼԿՕԲՄԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼԴԻՄԵԹԻԼ(1-ԲԵՆԶՈՒԼԲՈՒՏԵՆ-3-ԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆԴԱՆՑ ՀԱԿԱՄԱՆԴԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

**Ս.Ա.ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա.Վ.ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Ժ.Ռ. ԲԱԲԱՅԱՆ,
Վ.Ս.ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս.Տ.ՔՈԶԱՐՅԱՆ**

Հակամանրէային ակտիվության ուսումնասիրման նպատակով սինթեզվել է ալկոքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(1-բենզոիլբուտեն-3-իլ) ամոնիումի քլորական աղերի շարք: Նշված աղերի սինթեզը իրականացվել է դիմեթիլ(1-բենզոիլբուտեն-3-իլ) ամինի և մոնոքլորքացախաթթվի ալկիլ եթերների փոխազդեցությամբ (ալկիլ C_6H_{13} ($C_{12}H_{25}$)):

Սշակվել են դիմեթիլալիլֆենացիլամոնիումի բրոմական աղի Ստիվենսի վերախմբա-վորմամբ ելային ամինի ստացման ռեակցիայի իրականացման օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրվել, որ ստացված աղերը հանդիսանում են մակերևութային-ակտիվ նյութեր և որոշվել է նրանց հակամանրէային ակտիվությունը գրամքացասական և գրամդրական մանրէների նկատմամբ, որը կախվածության մեջ է գտնվում բարդ եթերային խմբում ալկիլ ռադիկալի երկարությունից:

SYNTHESIS OF SURFACE- ACTIVE CHLORIDE SALTS OF ALKOXYCARBONYLMETHYLDIMETHYL(1-BENZOYL BUTHENE -3-YL) AMMONIUM AND STUDYING OF THEIR ANTIMICROBIC ACTIVITY

S. A. HOVAKIMYAN, A. V. BABAKHANYAN, J. R. BABAYAN,
V.S.HOVSEPYAN and S. T. KOCHARIAN

Bactericidal properties of surface-active quaternary ammonium compounds (QAC) can be widely used for the creation of effective antimicrobial and disinfectant agents on their ground.

With the aim of the using of non- saturated amines for the synthesis of new surface-active QAC and of the investigation of their antimicrobial activity the method of preparation of dimethyl(1-benzoylbuten-3-yl)amine has been worked out by Stevens rearrangement of dimethylallylphenacylammonium bromide (I). The conditions of the realization of mentioned reaction have been studied.

Metallic sodium crystal carbonate, potassium hydroxide, sodium methoxide were used as the alkali agents, and dimethylsulphoxide (DMSO), water, ether, benzene as solvents. The rearrangement was carried out in temperature regime of 30-80 °C during 2-4 hours. The highest yields (78 %) of the product of salt I rearrangement are obtained under the action of metallic sodium in DMSO or 10 % aqueous solution of potassium hydroxide.

The number of QAC on the basis of above amine and alkyl ethers of monochloroacetic acid (alkyl $C_6H_{13} + C_{12}H_{25}$) are synthesized .

Measurements of surface tension (σ) of 1 aqueous solution of synthesized QAC at $30 \pm 0,5$ °C showed that are surface-active substances.

The investigations of antimicrobial activity of QAC showed that all synthesized salts display antimicrobial action, which depends on the length of alkyl radical in ester group.

It was established that the highest activity has dodecyloxycarbonylmethyl-dimethyl(1-benzoylbuten-3-yl)ammonium chloride, 0,2 % aqueous solution of which has a fatal effect on *Escherichia coli*. (strain 1257) and *Staphylococcus aureus* (strain 906) during 5 minutes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаханян А.В., Бабалян Ж.Р. //Биол. ж. Армении, 1995, т.50, №3, с.26.
- [2] Бабалян Ж.Р., Бабаханян А.В., Маргарян А.В., Алексанян Ю.Т. // Месячный доклад здоровья Армении, 1995, №11, в.3, с.15.
- [3] Бабалян Ж.Р., Маргарян А.В., Казарян А.Э., Бабаханян А.В., Алексанян Ю.Т. // Науч. труды и сообщ. НИЗ, Ереван, 1997, с.224.
- [4] Millard B. J., Stevens T.S. // J. Chem. Soc., 1963, p.3397.
- [5] Практикум по коллоидной химии (под ред. Р.Э.Неймана). М., Высшая школа, 1972, с.126.
- [6] Инструкция по определению бактерицидных свойств новых дезинфицирующих средств, 1968, №739.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 547.491.4+ 66.095.253.73

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ
С МАКРОЦИКЛАМИ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО
ПЕРЕНОСА

Г. О. ТОРОСЯН^{1,2}, Д. Н. ОГАНЕСЯН², Е. МУСЛУОГЛУ³ и В. АХСЕН³

Государственный инженерный университет Армении

Ереванский университет архитектуры и строительства

Научный центр Мармара, ТЮБИТАК, Гебзе, Турция

Поступило 9 XII 1999

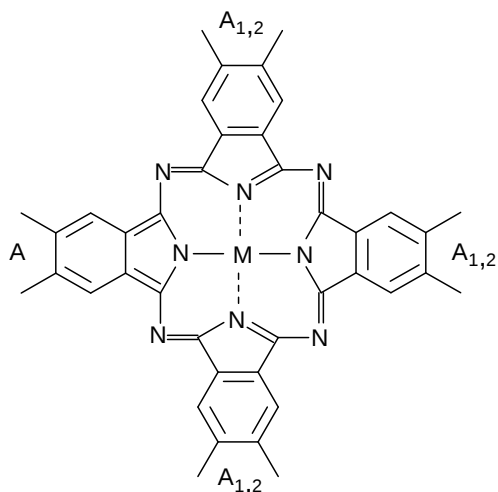
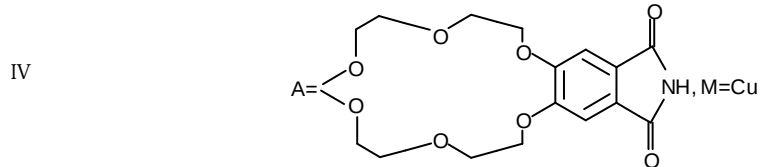
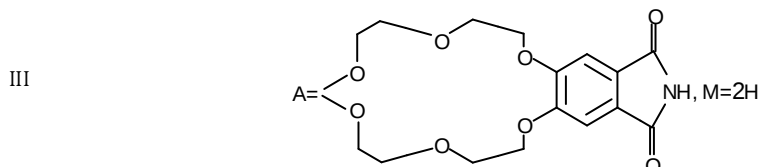
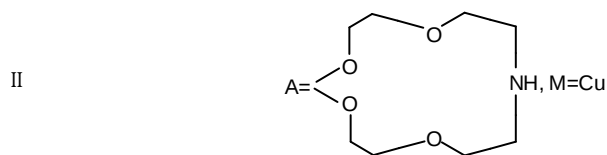
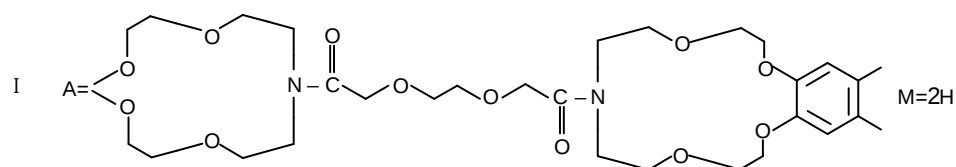
Изучена активность ряда полимерных фталоцианинов с макроциклическими группами в качестве катализаторов межфазного переноса в реакции бензилирования тиоцианат-аниона. Найдена необычно высокая активность исследуемых соединений в качестве трехфазных катализаторов, показана легкость их регенерации и возможность дальнейшего многократного использования.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Фталоцианины (Рс) – структурные аналоги хлорофилла, как синтетические макроциклические соединения были открыты в начале XX столетия [1]. Они обладают ценными свойствами и применяются в различных областях [2].

Более 10 лет ведутся исследования в области синтеза фталоцианинов, содержащих макроциклические полидентные группы [3]. Такие Рс способны образовывать комплексы с катионами щелочных металлов, что обусловлено физико-химическими свойствами как самих Рс, так и соединенных с ними макроциклических групп – краун-, азокраун-эфиров.

Недавно был предложен синтез полимерных матриц, содержащих фталоцианины с макроциклическими группами [4,5]. Соединения показывают разную способность в связывании щелочных металлов. Так, дибензо-18-краун-6-аналог проявляет высокую активность в комплексообразовании катиона калия из соответствующего пикрата по сравнению с катионом натрия [6].



Нами изучена каталитическая активность полимерных Рс с 15-азакраун-5- (I – M=2H; II – M=Cu) и с 18-краун-6- группами (III, M=2H; IV, M=Cu) на примере бензилирования тиоцианат-аниона бензилхлоридом в двухфазной каталитической системе твердая фаза -жидкость. Исследование каталитической активности на примере этой модельной реакции удобно в том отношении, что за ходом можно следить с помощью ЯМР спектра [7]. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты взаимодействия PhCH_2Cl с твердым KSCN или NaSCN при 180°C в присутствии 2,5% катализатора, растворитель о-дихлорбензол

Опы- ты	Катали- затор	MSCN	Время, мин	Продукт, V %	Продукт, VI %	PhCH_2Cl
1	I	NaSCN	30	31,2	—	68,8
2	— " —	— " —	60	47,5	—	52,5
3	— " —	— " —	90	62,0	3,7	34,3
4	— " —	— " —	120	74,2	7,5	18,3
5	— " —	— " —	180	75,6	24,4	—
6	I	KSCN	30	15,5	—	84,5
7	— " —	— " —	90	35,6	—	64,4
8	— " —	— " —	120	52,0	3,3	44,7
9	— " —	— " —	180	65,6	9,4	25,0
10	II	NaSCN	30	21,0	7,0	72,0
11	— " —	— " —	60	34,0	14,0	52,0
12	— " —	— " —	90	44,3	16,0	39,7
13	— " —	— " —	180	57,7	20,5	21,8
14	II	KSCN	90	13,0	—	87,0
15	— " —	— " —	150	20,0	2,1	77,9
16	— " —	— " —	180	23,8	3,9	72,3
17	III	NaSCN	30	17,0	—	83,0
18	— " —	— " —	60	24,5	—	75,5
19	— " —	— " —	90	38,0	—	62,0
20	— " —	— " —	120	49,4	3,8	46,2
21	— " —	— " —	150	60,6	6,4	33,0
22	— " —	— " —	180	73,5	9,0	17,5
23	III	KSCN	30	89,5	—	10,5
24	— " —	— " —	60	86,0	14,0	—
25	— " —	— " —	90	75,0	25,0	—
26	— " —	— " —	120	58,0	42,0	—
27	— " —	— " —	150	41,5	58,5	—
28	— " —	— " —	180	25,6	74,4	—
29	IV	NaSCN	30	9,1	—	90,9
30	— " —	— " —	60	25,0	—	75,0
31	— " —	— " —	180	42,0	следы	58,0
32	IV	KSCN	30	14,5	—	85,5
33	— " —	— " —	90	33,4	—	66,6
34	— " —	— " —	120	42,1	3,7	54,2
35	— " —	— " —	180	59,5	11,2	29,3

$\text{PhCH}_2\text{Cl} + \text{MSCN} \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{SCN} + \text{PhCH}_2\text{NCS}$

M = Na, K

V

VI

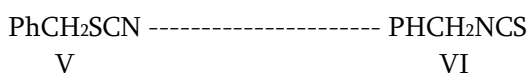
Как видно из таблицы, каталитическая активность соединений меняется в зависимости от макроциклов. Этого и следовало ожидать, т.к. комплексообразующая способность для 15-членных макроциклов отличается от 18-членных [8]. Так, 15-азакраун-5 проявляет более высокую селективность по отношению к катиону натрия по сравнению с катионами лития и калия ($\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$) [9]. С этой точки зрения следует объяснить высокий выход продуктов бензилирования натрийтиоцианата (оп. 1-5) в присутствии каталитических количеств полимера (I). Большая разница продуктов бензилирования калий – (оп. 23-28) и натрийтиоцианатов (оп. 17-22) связана, по всей вероятности, с высокой тенденцией к комплексообразованию для K^+ по сравнению с Na^+ в случае фталоцианинов с бензо-18-краун-6 макроциклами [9]. Установлено, что катион калия в два раза лучше экстрагируется из неорганических солей, чем катион натрия [3]. Это объясняется свойством калия образовывать сэндвичеобразные комплексы с Рс, где между двумя молекулами лиганда располагаются 4 катиона калия [3].

Каталитическая активность изучаемых полимеров падает при содержании во фталоцианиновой полости меди (оп. 10-16, 29-35), что можно объяснить некоторым падением комплексообразующей способности металлсодержащих полимеров II, IV, по сравнению со свободными – I, III [3]. С другой стороны, с соединениями II, IV трудно работать вследствие их прилипания к оборудованию.

Все исследуемые вещества легко восстанавливаются. После окончания реакции их фильтруют, промывают водой и после сушки вновь используют в процессе.

Использование полимерных катализаторов в двухфазных каталитических системах известно под названием трехфазного катализа [10]. Метод успешно развивается в последние 20 лет, имеет практическое применение [11]. Основная идея трехфазного катализа заключается в приближении МФК к гетерогенным процессам. Однако не всегда удается восстановить полимерный катализатор из-за его крошечности, а также набухаемости в щелочных и в близких к ним средах. Изучаемые нами соединения лишены этого недостатка, что повышает интерес к ним.

Как видно из данных таблицы, продолжительное нагревание реакционной (оп. 24-28) смеси приводит к изомеризации бензилтиоцианата (V) – кинетического продукта реакции в бензилизотиоцианат (VI) – термодинамический продукт.



Соединение III показывает высокую каталитическую активность в процессе изомеризации. Исследуемые фталоцианины устойчивы при 180°. После 3 ч нагревания они выделяются практически в неизменном виде.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР^Н регистрировались на приборе “Bruker AC-200”. Внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Бензилирование тиоцианата бензилхлоридом осуществлено смешением 1,25 г (10 ммоль) бензилхлорида, 1,25 г (12,5 ммоль) KSCN или 1,0 г (12,5 ммоль) NaSCN, 0,25 ммоль катализатора в 10 мл о-дихлорбензола при 180°C (время проведения реакции приведено в таблице). Осадок отфильтровывали, промывали хлороформом. Хлороформный раствор промывали водой и высушивали Na₂SO₄. После удаления растворителя реакционную смесь анализировали методом ЯМР¹H; метиленовые водороды бензилизотиоцианата проявляются при 3,71-3,75 м.д. (C₆H₄Cl₂), бензилтиоцианатные метиленовые водороды – при 4,24-4,28 м.д., соответственно.

ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐՈՎ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Է. ՄՈՒՍԼՈՒՆՕՂԼՈՒ և Վ. ԱՀՍԵՆ

Ուսումնասիրվել է մակրոցիկլերով ֆտալոցիանին պարունակող պոլիմերների ակտիվությունը որպես միջֆազային (եռֆազային) կատալիզատորներ: Ցույց է տրվել, որ անօրգանական թիոցիանիտների բենզիլացման ռեակցիայում կարևորագույն դեր է պատկանում մետաղական հակաիոնին, քանի որ նրա կոմպլեքսացոյացման ակտիվությամբ է պայմանավորված ռեակցիայի ելքը: Բարձր է 18-կրաուն-6 խմբով պոլիմերային ֆտալոցիանինների եռֆազ կատալիտիկ ակտիվությունը: Այլ մետաղի առկայությունը պոլիմերում իջեցնում է ուսումնասիրվող կատալիտիկ ակտիվությունը: Ուսումնասիրվող պոլիմերները հեշտ են վերականգնվում և վերադարձվում պրոցես:

THE POLYMERIC PHTHALOCYANINES WITH MACROCYCLES AS PHASE TRANSFER CATALYSTS

G. H. TOROSYAN, D. N. HOVHANNISYAN, E. MUSLUOGLU and V. AHSEN

The triphase catalytic activity of polymeric phthalocyanines (Pc) with 15-azacrown or with 18-crown-6 groups during benzylation of thiocyanate anion in the two phase “solid phase-liquid” system is examined. The reaction process of benzyl-iso-thiocyanate obtaining was monitored by NMR-spectroscopy of the organic phase.

It is found that the catalytic activity depends on macrocycles. Thus, Na ion selectivity of polymers with 15-azacrown-5 groups is higher than for Li and K, that stipulates higher yield of benzylation of NaSCN in this case.

For the polymer with 18-crown-6 group higher yield is obtained in the benzylation reaction of thiocyanate with KSCN. That means that the selectivity of complexation of cation in the inorganic thiocyanate is important for the benzylation. It is known that for 18-crown-6 the complexation activity for K is higher than this for Na. The presence of

another metal in Pc (Cu) decreases the catalytic action of compounds. The presence of another metal decreases the complexation activity of polymers.

All the polymers are regenerated easily and can be used for further processes after filtration and washing, drying. The investigated polymers have higher stability in the presence of alkali, which is very important for triphase catalytic processes.

Benzylthiocyanate (kinetic product) transforms to benzyliothiocyanate (thermodynamic product) during its heating in reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Braun A., Tcherniak J.* // J.Ber.Dtsch.Ges., 1907, Bd.40, S. 2709.
- [2] *Leznoff C.C., Lever A.B.P.* Phtalocyanines, Properties and Applications, Weinheim: VCH, v. 2, p. 197.
- [3] *Bekaroglu O.* // Appl.Organomet.Chem., 1996, v. 10, p. 605.
- [4] *Ahsen V., Yilmazer E., Gul A., Bekaroglu O.* // Makromol. Chem., Rapid Commun., 1987, v. 8, p. 243.
- [5] *Musluoglu E., Ozturk Z.Z., Ahsen V., Gul A., Bekaroglu O.* // J. Chem. Res. (S), 1993, 6-7, (M), 1993, p. 0140.
- [6] *Wohrle D., Schumann B., Schmidts V.* // Makromol. Chem., Makromol.Symp., 1987, v. 8, p. 195.
- [7] *Dehmlow E.V., Torosyan G.* // Naturforsch., 1990, v.45b, p. 1091.
- [8] *Izatt R.M., Pawlak P., Bradshaw J.S., Bruening R.L.* // Chem.Rev., 1991, v. 91, №8, p. 1721.
- [9] *Tsukube M., Inoue T., Mori K.* // J.Org.Chem., 1994, v. 59, 139, p. 8047.
- [10] *Regen S.* // J.Am.Chem.Soc., 1976, v.98, №16, p. 6270.
- [11] *Dehmlow E.V., Dehmlow S.S.* Phase Transfer Catalysis, Weinheim: VCH, 1993, 3-rd Edn., p.327.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 547.466:547.556

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОКСИЭТИЛГИДРАЗИНОВ

**В. В. ДОВЛАТЯН, Ф. В. АВETИСЯН, Т. З. ПАПОЯН,
Р. А. ГЕВОРКЯН и Ф. С. КИНОЯН**

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

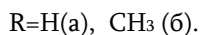
Поступило 19 II 1999

Взаимодействием феноксиэтилбромида с гидразином и метилгидразином получены феноксиэтил-, N-метил-N-феноксиэтилгидразины, которые под действием смеси сероуглерода и едкого натра превращены в феноксиэтилдитиокарбазинаты натрия. Исследовано взаимодействие этих солей с производными монохлоруксусной кислоты – метилмонохлорацетатом, хлорацетамидом, хлорацетонитрилом. Получены S-карбонметокси (циан, карбонамидо) метилдитиокарбазинаты. Указанные соли окислены раствором йода в присутствии иодида калия до тиурамдисульфидов, а под действием сульфата цинка превращены в соответствующие цинковые соли.

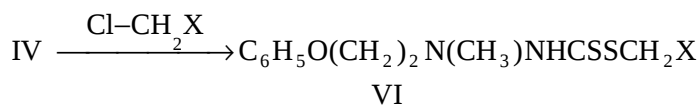
Библ. ссылок 7.

Благодаря наличию аминной функции и арилоксигруппы, содержащейся в молекулах многих пестицидов, арилоксиамины могли бы стать источником нового ряда физиологически активных веществ. Учитывая это, нами ранее были разработаны удобные в препаративном отношении способы синтеза указанных аминов [1,2] с переводением их в дитиокарбазинаты, среди которых оказались весьма эффективные фунгициды [3-5].

В настоящем сообщении приведены синтезы родственных феноксиэтилгидразинов, соответствующих дитиокарбазинатов и продуктов из S-алкилирования. Для получения указанных гидразинов нами использован феноксиэтилбромид (I), легко получаемый действием дибромэтана на фенолят натрия [6]. Установлено, что соединение I с гидразином и метилгидразином образует феноксиэтил- и N-метил-N-феноксиэтилгидразины IIa,б.

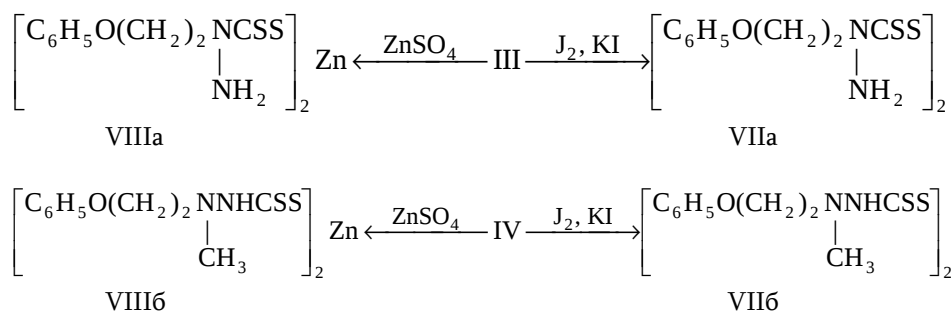

$$\begin{array}{ccc} & \nearrow & \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{NH}_2)\text{CSSNa} \\ \text{IIa} \xrightarrow{\text{CS}_2, \text{NaOH}} & & \text{III} \\ & \searrow \times & \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NHNHCSSNa} \end{array}$$
$$\text{IIб} \xrightarrow{\text{CS}_2, \text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{NHCSSNa}$$

IV

$$\text{III} \xrightarrow{\text{Cl-CH}_2\text{X}} \underset{\text{V}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{NH}_2)\text{CSSCH}_2\text{X}}$$


Соли III и IV под действием водно-спиртового раствора иода и иодистого калия окислены до тиурамдисульфидов VII, а взаимодействием с сульфатом цинка переведены в соответствующие цинковые соли VIII,

которые являются аналогами известных фунгицидов – тетраметилтиурамдисульфида (ТМДТ) и цинковой соли этилендиамина (ЦИНЕБ).



Экспериментальная часть

ИК и ПМР спектры сняты на приборах “Specord IR-75” в вазелиновом масле и “Varian T-60”. Чистота полученных веществ определена методом ТСХ на пластинке “Silufol”.

Феноксиптилгидразин (IIa). К смеси 20 г (0,01 моля) феноксиптилбромида и 100 мл этанола добавляют 20 г (0,4 моля) гидразингидрата. Остаток обрабатывают едким кали и экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают едким кали и перегоняют при 139-140°C/5 мм. Получают 10 г (65%) феноксиптилгидразина. Найдено, %: N 18,30. C₈H₁₂N₂O. Вычислено, %: N 18,40. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3450, 3380, 3300 (NH-NH₂); 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 1090, 1050, 1010 (C-O-C).

N-Метил-N-феноксиптилгидразин (IIб). Получают аналогично IIa. Выход 80%. Т. кип. 140-141°/10 мм. Найдено, %: N 17,10. C₉H₁₄N₂O. Вычислено, %: N 16,86. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3450, 3380 (NH₂), 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 1090, 1050, 1010 (C-O-C).

2-Феноксиптилдитиокарбазинат натрия (III). К смеси 4,4 г (0,11 моля) едкого натра и 10 мл воды при 0° добавляют 15 г (0,1 моля) феноксиптилгидразина и при той же температуре прикапывают 8,4 г (0,11 моля) сероуглерода. Смесь оставляют на ночь, образовавшийся дитиокарбазинат натрия отфильтровывают, растворяют в воде и снова фильтруют. Водный раствор оставляют на воздухе при комнатной температуре до полного испарения воды. Получают 24 г (95%) 2-феноксиптилдитиокарбазината натрия. Т. пл. 119-120°. Найдено, %: N 10,90; S 26,00. C₉H₁₁N₂OS₂Na. Вычислено, %: N 11,20; S 25,60. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3380, 3450 (NH₂), 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 1090, 1050, 1010 (C-O-C). ПМР спектр (дейтероацетон), δ, м.д.: 3,9 т (2H, NCH₂), 4,58 т (2H, OCH₂), 6,9-7,5 м (5H, Ph).

1-Метил-1-феноксиптилдитиокарбазинат натрия (IV). Получают аналогично III. Выход 93%. Т.пл. 88-90°. Найдено, %: N 10,70; S 24,10.

$C_{10}H_{13}N_2OS_2Na$. Вычислено, %: N 10,60; S 24,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (NH), 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 1090, 1050, 1010 (C-O-C).

2-Феноксизтил-S-карбонметоксиметилдитиокарбазинат (Va). К 2,66 г (0,01 моля) 2-феноксизтилдитиокарбазината натрия, растворенного в 10 мл воды, при 0° и при перемешивании добавляют 1,085 г (0,01 моля) метилмонохлорацетата. Смесь перемешивают при этой температуре в течение часа, затем оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 1,95 г (65%) Va. Т.пл. 95-96°. Найдено, %: N 9,60; S 20,80. $C_{12}H_{16}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: N 9,33; S 21,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450, 3380 (NH₂), 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 1190, 1150, 1090, 1050, 1010 (C-O-C), 1730-1735 (C=O).

2-Феноксизтил-S-карбонамидометилдитиокарбазинат (Vб). Получают аналогично Va. Выход 80%. Т.пл. 164-165°. Найдено, %: N 14,40; S 22,80. $C_{11}H_{15}N_3O_2S_2$. Вычислено, %: N 14,73; S 22,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3440, 3385 (NH₂), 3090, 3030, 1600, 1495, 740, 710 (аром. кольцо), 1080, 1060, 1015 (C-O-C), 1660 (C=O).

2-Феноксизтил-S-цианметилдитиокарбазинат (Vв). К 1,33 г (0,005 моля) 2-феноксизтилдитиокарбазината натрия в 5 мл этилового спирта при охлаждении (лед+соль, t=-8°) по каплям добавляют 0,4 г (0,005 моля) хлорацетонитрила. Смесь перемешивают 4-5 ч и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 20-30 мл воды и осадок отфильтровывают. Получают 1,14 г (80%) Vв. Т.разл. 120-122°. Найдено, %: N 15,89; S 23,55. $C_{11}H_{13}N_3OS_2$. Вычислено, %: N 15,73; S 23,97. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450, 3380 (NH₂), 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 2220 (C=N), 1090, 1050, 1010 (C-O-C).

1-Метил-1-феноксизтил-S-карбонметоксиметилдитиокарбазинат (VIa). Получают аналогично Va. Выход 60%. Т.пл. 83-85°. Найдено, %: N 8,70; S 20,90. $C_{13}H_{18}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: N 8,92; S 20,38. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 3100, 1590, 1490, 740, 710 (аром. кольцо), 1195, 1130, 1090, 1050, 1010 (C-O-C), 1730-1735 (C=O).

1-Метил-1-феноксизтилкарбонамидометилдитиокарбазинат (VIб). Получают аналогично Va. Выход 85%. Т.пл. 97-98°. Найдено, %: N 14,50; S 21,80. $C_{12}H_{17}N_3O_2S_2$. Вычислено, %: N 14,04; S 21,40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH), 3450, 3380 (NH₂), 1660 (C=O), 1090, 1050, 1010 (C-O-C).

N-N(-Амино-N,N'-2-феноксизтилтиурамдисульфид (VIIa)). К смеси 1,27 г иода и 3,5 г иодида калия, растворенной в смеси 5 мл этилового спирта и 5 мл воды, добавляют при перемешивании 1,4 г (0,0056 моля) III. Смесь перемешивают 4-5 ч и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 20-30 мл воды и осадок отфильтровывают. Получают 1,02 г (80%) VIIa. Т.разл. 128-129°. Найдено, %: N 12,55; S 27,74. $C_{18}H_{22}N_4O_2S_4$. Вычислено, %: N 12,33; S 28,19. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450, 3390 (NH₂).

N-N(-Амино-N,N'-2-метилфеноксизтилтиурамдисульфид (VIIб)). Получают аналогично VIIa. Выход 80%. Т.разл. 101-103°. Найдено, %: N

11,85; S 26,85. $C_{20}H_{26}N_4O_2S_4$. Вычислено, %: N 11,61; S 26,55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH).

2-Феноксизтилдитиокарбазинат цинка (VIIIa). К 2,5 г (0,01 моля) III добавляют 15-20 мл воды, перемешивают при комнатной температуре до полного растворения и, продолжая перемешивание, по порциям прибавляют 1,6 г насыщенного водного раствора $ZnSO_4$. Через час осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 2,3 г (90%) VIIIa. Т.разл. 168-170°. Найдено, %: N 10,32; S 24,06. $C_{18}H_{22}N_4O_2S_4Zn$. Вычислено, %: N 10,78; S 24,66. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3460, 3380 (NH_2).

1-Метил-1-феноксизтилдитиокарбазинат цинка (VIIIб). Получают аналогично VIIIa. Выход 90%. Т.разл. 109-111°. Найдено, %: N 9,80; S 24,10. $C_{20}H_{26}N_4O_2S_4Zn$. Вычислено, %: N 10,23; S 23,40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH).

ՖԵՆՕՔՍԻԷԹԻԼԶԻԴԻՏԻՈՔԱՐԲԱԶԻՆԱՏ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Տ. Զ. ՊԱՊՈՑԱՆ,
Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՑԱՆ

Ֆենոքսիէթիլբրոմիդի փոխազդեցությունից հիդրազինի և մեթիլհիդրազինի հետ ստացվել են ֆենոքսիէթիլ-, N-մեթիլ-N-ֆենոքսիէթիլհիդրազիններ, որոնք ծծմբածխածնի և նատրիումի հիդրօքսիդի խառնուրդի ազդեցությամբ փոխարկվել են նատրիումի ֆենոքսիէթիլդիթիոկարբազինատների: Ուսումնասիրված է այդ աղերի փոխազդեցությունը մոնոքլորքացախաթթվի ածանցյալների հետ: Մեթիլմոնոքլորքացետատի, քլորքացետոնիտրիլի և քլորքացետամիդի ազդեցությամբ ստացվել են S-կարբոնմեթօքսի (ցիան, կարբոնամիդո) մեթիլդիթիոկարբազինատներ: Նշված աղերը օքսիդացվել են յոդի կալիումի յոդիդի լուծույթով մինչև թիուրամդիսուլֆիդների, իսկ ցինկի սուլֆատի ազդեցությամբ վեր են ածվել համապատասխան ցինկային աղերի:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF PHENOXYETHYLHYDRAZINES

V. V. DOVLATYAN, F. V. AVETISSYAN, T. Z. PAPOYAN,
R. A. GEVORGYAN and F. S. KINOYAN

Phenoxyethyl-, N-methyl-N-phenoxyethylhydrazines are obtained by reaction of phenoxyethylbromide with hidrazine and methylhydrazine. Obtained systems under the action disulfide and sodium hydroxide are transformed into sodium phenoxyethyldithiocarboxazines. The reaction of these salts with derivatives of chloroacetic acid is investigated.

It is shown that the reaction of methylchloroacetate, chloroacetoamide, chloroacetonitrile results in the formation of S-carbonmethoxy (cyan, carbonamide) methyldithiocarbazinates. Mentioned salts are oxydized by iodine solution to thiuramdisulfide and by the action of zinc sulfate transformed into the corresponding zinc salts.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Дарбинян Э.Г., Аттарян О.С., Аветисян Ф.В., Элиазян М.А. А.с. 1747436 (1990) // Б.И. 1992, №26.
- [2] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Аттарян О.С., Геворкян Р.А., Мецбурян Д.А., Киноян Ф.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с. 113.
- [3] Пат. 23 (1995) РА // Бюлл. "Пром. собс.", 1995, №1.
- [4] Пат. 233 (1996) РА // Бюлл. "Пром. собс.", 1996, №1.
- [5] Пат. 232 (1996) РА // Бюлл. "Пром. собс.", 1996, №1.
- [6] Синтезы органических препаратов, 1949, т. 1, с. 444.
- [7] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов, М., Химия, 1974, с. 362.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3-4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 547.852.9

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИНОВ НА
ОСНОВЕ 4-КЕТОГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИНОВ**

**Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН,
Ш. П. МАМБРЕЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 2000

С целью перехода к биологически активным соединениям осуществлен синтез 2-амино-5,5-бисметоксикарбонил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидрофуро/2,3-d/пиридазина и 4-амино-6,7-бисметоксикарбонил-5,6,7-тетрагидропиримидо /5',4':4,5/ фуоро/2,3-d/пиридазина на основе ранее не описанного 1,2-бисметоксикарбонил-5-гидроксигексагидропиридазин-4-она.

Библ. ссылок 7.

Производные гексагидропиридазина (пиперидазина) как аза-аналоги пиперидина представляют интерес как с точки зрения проявляемых биологических свойств [1-2], так и ранее не описанных химических соединений [3-5]. Гексагидропиридазины практически не исследованы, что было связано с отсутствием в литературе способов синтеза их функциональных производных.

В продолжение наших исследований по синтезу и практическому применению производных гексагидропиридазина и с целью дальнейшей разработки методов синтеза конденсированных с гексагидропиридазином би- и тригетероциклических систем в настоящей работе описывается метод синтеза фуругексагидропиридазинов. С этой целью был разработан метод синтеза в литературе не описанного 5-гидроксигексагидропиридазин-4-она (IV) окислением ранее полученного нами 1,2-бисметоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазина (III).

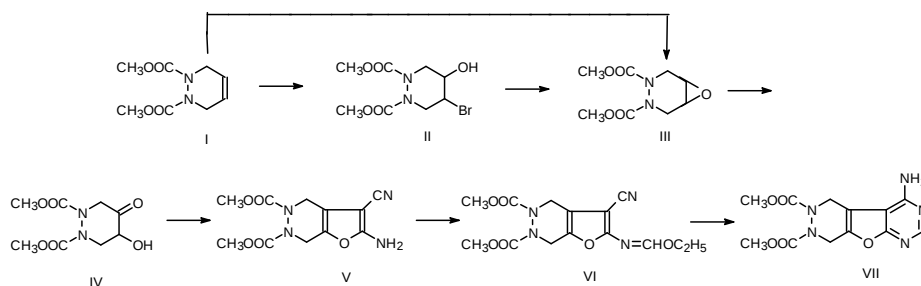
Синтез III осуществлен как прямым окислением 1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина (I) диметилсульфоксидом в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого

бора [6], так и через промежуточное образование бромгидрина II и дальнейшее отщепление бромистого водорода действием карбоната калия.

Прямое окисление 1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина (I) в эпоксид III удается лишь при применении такой сильной надкислоты, как трифторнадуксусная кислота. Учитывая это, а также неудобства работы с концентрированной перекисью водорода в больших количествах, предпочтение было дано второму способу.

Циклизация полученного оксикетона IV с динитрилом малоновой кислоты привела к ожидаемому бигетероциклическому производному фуругексагидропиридазина – 2-амино-5,6-бисметоксикарбонил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидрофуру/2,3-d/пиридазину (V). Взаимодействием последнего с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты получено соответствующее этоксиметилиминопроизводное VI, которое было введено в реакцию гетероциклизации с аммиаком, приведшему к искомому пиримидофуру-гексагидропиридазину VII.

Полученные соединения переданы на биологическое тестирование в качестве средств, воздействующих на сердечно-сосудистую систему.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UV-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР – на приборе “Varian T-60” (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре “MX-1320” с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254” в системе гексан-ацетон. Проявитель – пары йода.

1,2-Бисметоксикарбонил-4-гидрокси-5-бромгексагидропиридазин (II).

К раствору 50 г (0,25 моля) 1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина (I) [3] в 250 мл воды при непрерывном перемешивании и охлаждении водой небольшими порциями добавляют 54 г (0,3 моля) N-бромсукцинимид так, чтобы температура не поднималась выше 15-20°C. По окончании реакции перемешивают еще 3-4 ч. Затем воду упаривают, остаток растворяют в хлороформе и сушат над сульфатом магния. Хлороформ отгоняют, получают 70 г (94,5%) соединения II с т.кип.

178°C/2-3 мм, R_f 0,62 (хлороформ-метанол, 1:1). Найдено, %: С 32,51; Н 4,95; N 9,13; Br 26,87. C₈H₁₃N₂O₅Br. Вычислено, %: С 32,34; Н 4,41; N 9,43; Br 26,81. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720-1730 (C=O); 3410-3456 (ОН). ПМР спектр CDCl₃, δ , м. д.: 4,67-2,75 м (7H, 2CH₂, 2CH, ОН); 3,77 с (6H, 2CH₃). Масс-спектр m/e: 297(M⁺).

1,2-Бисметоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазин (III).

а) 75 г (0,25 моля) 1,2-бисметоксикарбонил-4-гидрокси-5-бром-гексагидропиридазина (II) растворяют в 200 мл диоксана, добавляют 70 г K₂CO₃ и кипятят при непрерывном перемешивании 8 ч. Реакционную смесь охлаждают, фильтруют, диоксан отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 50 г (91%) соединения III с т. кип. 135-140°C/1-2 мм, R_f 0,52 (эфир). Найдено, %: С 44,61; Н 5,41; N 13,18. C₈H₁₂N₂O₅. Вычислено, %: С 44,44; Н 5,59; N 12,95. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1710-1740 (C=O); 1240 (C-C). ПМР спектр CDCl₃, δ , м. д.: 4,67-3,90 м (2H, 3CH, 6CH; 3,67 с (6H, 2CH₃); 3,70-3,00 м (4H, 3-CH_a, 6-CH_a, 4-CH, 5-CH). Масс-спектр m/e: 216(M⁺).

б) К смеси 4,1 мл 90% перекиси водорода (0,15 моля) и 25 мл хлористого метилена при перемешивании и охлаждении льдом добавляют 25,4 мл (0,38 моля) трифторуксусного ангидрида и перемешивают 15 мин. Полученный раствор в течение 30 мин добавляют к перемешиваемой смеси твердого Na₂CO₃ (47,7 г, 0,45 моля) с раствором 20 г (0,1 моля) 1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина (I) [3] в хлористом метиле. После кипячения в течение 30 мин соли отделяют фильтрованием. Растворитель упаривают и продукт перегоняют. Получают 17,3 г (80%) соединения III.

1,2-Бисметоксикарбонил-5-гидрохсигексагидропиридазин-4-он (IV).

2,16 г (0,01 моля) 1,2-бисметоксикарбонил-4,5-эпоксигексагидропиридазина (III), 0,012 мл эфирата трехфтористого бора и 4 мл сухого диметилсульфоксида нагревают на водяной бане 15 ч. Затем добавляют каталитическое количество (одна капля) эфирата трехфтористого бора и продолжают нагревание еще 7 ч. Реакционную смесь наливают на ледяную воду, экстрагируют хлороформом. После отгонки растворителя перегоняют. Получают 2 г (86,2%) соединения IV с т. кип. 190°/3 мм. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700(N-C=O); 1740(C=O); 3400(ОН). ПМР спектр CDCl₃, δ , м. д.: 5,2-4,00 м /5H, (NCH₂)₂, CH/; 4,40 с (1H, ОН); 3,80 с (3H, 2-ОСН₃); 3,73 с (3H, 1-ОСН₃).

2-Амино-5,6-бисметоксикарбонил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидрофурано/2,3-д/пиридазин (V). Смесь 9 г (0,04 моля) соединения IV, 3 г (0,045 моля) динитрила малоновой кислоты в 40 мл этилового спирта нагревают до 40-50°C и прикапывают 5 мл диэтиламина, после чего нагревают до 70°C. Образовавшиеся кристаллы фильтруют и промывают этанолом, сушат. Получают 6,2 г (57%) V с т. пл. 233-236°C, R_f 0,61 (ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: С 47,62; Н 4,80; N 20,38. C₁₁H₁₂N₄O₅. Вычислено, %: С 47,14; Н 4,32; N 20,00. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1610 (фуранов. кольцо); 1700(-C(=O)CH₃);

2200(CN); 3200, 3300(NH₂). ПМР спектр ДМСО, δ, м.д.: 5,00-3,80м /6H,(NCH₂)₂, NH₂/; 3,70с(6H, 2 OCH₃).

5,5-Бисметоксикарбонил-2-этоксиметилимино-3-циано-4,5,6,7-тетрагидрофуоро/2,3-d/пиридазин (VI). Смесь 1 г (0,004 моля) соединения V, 3 мл этилового эфира ортомуравьиной кислоты и каталитическое количество уксусного ангидрида, перемешивая, кипятят при 110°C 8 ч. После отгонки избытка эфира ортомуравьиной кислоты остаток осаждают гексаном. Осадок отфильтровывают и сушат. Получают 0,9г (75%) VI с т.пл. 134-135°C, R_f 0,53 (ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: С 50,17; Н 4,39; N 17,11. С₁₄H₁₆N₄O₆. Вычислено, %: С 50,00; Н 4,80; N 16,70. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1710(N=C); 1720(N-C=O); 2200(CN). ПМР спектр CDCl₃, δ, м. д.: 8,30 с (1H,N=CH); 5,20-3,87 м (4H, 2N-CH₂); 4,30 к (2H, OCH₂, J=6 Гц); 3,80 с (6H, 2OCH₃); 1,37 т (3H, OCH₂-CH₃, J=6 Гц).

4-Амино-6,7-бисметоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидропиримидо - /5',4':4,5/ фуоро/2,3-d/пиридазин (VII). 1 г (0,003 моля) соединения VI, растворенного в 6 мл этилового спирта, охлаждают до -10°C и прикапывают 12 мл 25% этанольного раствора аммиака, оставляют на 3 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок фильтруют, промывают спиртом, а затем водой, сушат на воздухе. Получают 0,84г (93%) VII с т.пл. 249-251°C (этанол), R_f 0,53 (ацетон-гексан, 3:1). Найдено, %: С 46,43; Н 4,58; N 22,64. С₁₂H₁₃N₅O₅. Вычислено, %: С 46,90; Н 4,26; N 22,80. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600 (фуран.кольцо); 1680(C=N); 1710(N-C=O); 3180,3320(NH₂).

**ՆՈՐ ՀԵՔՍԱՀԻԴՐՈՊԻԴԻՆԴԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
4-ԿԵՏՈՀԵՔՍԱՀԻԴՐՈՊԻԴԻՆԴԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

**Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ.ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ,
Շ. Պ. ՄԱՍԲԵՑՅԱՆ և Ա. Հ. ԽԱԶԱՏՅԱՆ**

Իրականացվել է 2-ամինա-5,5-բիսմեթոքսիկարբոնիլ-3-ցիանո-4,5,6,7-տետրահիդրոֆուրո /2,3-d/ պիրիդազինի և 4-ամինա-6,7-բիսմեթոքսիկարբոնիլ-5,6,7,8-տետրահիդրոպիրիմիդո/5',4':4,5/ֆուրո/2,3-d/պիրիդազինի սինթեզները նախկինում չնկարագրված 1,2-բիսմեթոքսիկարբոնիլ-5-հիդրոքսիհեքսահիդրոպիրիդազին-4-ոնի հիման վրա:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF HEXAHYDROPYRIDAZINES ON THE BASE 4-KETOHEXAHYDROPYRIDAZINES

R. S. VARTANYAN, Zh. V. GHAZARYAN, M. A. SHEYRANYAN,
Sh. P. MAMBREYAN and A. H. KHACHATRYAN

Hexahydropyridazine derivatives, as piperidine aza-analogs, are interesting from two points of view – as new chemical entities and as new biologically active compounds. Hexahydropyridazine chemistry is practically undescribed area. It is not investigated, by the reason of absence of convenient methods of the synthesis of their functionalized derivatives in literature.

In continuation of our systematic works in the field of synthesis, transformations and search of biologically active compounds among hexahydropyridazine derivatives, in this article we describe a method of the synthesis of new functionalized derivatives of hexahydropyridazine, particularly 5-hydroxyhexahydropyridazine-4-one and synthesis of furohexahydropyridazines on the base of obtained hydroxyketone.

The synthesis of 2-amino-5,6-bismethoxycarbonyl-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydrofuro /2,3-d/pyridazine and 4-amino-6,7-bismethoxycarbonyl-5,6,7,8-tetrahydropyrimido /5',4':4,5/ furo /2,3-d/ pyridazines had been carried out starting from 1,2-bismethoxycarbonyl-5-hydroxyhexahydropyridazine-4-one.

With this purpose the method of synthesis of undescribed 5-hydroxyhexahydropyridazine-4-one, based on oxidation of 1,2-bismethoxycarbonyl-4,5-epoxyhexahydropyridazine (III) has been elaborated. The later had been condensed with dinitrile of malonic acid, obtained 2-amino-5,6-bismethoxycarbonyl-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydrofuro /2,3-d/pyridazine (V), which had been transformed to 5,6-bismethoxycarbonyl-2-ethoxymethylimino-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydrofuro /2,3-d/pyridazine (VI), and cyclised to 4-amino-6,7-bismethoxycarbonyl-5,6,7,8-tetrahydropyrimido /5',4':4,5/ furo /2,3-d/ pyridazines (VII) by use of ammonia.

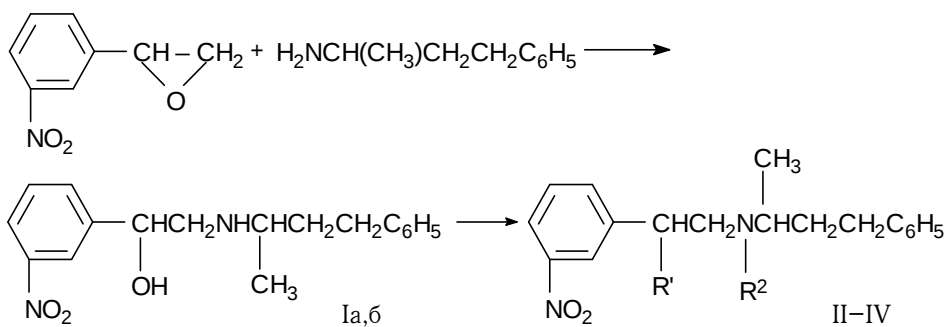
ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вартанян Р.С., Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Агаронян А.С., Степанян Н.О. // Хим.-фарм. ж., 1996, №6, с. 29.
- [2] Вартанян Р.С., Шейранян М.А., Казарян Ж.В., Агаронян А.С., Степанян Н.О. // Арм. хим. ж., 1992, т. 45, №1-2, с. 54.
- [3] Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Вартанян Р.С., Агаронян А.С., Степанян Н.О. // Арм.хим.ж., 1992, т. 45, №1-2, с. 61.
- [4] Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Вартанян Р.С., Мамбреян Ш.П. // Хим.ж.Армении, 1995, т. 48, №1-3, с. 97.
- [5] Вартанян Р.С., Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Карапетян А.А., Стручков Ю.Т., Алексанян М.А. // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №5, с. 324.
- [6] Cohen T., Tsuji T. // J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1681.
- [7] Diels O., Blom I.H., Koll W. // Ann., 1925, v. 433, p. 242.

Поступило 18 V 2000

Библ. ссылок 2.

Синтез 1 осуществлен присоединением 3-фенилвт.бутиламина к окиси 3-нитростирола.



IIa,6 R¹=OH, R²=CH₃, III R¹=Cl, R²=H; IV R¹=OH, R²=CH₂CH=CH₂

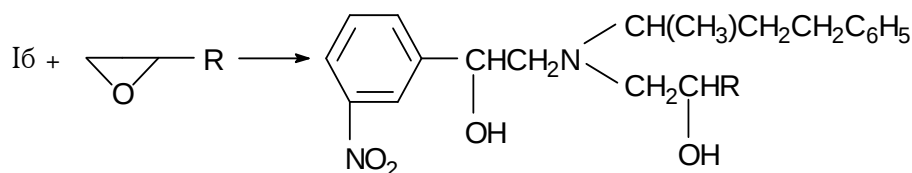
При выделении основания 1-(3-нитрофенил)-N-(1-метил-3-фенилпропил)аминоэтанола (I) удалось разделить его на диастереоизомеры по их растворимости в эфире. Из маточного раствора получен гидрохлорид Ia (этафол), плавящийся при 179-181°.

Из основания второго диастереоизомера, не растворившегося в эфире (т.пл. 116-118°), получен гидрохлорид с т.пл. 140-142°. Следует указать, что Ib по биологической активности сильно уступает Ia и не может быть предложен для предклинических исследований.

Осуществлена эимеризация Ib кипячением с уксусной и серной кислотами. Однако при этом активный изомер выделяется в мизерных количествах и этот способ не может иметь препаративного значения.

С целью утилизации Ib и получения новых производных Ia,б осуществлено метилирование каждого изомера в отдельности по реакции Эйшвелера-Кларка (IIa,б). При взаимодействии Ib с хлорокисью фосфора имело место замещение гидроксильной группы на атом хлора (III). Из Ib получено также N-аллильное производное IV.

Конденсацией Ib с различными эпоксидами получены замещенные аминоктанольные производные V-VII.



V, R=CH₂OC₆H₄-(NO₂)-(м)б VI, R=CH₂OC₆H₄-NHCOCH₃-(п),
VII, R=CH₂OC₆H₅

Чистота соединений I-VII проверена с помощью ТСХ, а строение подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров.

Изучено влияние II-VII на кровоснабжение миокарда на наркотизированных уретаном с хлоралозой кошках. Регистрация объемной скорости коронарного кровотока проводилась по [2]. Соединения вводили в бедренную вену в дозах 0,1; 1 и 5 мг/кг. Соединения в указанных дозах существенного влияния на кровоснабжение миокарда не оказывали.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, ПМР спектры – на "Varian-60" с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры – на масс-спектрометре "MX-1320" с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" в системе растворителей: А(бутанол-уксусная кислота-вода, 7:1:1).

Диастереомеры 1-(3-нитрофенил)-N-(1-метил-3-фенилпропил)аминоэтанола (Ia,б). РАствор 9 г (0,05 моля) 3-фенилвт.бутиламина, 4 г (0,025 моля) окиси 3-нитростирола, 4-5 капель воды и 50 мл изопропилового спирта кипятят 17-18 ч при 80°, после чего отгоняют растворитель и непрореагированный амин. Остаток растирают с 250 мл абс. эфира, оставляют на 2 дня, отфильтровывают образовавшийся осадок диастереомера Ib. Выход 3 г (7,5%), т.пл. 116-118° (из эфира), т.пл. гидрохлорида 140-142°, Rf 0,6 (сист. А). Найдено, %: N 7,3. C₁₈H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: N 7,98. ПМР спектр, (СД₃ОД), (, м.д.: 1,2 д (3H, CH-CH₃), 1,4 с (H, NH), 1,6 т (2H, CH₂), 2,4-3,0 м (4H, 2CH₂), 3,5 м (H, HC-OH), 4,6 т (H, CH-OH), 7-8,0 м (9H, Ar).

Гидрохлорид диастереомера Ia. Из маточного раствора при охлаждении ледяной водой взаимодействием с эфирным раствором хлористого водорода осаждают маслообразный гидрохлорид Ia, кристаллизирующийся из ацетона. Выход 13-14 г (30-33%), т.пл. 179-181° (из смеси спирт-вода, 2:1). Rf 0,74 (сист. А). Найдено, %: N 7,70, Cl 10,7. C₁₈H₂₃N₂O₃Cl. Вычислено, %: N 7,98; Cl 10,10. ПМР спектр, (СД₃ОД), (, м.д.: 1,25 д (3H,CH-CH₃), 1,4 с (H, NH). 1,6 т (2H, CH₂), 2,4-3,0 м (4H, 2CH₂), 3,5 м (H, CH-OH), 4,6 т (H, CH-OH), 7-8,0 м (9H, Ar).

Гидрохлорид 1-(3-нитрофенил)-N-(1-метил-3-фенилпропил)-N-метиламиноэтанола (IIa). К 12,5 г (0,04 моля) Ia прибавляют 18 мл формалина, 20 мл муравьиной кислоты и нагревают 9-10 ч при 140°. Затем смесь обрабатывают 10% раствором гидроокиси натрия до щелочной реакции, экстрагируют бензолом, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 100 мл абс. эфира и эфирным раствором хлористого водорода осаждают гидрохлорид IIa с т.пл. 169-170° (из этанола). Выход IIa 9,3 г (64%), Rf 0,4 (сист. А). Найдено, %: N 7,29; Cl 9,46. C₁₇H₂₅N₂O₃Cl. Вычислено, %: N 7,67; Cl 9,72. ИКС, ν , см⁻¹: 3200-3600 (OH). ПМР спектр, (СД₃ОД), δ , м.д.: 1,45 д (3H, CH-CH₃), 1,8-2,8 м (6H, 2CH₂), 3,0 с (3H, N-CH₃), 4,4 м (H, CH-OH), 5,2 м (H, CH-OH), 7-8,2 м (9H, Ar).

Гидрохлорид IIб получают аналогично IIa. Выход 11,3 г (78%), т.пл. гидрохлорида 158-160° (из этанола), Rf 0,48 (сист. А). Найдено, %: N 7,30, Cl 9,50. C₁₉H₂₅N₂O₃Cl. Вычислено, %: N 7,67; Cl 9,72. ПМР спектр (СД₃ОД), δ , м.д.: 1,4 д (3H, CH-CH₃), 1,8-2,8 м (6H, 3CH₂), 3,0 с (3H, N-CH₃), 4,4 м (H, CH-OH), 5,2 м (H, CH-OH), 7-8,2 м (9H, Ar).

Гидрохлорид-1-(3-нитрофенил)-2-хлорэтил-N-(1-метил-3-фенил)пропиламина (III). К раствору 20 г (0,06 моля) Ib в 150 мл хлороформа при охлаждении водой прикапывают 15 мл хлорокиси фосфора при 30°. Смесь кипятят 1 ч, при охлаждении ледяной водой добавляют 50 мл воды, 30 мл 10% раствора гидроокиси натрия, экстрагируют бензолом, промывают водой, отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире, отфильтровывают осевшие кристаллы непрореагировавшего Ib (2,5 г) и из фильтрата получают гидрохлорид III с т.пл. 80-82° (из бензола). Выход 15 г

(64%). Rf 0,5 (сист. А). Найдено, %: N 8,06; Cl 19,26. C₁₉H₂₂N₂O₂Cl₂. Вычислено, %: N 7,59; Cl 19,24. M⁺ 332 (масс-спектрометрически). ПМР спектр, (СД₃ОД), δ, м.д.: 1,25 д (3Н, СН-СН₃), 1,4 с (Н, N-H), 1,6 т (2Н, СН₂), 2,4-3,0 м (4Н, 2СН₂), 5,5-5,8 м (Н, СН-Cl), 7-8,0 м (9Н, Ar).

Эпимеризация диастереомера 1-(3-нитрофенил)-N-(1-метил-3-фенилпропил)аминоэтанола Ib. Раствор 20 г (0,06 моля) Ib, 120 мл уксусной и 40 мл конц. соляной кислот кипятят 30 мин. Удаляют кислоты под вакуумом, обрабатывают смесь раствором водного аммиака до щелочной реакции, промывают водой, экстрагируют хлороформом, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 200 мл абс. эфира, отфильтровывают осевший осадок (14 г Ib с т.пл. 116-118°), а из раствора получают 4,5 г (20%) гидрохлорида Ia с т.пл. 176-181°, ПМР спектр, (СД₃ОД), δ, м.д.: 1,25 д (3Н, СН-СН₃), 1,4 с (Н, NH), 1,6 т (2Н, СН₂), 2,4-3,0 м (4Н, 2СН₂), 3,5 м (Н, НС-ОН), 4,6 т (Н, СН-ОН), 7-8,0 м (9Н, Ar). M⁺ 314 (масс-спектрометрически).

Гидрохлорид 1-(3-нитрофенил)-N-(1-метил-3-фенилпропил)-N-аллиламиноэтанола (IV). К раствору 9,4 г (0,03 моля) Ib, 3,2 г (0,03 моля) карбоната натрия в 100 мл бензола прибавляют 3,6 г (0,03 моля) бромистого аллила, нагревают 6 ч, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире и получают гидрохлорид IV с т.пл. 124-126° (из изопропилового спирта). Выход 7 г (60%). Найдено, %: N 7,30; Cl 9,35. C₂₁H₂₇N₂O₃Cl. Вычислено, %: N 7,17; Cl 9,09, Rf 0,64 (сист. А). ИКС, ν, см⁻¹: 1600 (C=C аром.), 1615 (C=C). ПМР спектр, (СД₃ОД), δ, м.д.: 1,4 д (3Н, СН-СН₃), 1,8-2,8 м (6Н, 3СН₂), 3,4 м (4, СН-ОН), 3,8-4,0 д (2Н, СН₂), 5,2 м (Н, СН-ОН), 5,4-6,2 м (3Н, СН=СН₂), 7-8,2 м (9Н, Ar).

Гидрохлорид 3-(3-нитрофенил)-N/2-гидрокси-2-(3-нитрофеноксид)этил/-N-(1-метил-3-фенилпропил)-1-аминопропан-2-ола (V). Смесь 3,14 г (0,01 моля) Ib, 1 г (0,005 моля) 1-(3-нитрофеноксид)-2,3-эпокси-2-пропана в 50 мл смеси толуол-изопропиловый спирт, 5:1, 3-4 капли воды нагревают 8-9 ч при 70°, отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 100 мл абс. эфира, отфильтровывают непрореагировавший Ib и из эфирного раствора получают гидрохлорид V с т.пл. 104-106° (из бензола). Выход 1,3 г (46,4%), Rf 0,68 (сист. А). Найдено, %: N 8,0; Cl 6,48. C₂₇H₃₂N₃O₇Cl. Вычислено, %: N 7,69; Cl 6,60. ИКС, ν, см⁻¹: 1250 (C-OC), 1600 (C=C аром.), 3100-3500 (ОН).

Гидрохлорид 3-(п-ацетамидофеноксид)-N/2-гидрокси-2-(3-нитрофенил)этил/-N-(1-метил-3-фенилпропил)-1-аминопропан-2-ола (VI) получают аналогично V из Ib и 1-(п-ацетиламидофеноксид)-2,3-эпоксипропана. Выход гидрохлорида VI 46,5%, т.пл. 124-126° (эфир-ацетон, 3:1). Найдено, %: N 7,20; Cl 6,50. C₂₉H₃₆N₃O₆Cl. Вычислено, %: N 7,52; Cl 6,36. ИКС, ν, см⁻¹: 1240 (C=OC), 1600 (C=C аром.), 1650 (C=O амид.), 3325 (NH-), Rf 0,6 (сист. А).

Гидрохлорид 3-феноксид-N/2-гидрокси-2-(3-нитрофенил) этил/-N-(1-метил-3-фенилпропил)-1-аминопропан-2-ола (VII) получают аналогично V из Ib и 1-феноксид-2,3-эпокси-2-пропана. Выход 88%. Т.пл. гидрохлорида VI

62-64° (из бензола). Найдено, %: N 5,82; Cl 7,60. $C_{27}H_{33}N_2O_5Cl$. Вычислено, %: N 5,59; Cl 7,09. ИКC, ν , cm^{-1} : 1240 (C-O-C), 1600 (C=C ap.), 3100-3400 (OH-).

**1-(3-ՆԻՏՐՈՖԵՆԻԼ)-N-(1-ՄԵԹԻԼ-3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻԼ)ԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈԼԻ
N-ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿՈՐՈՆԱՐ ԱՆՈԹՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ֆենիլիզոբրուտիլամինի և մետանիտրոստիրոլի կոնդենսացման արդյունքում ստացված է 1(3-նիտրոֆենիլ)-N(1-մեթիլ-3-ֆենիլպրոպիլ)ամինաէթանոլ դիաստերեոիզոմերների ձևով: Ստացված են նաև վերջիններիս N-ածանցյալները: Ստուգված է կորոնար ակտիվությունը:

**SYNTHESIS OF SOME 1-(3-NITROPHENYL)-N-(1-METHYL-3-PHENYL-
PROPYL)-AMINOETHANOLE AND N-DERIVATIVES**

R. S. BALAYAN, R. A. ALEXANYAN and E. A. MARKARYAN

Diastereomer of 1-(3-nitrophenyl)-N-(1-methyl-3-phenylpropyl)-aminoethanol (Etafolol) is obtained by condensation of metanitrostyrene with phenylisobutylamine.

There are also synthesized N-methyl-, N-allyl derivatives of etafolol.

By interaction of diastereomer of etafolol and substituted epoxides the corresponding N-substituted aminoethanols are obtained.

The coronare activity of these compounds is studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бархударян М.Р., Асоян Э.Л., Вартанян А.А., Нораян О.С., Маркарян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №2, с.156.
- [2] *Каверина И.В.* // Фармакология и токсикология, 1958, т.21, №1, с.39.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 547.288.2 + 547.576 + 547.867

СИНТЕЗ И АЦИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО
АЛЬДЕГИДА

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН,
Ф. С. КИНОЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

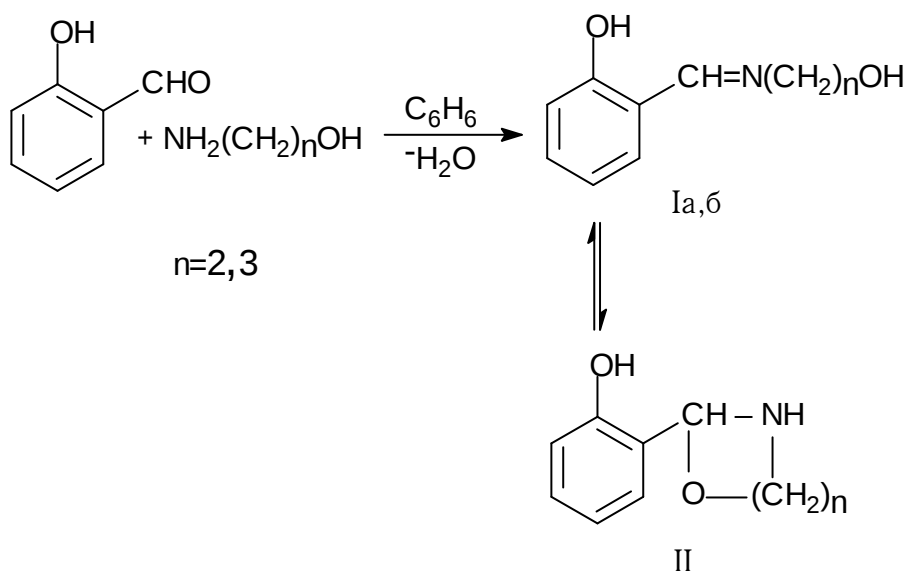
Поступило 8 IX 1999

С целью установления связи между реакционной способностью и строением таутомеров проведен синтез и ацилирование гидроксилсодержащих иминов на основе салицилового альдегида. Показано, что имины, образующиеся при взаимодействии салицилового альдегида с этанол- и пропаноламинами, реагируют с уксусным ангидридом при 20°C с образованием соответствующих оксазациклоалканов, причем гидроксильная группа бензольного кольца остается незатронутой. Аналогичный ход реакции наблюдается и при ацилировании хлористым ацетилом в присутствии пиридина лишь с той разницей, что в данном случае ацилируется и фенольная гидроксильная группа. Однако проведение реакции в присутствии триэтиламина приводит к образованию продукта без участия иминной функции.

Библ. ссылок 10.

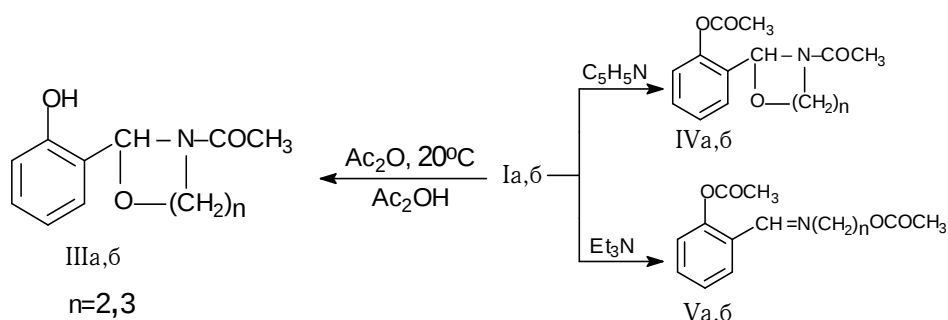
Ранее нами было показано, что региохимия ацилирования гидроксилсодержащих иминов хлорангидридами или ангидридом кислот зависит как от строения субстрата и реагента [1], так и от характера применяемого амина в случае хлорангидридов [2].

В настоящем сообщении нами изучено взаимодействие салицилового альдегида с 3-аминопропанолом с целью выяснения влияния гидроксильной группы ароматического кольца на таутомеризацию ($I \rightleftharpoons II$) ожидаемого шиффового основания I. ПМР спектральные исследования показали, что в результате указанной реакции образуется только линейный таутомер I, т.е. гидроксильная группа стабилизирует иминную форму. Следует отметить, что аналогичный результат, по данным УФ спектроскопии, был зафиксирован Гудсоном и Христофером [3] при взаимодействии салицилового альдегида с этаноламином.

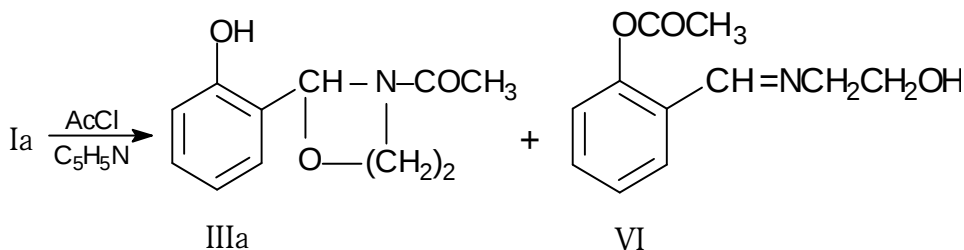


Исходя из этих результатов, а также из данных, полученных нами ранее [1], и литературных данных [4-6] можно сделать вывод, что альдимины, содержащие β - или γ -гидроксильную группу со стороны азота, в отличие от кетиминов аналогичного строения [7-9] в основном не склонны к циклизации.

В настоящем сообщении исследовано также ацилирование иминов I. Они интересны тем, что содержат три реакционных центра, не говоря еще и о возможности содержания нефиксируемого количества циклического таутомера. Проведенные опыты показали, что при взаимодействии I с уксусным ангидридом при 20°C в бензоле гидроксильная группа бензольного кольца не затрагивается, а в результате реакции с 60% выходом получают соответствующие оксазациклоалканы III. В отличие от этого при ацилировании хлористым ацетилем в присутствии пиридина ацилируется и фенольная гидроксильная группа (IV). Проведение реакции в присутствии триэтиламина приводит к образованию продукта без участия иминной функции (V).



Надо добавить, что при равномольном соотношении реагент-субстрат в случае пиридина получается смесь продуктов N-(III) и O-ацилирования-(VI) с преобладанием первого. Этот факт также говорит о том, что реакционная способность фенольного гидроксила меньше, чем иминной группы.



Экспериментальная часть

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе "Perkin Elmer R12B"(60 МГц) и "Mercury-300" (300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord UR-75".

N-((-Гидроксиэтил)-салицилальдимин (Ia). 12,2 г (0,1 моля) салицилового альдегида и 6,1 г (0,1 моля) этаноламина в 30 мл бензола нагревают до полного выделения воды. После отгонки бензола перегонкой получают 12 г (72,5%) Ia, т.кип. 152-153°C/1мм, n_D^{20} 1.6094 [3]. ЯМР ^1H спектр, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.: 3,2-3,92 м (5H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 6,76 м и 7,14 м (4H, C_6H_4); 8,29 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 13 ш (1H, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500-3200 (OH), 1615 ($\text{C}=\text{N}$).

N-((-Гидроксипропил)-салицилальдимин (Iб). Аналогично из 12,2 г (0,1 моля) салицилового альдегида и 7,5 г (0,1 моля) 3-аминопропанола получают 15,8 г (81%) Iб, т. кип. 178-180°C/3 мм. n_D^{20} 1,5850. ЯМР ^1H спектр $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д.: 1,83 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,60 д.т (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 4,16 ш (1H, CH_2OH); 6,77 м и 7,22 м (4H, C_6H_4); 8,41 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13,2 ш (1H, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500-3200 (OH), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Взаимодействие Ia с уксусным ангидридом. К 3,3 г (0,02 моля) Ia в 10 мл абс. бензола при 0-5°C и перемешивании по каплям добавляют 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида. Перемешивание при этой температуре продолжают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день после отгонки растворителя из твердого остатка выделяют 2,5 г (60,3 %) 3-ацетил-2-(2-гидроксифенил)оксазолидина-1,3 (IIIa), т. пл. 135°C (из бензола) [10]. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3) , δ , м.д.: 2,16 с (3H, CH_3CON); 3,40-4,52 м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$); 6,56 с (1H, OCHN); 6,88 – 7,40 м (4H, C_6H_4); 9,46 с (1H, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600-3150 (OH), 1620 ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}$).

Взаимодействие Iб с уксусным ангидридом. Аналогично из 3,6 г (0,02 моля) Iб и 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида получают 2,7 г (61%) 3-ацетил-2-(2-гидроксифенил)оксазина-1,3 (IIIб), т.кип. 190°C/1мм, n_D^{20} 1.5350. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600-3200 (OH), 1630 ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}$).

Взаимодействие Ia с ацетилхлоридом в пиридине. К смеси 2,97 г (0,018 моля) Ia, 10 мл абс. бензола и 15 мл пиридина при температуре 0-5°C и перемешивании по каплям добавляют 4,23 г (0,054 моля) ацетилхлорида. Затем при той же температуре перемешивают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день реакционную смесь вливают в воду, экстрагируют хлороформом и высушивают $MgSO_4$. После удаления растворителя из остатка перегонкой получают 3,4 г (85%) 3-ацетил-2-(2-ацетоксифенил)оксазолидина-1,3 (IVa), т. пл. 81°C (из бензола). ЯМР 1H спектр ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,75 с и 2,00 с (3H, CH_3CO-N); 2,20 с (3H, CH_3COO); 3,45-4,00 м (4H, OCH_2CH_2N), 6,13 с и 6,37 с (1H, $NCHO$); 6,91-7,33 м (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (CH_3COO), 1630 (CH_3CO-N).

Взаимодействие Ib с ацетилхлоридом в пиридине. Аналогично из 3,2 г (0,018 моля) Ib и 4,23 г (0,054 моля) ацетилхлорида получают 2,87 г (60,7%) 3-ацетил-2-(2-ацетоксифенил)оксазина-1,3 (IVб), т. пл. 115-116°C (из этил. сп.). ЯМР 1H , $(CD_3)_2SO$, δ , м.д.: 1,59 д (2H, $CH_2CH_2CH_2$) 1,85 с и 2,1 с (3H, CH_3CON); 2,20 с (3H, CH_3COO); 3,08-3,92 м (4H, $CH_2CH_2CH_2$); 6,40 с и 6,66 с (1H, $NCHO$); 7,08-7,45 м (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (CH_3COO), 1630 (CH_3CO-N).

Взаимодействие Ia с ацетилхлоридом в триэтиламинe. К смеси 3,3 г (0,02 моля) Ia, 10 мл абс. бензола и 15 мл триэтиламина при 0-5°C и перемешивании по каплям добавляют 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида. Перемешивание при этой температуре продолжают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день отфильтровывают выпавшую соль, промывают ее на фильтре абс. эфиром. После удаления растворителей из остатка перегонкой получают 2,9 г (73%) N-(2-ацетоксиэтил)-2-(ацетокси)-бензальдими́на (Va), т. кип. 178-180°C/1 мм, n_D^{20} 1,5440. ЯМР 1H спектр, $(CD_3)_2CO$, δ , м.д.: 1,95 с (3H, CH_3COOCH_2-); 2,05 с (3H, $CH_3COOC_6H_4$); 3,24-3,59 м (2H, CH_2N); 3,83-4,39 м (2H, CH_2O); 6,89-7,42 м (4H, C_6H_4); 8,49 с (1H, $CH=N$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CH_3COO), 1630 ($C=N$).

Взаимодействие Ib с ацетилхлоридом в триэтиламинe. Аналогично из 3,2 г (0,018 моля) Ib и 4,2 г (0,054 моля) ацетилхлорида получают 2,95 г (62,36%) N-(3-ацетоксипропил)-2-(ацетокси)-бензальдими́на (Vб), т. кип. 185-187°C/1 мм, n_D^{20} 1,5390. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (CH_3COO), 1630 ($C=N$).

Взаимодействие Ia с ацетилхлоридом в пиридине при мольном соотношении 1:1. К смеси 3,3 г (0,02 моля) Ia, 10 мл абс. бензола и 15 мл пиридина при 0-5°C по каплям при перемешивании добавляют 1,57 г (0,02 моля) ацетилхлорида в 5 мл бензола. При этой температуре перемешивают еще 2 ч, после чего оставляют при комнатной температуре. На следующий день вливают реакционную смесь в воду, экстрагируют хлороформом, высушивают экстракт $MgSO_4$ и после удаления растворителя получают 2,5 г смеси III и VI, перегоняющейся при 200-204°C/1 мм. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 6,2 с и 6,3 с (1H, $OCHN$); 8,35 с (1H, $CH=N$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3500-3200 (OH), 1750 (CH_3COO), 1635 (CH_3CO-N), 1615 ($C=N$).

ՍԱԼԻՑԻԼԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԱՑԻԼԱՑՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ագիլալդեհիդի և էթանոլ-, պրոպանոլամինների փոխազդեցություններից ստացված իմինները 20°C ռեակցում են քացախաթթվի անհիդրիդի հետ առաջացնելով համապատասխան օքսազացիկլոականներ, ընդ որում արոմատիկ օղակի հիդրօքսիլ խումբը չի մասնակցում ագիլմանը: Փոխազդեցության նման ընթացք նկատվում է, եթե ագիլումը տարվում է ագետիլքլորիդով պիրիդինում, միայն այն տարբերությամբ, որ այս դեպքում ֆենոլային հիդրօքսիլ խումբը նույնպես մասնակցում է ռեակցիային, մինչդեռ նույն փոխազդեցությունը տրիէթիլամինում բերում է համապատասխան իմինտէթերների առաջացմանը:

SYNTHESIS AND ACYLATION OF IMINES ON THE BASIS OF THE SALICYLALDEHYDE

S. G. KONKOVA, A. E. BADASYAN, A. Kh. KHACHATRYAN,
F. S. KINOYAN and M. S. SARGSYAN

It is shown, that imines, obtained by interaction of salicylaldehyde with ethanol- and propanolamines react with acetic anhydride at 20°C result in formation of the corresponding oxazacycloalkanes and hydroxyl group of the benzene ring remains invariable. Analogous reaction is observed during acylation with acetyl chloride in the presence of pyridine, but with the only difference that in this case hydroxyl group of phenol is also acylated. However when carry out the reaction at the product without of participation the function of imines. However, carrying out of the reaction in the presence of triethylamine results in formation of a product without involving imine function.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Агтарян А.О., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.
- [2] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.96.
- [3] *Goodson L.H., Christopher H.* // J. Am. Chem. Soc., 1949, v.71, 14, p. 1117.
- [4] *Vaughan W.R., Klenowski R.S.* // J. Org. Chem., 1961, v.26, №1, p.145.
- [5] *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* // ХГС, 1982, №4, с.435.
- [6] *Алимухамедов М.Г., Тасанбаева Н.Е., Магруппов Ф.А., Абдурашидов Т.Р.* // Изв. АН Каз.ССР, 1990, 12, с.62.
- [7] *Cope A.C., Hancock E.M.* // J. Am. Chem. Soc., 1942, v.64, №7, p.1503.
- [8] *Bergmann E.D., Gil-Av E., Pinchas S.* // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, №2, p.358.
- [9] *Vainiotolo P.* // Ann. Acad. Sci. fenn., 1990, №227, p.105. РЖХим., 1991,4Б1194.
- [10] *Дашкевич Л.Б., Шепель Ф.Г.* // ХГС, 1965, №5, с.654.

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 620.197.3

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛУФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ
КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ**

С. Н. САРКИСЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН, Н. К. ТАГМАЗЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 22 V 1998

Синтезированы четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2-бутинилльной группой функционально замещенные β, γ -непредельные группы. Исследованы их защитные свойства в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Установлено, что синтезированные соединения являются эффективными высокотемпературными ингибиторами процесса кислотной коррозии углеродистых сталей, одновременно тормозящими катодный и анодный процессы, т.е. они являются смешанными ингибиторами.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Наиболее эффективными ингибиторами кислотной коррозии поверхности металлических изделий для защиты оборудования и трубопроводов газо-, нефтедобывающей или перерабатывающей промышленности являются амиды и амины или их производные, в том числе гетероалкилированные четвертичные соединения аммония, высокомолекулярные и ацетиленовые спирты, некоторые альдегиды и многие органические серусодержащие соединения [1].

Известно, что полифункциональные четвертичные аммонийные соли (ЧАС), содержащие наряду с четвертичным азотом дополнительные адсорбционные центры (кислород, непредельные связи, галоген), обладают повышенными защитными свойствами в условиях кислотной коррозии сталей [2].

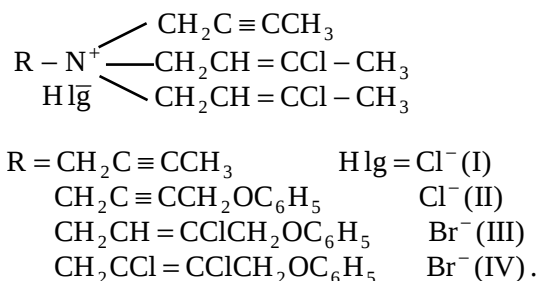
Известные до настоящего времени азотсодержащие промышленные ингибиторы кислотной коррозии эффективны лишь до 80°C. Это ПБ-5 (продукт конденсации анилина и уротропина), катапин А (п-алкилбензилпиридинийхлорид) и др. [3]. Описан ингибитор кислотной

коррозии А-15 (три(3-хлорбутен-2-ил)-4-феноксипутин-2-иламмонийхлорид), добавляемый в качестве 1 масс.% в 14% водный раствор технической соляной кислоты при 100°C и снижающий скорость коррозии ст.45 в 561,7 раз [4]. Недостатком этого ингибитора является относительно низкий ингибиторный эффект.

Целью настоящей работы является расширение ассортимента новых эффективных ингибиторов коррозии, применяемых для защиты стального оборудования при повышенных температурах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Нами испытаны в качестве ингибиторов коррозии ст.45 в 14% технической соляной кислоте ЧАС, полученные кватернизацией ди(3-хлорбутен-2-ил)бутин-2-иламина, легко получаемого из аммиака и доступного 1,3-дихлорбутен-2. Кватернизирующими агентами служили продукты взаимодействия 1,4-дигалогенбутин(ен)ов с фенолом [5].



Все соединения получены взаимодействием эквимольных количеств ди(3-хлорбутен-2-ил)бутин-2-иламина и соответствующих непредельных галогенидов – 1-хлорбутена-2 (I), 1-хлор-4-феноксипутена-2 (II), 1-бром-3-хлор-4-феноксипутена-2 (III) и 1-бром-2,3-дихлор-4-феноксипутена-2 (IV), в абсолютном диэтиловом эфире при комнатной температуре. Окончание реакции контролировалось по прекращению образования кристаллов ЧАС (2-6 ч). Кристаллы отделялись фильтрованием, промывались абсолютным эфиром и сушились. Выходы и результаты элементного анализа полученных ЧАС приведены в табл.1.

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре “ИР-20”. В спектрах присутствуют полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1650 ($-\text{C}=\text{C}-$) или 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1055 ($\text{O}-\text{C}$), 1500-1600 (Cl), 1900-2000 (ароматическое кольцо), 2500-2800 (солевой эффект).

Для установления механизма ингибирования коррозии синтезированными соединениями сняты потенциостатические поляризационные кривые ст.45 в 14% HCl при 20°C в присутствии 1 масс.% ингибитора (рис.). Для сравнения в тех же условиях испытан ранее [4] заявленный в качестве ингибитора солянокислотной коррозии А-15.

Результаты анализа полифункциональных ЧАС

Соединение	Выход, %	Т _{пл} , °С	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	Cl, (Br)	N	Cl, (Br)
I	97	154	4,03	10,48	4,18	10,61
II	96	169	3,18	8,18	3,28	8,32
III	95	155	2,64	(15,52)	2,76	(15,76)
IV	92	170	2,46	(14,59)	2,59	(14,79)

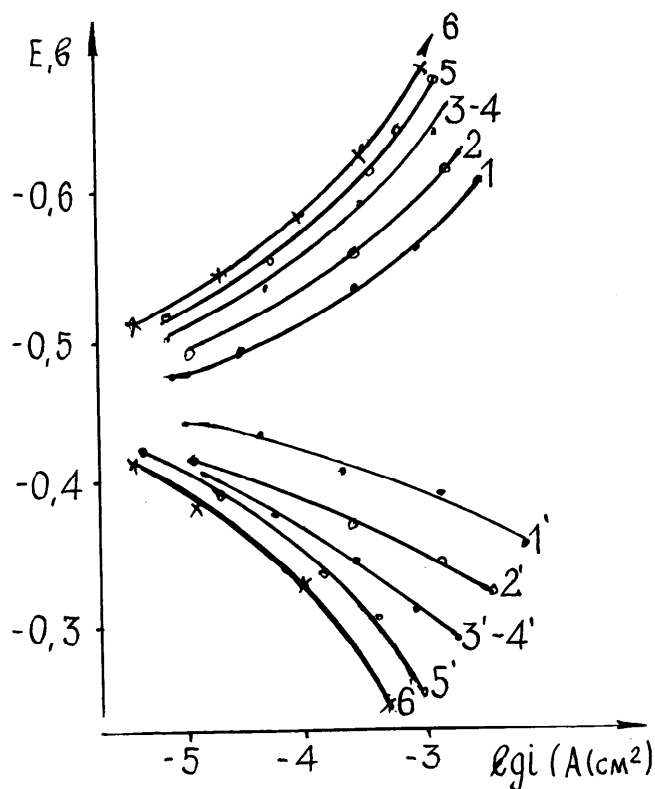


Рис. Потенциостатические поляризационные кривые ст.45 в 14% HCl при 20°C в присутствии 1 масс.% ингибитора (катодные без штриха, анодные со штрихом): 1,1' – без ингибитора; 2,2' – известный А-15; 3,3' и 4,4' – соедин. I и соедин. IV; 5,5' – соедин. III; 6,6' – соедин. II.

Как видно из рисунка, все синтезированные соединения относятся к ингибиторам смешанного типа, тормозящим анодный и катодный процессы.

Ингибиторные эффекты соединений, рассчитанные для поляризации 0,16 В от стационарного потенциала [6] (катодная ветвь кривых), приведены в табл.2.

Таблица 2

Подавление катодного коррозионного процесса полифункциональными ЧАС

Соединение	Плотность катодного тока, i , a/cm^2	Ингибиторный эффект, γ	Степень защиты, z , %
Без ингибитора	8,49	—	—
A – 15	0,20	42,45	97,64
I	0,184	46,14	97,83
II	0,152	55,85	98,21
III	0,179	47,43	97,89
IV	0,172	49,36	97,97

Потенциостатические кривые снимались на потенциостате “П-5848” при скорости развертки 120 мВ/мин в трехэлектродной измерительной ячейке без перемешивания. Электрод сравнения – хлорсеребряный ЭВЛ-ИМІ, вспомогательный – платиновый.

Ингибирование коррозии образцов ст.45, вырезанных из насосно-компрессорных труб при повышенной температуре (373°K), в 14% технической HCl исследовалось гравиметрическим способом при отношении объема среды и поверхности образца 5 см³/см², экспозиции 1 ч. Результаты исследования приведены в табл.3.

Таблица 3

Ингибирование солянокислотной коррозии ст.45 полифункциональными ЧАС (концентрация ингибитора – 1 масс.%)

Соединение	Скорость коррозии, ρ , $г/м^2 ч$	Ингибиторный эффект, γ	Степень защиты, z , %
Без ингибитора	2247	—	—
A – 15	4,0	561,7	99,82
I	3,8	591,0	99,83
II	2,8	803,0	99,87
III	3,6	624,0	99,84
IV	3,4	661,0	99,85

Как видно из табл.3, максимальную ингибирующую активность проявляет соединение II, что может быть объяснено наличием в его молекуле двух активных адсорбционных центров – тройной связи и фенильной группы.

Установлено, что добавление 1% ингибитора в 14% раствор технической соляной кислоты при 100°С снижает скорость коррозии в 591, 803, 624, 661 раз в случае I, II, III, IV, соответственно.

Предполагаем, что все соединения могут быть отнесены к высокотемпературным ингибиторам, т.к. степень защиты повышается с увеличением температуры. Дополнительные адсорбционные центры

(непредельные связи, галоид и т.д.) приводят к уплотнению адсорбированного слоя и повышению ингибирующих свойств.

**ՆՈՐ ԲԱԶՄԱՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ, ՈՐՊԵՍ ԹԹՎԱՅԻՆ
ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐ**

Ս. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ն. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ

Սինթեզվել են չորրորդային ամոնիումային աղեր, որոնք պարունակում են 2-բուտինիլ և β, γ - ոչ սահմանային ֆունկցիոնալ տեղակալված խմբեր: Ուսումնասիրվել է պաշտպանիչ հատկությունները, որպես թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորներ՝ գրավիմետրիկ և պոտենցիոստատիկ եղանակներով:

Պարզվել է, որ սինթեզված միացությունները հանդիսանում են ածխածնային մետաղների թթվային կոռոզիայի էֆեկտիվ ինհիբիտորներ, որոնք արգելակում են ինչպես կատոդային, այնպես էլ անոդային պրոցեսները, այսինքն խառը տիպի ինհիբիտորներ են:

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF POLYFUNCTIONAL QUARTERNARY
AMMONIUM SALTS AS ACID CORROSION INHIBITORS**

**S. N. SARGSYAN, G. P. HOVHANNISSYAN,
N. K. TAHMAZYAN and K. Ts. TAHMAZYAN**

Quarternary ammonium salts, containing butyne-2-yl and functionally substituted β, γ -unsaturated groups, are synthesized. By gravimetric method their protective properties as acid corrosion inhibitors are investigated. It is established, that the resulting compounds are high-temperature inhibitors: in the presence of 1% inhibitor corrosion rate (ct-45) in 14% solution of hydrochloric acid at 100°C is reduced 600-800 times. In the same conditions at 20°C potentiostatic polarization curves are received. It is shown, that the synthesized compounds are inhibitors of mixed type and impede both anodic and cathodic processes. It is assumed, that additional adsorption centers (unsaturated bonds, halogen and so other) lead to packing of adsorption layer and increasing of inhibition properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф.* Ингибиторы коррозии металлов, Киев, 1981, с. 25.
- [2] *Оганесян Г.П.* Автореф. дисс. "Синтез и исследование азотсодержащих ингибиторов кислотной коррозии на базе промышленных диенов и отходов их производства" на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕрПИ, 1988.
- [3] *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии, М., 1977, с.196.
- [4] *Меликян Т.Р., Рафаелян Д.Г., Авагян С.С., Тагмазян К.Ц.* А. с. 236890 (1984) // Б.И. 1985, №23.
- [5] *Миракян С.М., Гегелян Ж.Г., Галечян А.А., Мартиросян Г.Т.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №1, с.24.
- [6] *Пономаренко В.И., Зими́на В.М., Федоров Ю.В., Постков В.Н., Климова Е.И.* // Защита металлов, 1996, т. 25, №1, с. 141.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 577.112.388.2.66.081

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННОГО РАСТВОРА L-ПРОЛИНА

А. Е. АГАДЖАНИЯН, К. И. ЕГИЯН, А. С. САГИЯН и Г. Ж. ОГАНЕСЯН

Научно-исследовательский институт "Биотехнология", Ереван

Поступило 19 II 2001

Исследован процесс отделения биомассы и других взвесей из культуральной жидкости (КЖ) L-пролина. Выяснено, что технологически приемлемым способом является подкисление КЖ серной кислотой до pH 3,0 - 3,3, дальнейшая термическая обработка при 55-60°C в течение 40 мин и центрифугирование массы при скорости вращения ротора 4500 об/мин в течение 25 мин. В статических условиях изучено влияние величины pH внешнего раствора на емкость смолы КУ-2х8 в H⁺-форме по пролину из фугата и показано, что максимальное поглощение аминокислоты наблюдается в интервале pH равновесного раствора 1,1÷1,35. Получены выходные кривые сорбции пролина из фугата в зависимости от формы нахождения смолы в ряду H⁺-Na⁺-NH₄⁺. Показано, что в исследуемой системе форма смолы при pH внешнего раствора 1,1 мало влияет на емкость смолы по пролину. Сняты изотермы сорбции пролина из синтетического раствора и из фугата на катионите КУ-2х8 и рассчитаны коэффициенты распределения пролина и сопутствующих аминокислот. Показано, что избирательность сорбции возрастает по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах нейтральных аминокислот. Так как пролин имеет циклическую структуру, он этой закономерности не подчиняется. Установлено, что из присутствующих в фугате аминокислот наименьшей избирательностью к катиониту обладает пролин. Исследована зависимость ширины стационарного фронта сорбции иона пролина от скорости потока фугата и определен оптимальный параметр процесса.

Полученные данные могут служить основой для разработки технологии получения смеси аминокислот из КЖ пролина.

Рис. 6, табл. 1, библиографических ссылок 12.

L-Пролин находит широкое применение в пищевой и химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т.д. В промышленности L-пролин в основном получают микробиологическим способом. КЖ пролина, получаемая выращиванием продуцента рода *Brevibacterium flavum* AP-113 в питательной среде, содержащей источники углерода, азота, органические и минеральные добавки, содержит до 60 г/л L-пролина и сопутствующих пролину аминокислот (L-валин, D,L-аланин, L-изолейцин, L-глутаминовая кислота, L-лизин и глицин) в суммарном количестве не более 10-15% от общего содержания аминокислот, а также биомассу, остаточный мел, сахар, пигменты, минеральные соли и другие балластные вещества. При микробиологическом способе получения аминокислот вначале из КЖ целевой продукт выделяют в виде элюата или пермеата, а затем проводят его очистку от остаточных сопутствующих веществ.

В патентной литературе в основном подробно описаны стадии очистки аминокислот, а стадия выделения из КЖ изложена поверхностно [1-4]. В литературе имеется много публикаций Селеменева [5-7] о механизме и кинетике сорбции аминокислот на ионнообменных смолах. Однако эти работы в основном проводились на растворах чистых аминокислот, а полученные в них сорбционные закономерности лишь частично воспроизводятся в технологических условиях. Исходя из этого исследование равновесия, кинетики и динамики сорбции аминокислот из технологических растворов можно считать актуальным и полученные результаты с уверенностью могут быть воспроизведены в производственных условиях.

Целью настоящей работы является исследование некоторых технологических стадий выделения смеси аминокислот из ферментационного раствора L-пролина и определение оптимальных технологических параметров процесса.

Условия эксперимента

Изотермы сорбции пролина на катионите КУ-2х8 в H⁺-форме фракцией -0,4+0,325 мм в статических условиях получали методом переменной концентрации аминокислот при соотношении раствор : катионит = 100 : 1. Время установления равновесия определяли по изменению содержания пролина в жидкой фазе.

Кинетические эксперименты в ограниченном объеме раствора при 20°C проводили в стеклянном стакане, помещенном в термостат. В крышке стакана имелись отверстия для электродов рН метра, пропеллерной мешалки и отбора проб. В 100 мл раствора быстро вносили 0,5 г (абсолютно сухой вес) навески предварительно набухшего катионита и через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора для

определения в них содержания пролина. Объем проб, отобранных за время опыта, до установления равновесия не превышал 2%.

Выходные кривые сорбции пролина и неорганических ионов снимали на колонке с сечением 7 см^2 и высотой слоя катионита 40 см .

Скорость подачи жидкости регулировали перестатическим насосом типа "Masterflex". Подготовку катионита к работе проводили в соответствии с ГОСТ-ом 10896-78 [8]. Растворы аминокислот готовили из соответствующих препаратов фирмы "Reanal", имевших квалификацию "ч.д.а.". Использованные в работе химикаты NaOH, HCl, NaCl, KCl и аммиачная вода имели чистоту марки "х.ч." или "ч.д.а.".

Концентрацию пролина в растворе определяли спектрофотометрическим методом с использованием реакции с флерескамином и измерением поглощения образовавшегося соединения (хромофор 3 типа аминокислот) в диоксане на спектрофотометре "Specord M-40" при длине волны $\lambda_{\text{max}} - 313\text{ нм}$ [9]. Содержание пролина и сопутствующих аминокислот в растворе определяли также на автоматическом анализаторе аминокислот "AAA-339". Содержание неорганических ионов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на приборе "AAS-1". Солевой состав фугата составлял $0,48\text{ г-экв/л}$, а концентрация пролина – $42,0\text{ г/л}$.

Приведенные на кривых точки усреднены по данным трех опытов.

Результаты и их обсуждение

При микробиологическом способе получения биологически активных веществ первым этапом выделения является отделение биомассы и других взвесей из КЖ. Исследования показали, что сернокислотное подкисление КЖ до pH 3,0-3,3 и термическая обработка при $55-60^\circ\text{C}$ в течение 40 мин приводят к коагуляции основных взвесей из ферментационной среды. В этом процессе хорошие коагуляционные свойства проявляет образовавшийся сульфат кальция. При подкислении примеси КЖ (полисахариды, пигменты, белки), имеющие изоэлектрическую точку в этом диапазоне pH, выпадают в осадок [10]. Надосадочную жидкость от взвесей отделяли центрифугированием.

Как видно из рис.1, если в интервале pH 1÷3 концентрация ионов кальция в фугате мало изменяется, то при $\text{pH} > 3$ она резко возрастает. Повидимому, при $\text{pH} < 3$ концентрация сульфат-ионов достаточна, чтобы основное количество кальция, образовавшегося из мела, осаждалось в виде гипса. Наибольшее осадкообразование происходит при $\text{pH} < 3$. При pH фугата 3,5-6,0 вследствие ухудшения коагуляции осадкообразование в системе начинает резко уменьшаться. Технологически приемлемым способом отделения биомассы и других взвесей из ферментационного раствора L-пролина являются подкисление КЖ серной кислотой до pH 3,0-3,3, дальнейшая термическая обработка при $55-60^\circ\text{C}$ в течение 40 мин и

центрифугирование массы при скорости вращения ротора 4500 об/мин в течение 25 мин.

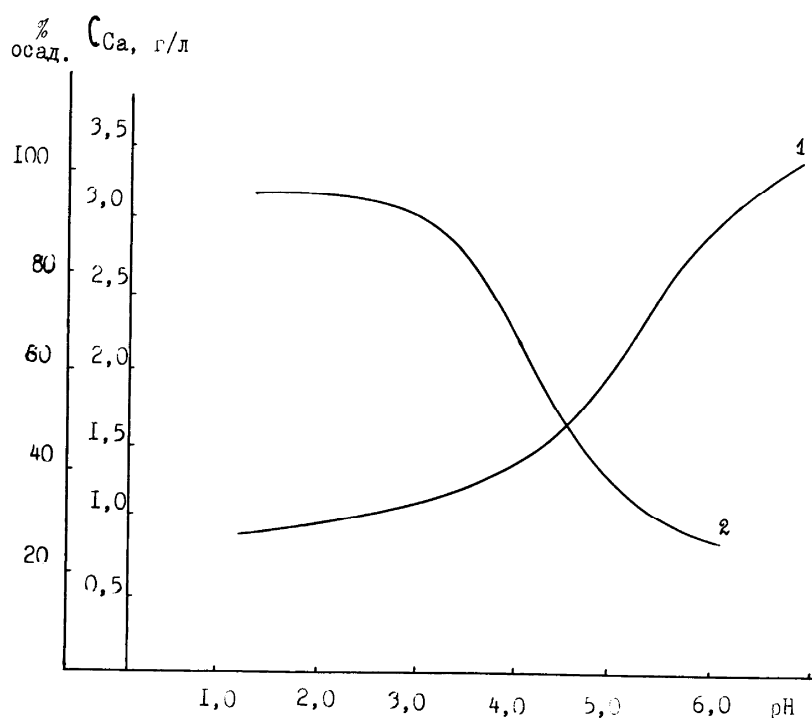


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов кальция в фугате и процент осадкообразования от величины pH КЖ: 1 – концентрация кальция в фугате, 2 – процент осадкообразования.

Установлено, что при микробиологическом способе получения хорошо растворимых аминокислот, к числу которых относится пролин, наиболее технологичным способом отделения аминокислоты от сопутствующих примесей органического и неорганического характера является сорбция целевого продукта на сульфокатионитах [1-4].

Так как аминокислоты являются биполярными молекулами, то для эффективного осуществления процесса сорбции вначале в статических условиях определена емкость сульфокатионита КУ-2х8 в H⁺форме по пролину из фугата при различных значениях величин pH равновесного раствора (рис.2).

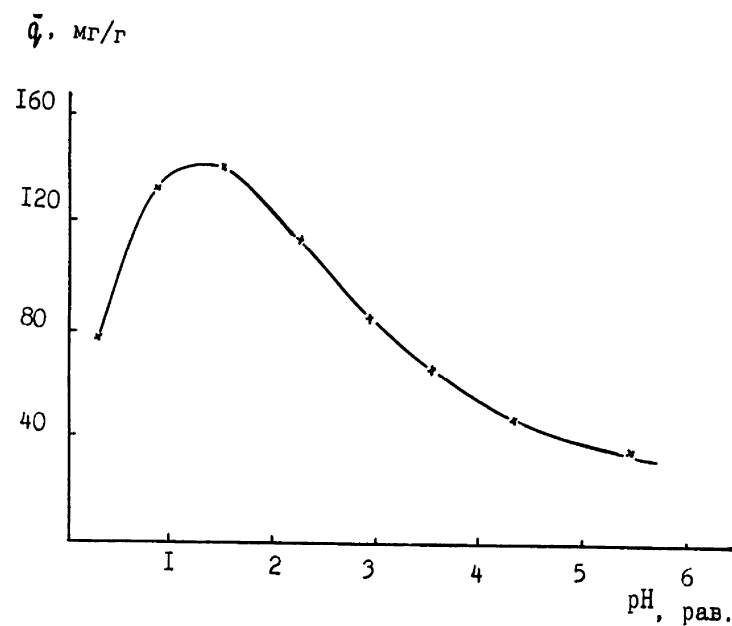


Рис. 2. Влияние величины pH раствора на емкость смолы по пролину из фугата.

Как видно из рис.2, максимальное поглощение пролина на смоле наблюдается в интервале pH равновесного раствора 1,1÷1,35. При дальнейшем снижении величины pH раствора наблюдается понижение емкости смолы по пролину, что, по-видимому, связано с конкурирующим действием водородных ионов. Снижение емкости по пролину при pH(3 связано с изменением формы пролина и конкурирующим влиянием неорганических ионов фугата.

При ионообменной очистке важное значение имеет изучение процесса сорбции в зависимости от формы нахождения смолы (рис.3).

Из рис.3 видно, что в выбранной системе до проскока пролина через один объем катионита можно пропускать до 2,45-2,75 объема фугата.

Несмотря на то, что емкость смолы по пролину до проскока в H⁺форме больше (2,75 объема), чем в NH₄⁺-форме (2,45 объема), однако технологически предпочтительно на стадии сорбции использовать смолу в NH₄⁺-форме, т.к. при этом из технологического цикла исключается стадия регенерации смолы. Это дает возможность сэкономить значительное количество соляной кислоты и деминерализованной воды для регенерации катионита, что делает процесс менее трудоемким.

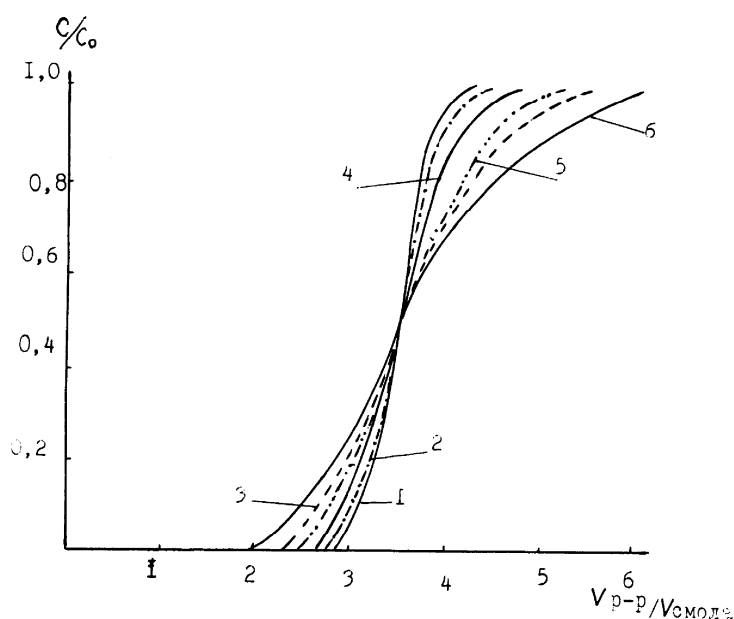


Рис. 3. Выходные кривые сорбции пролина из фугата (рН-1,1) в зависимости от формы смолы (Слин. - 0,17 м/ч, кр.1-3) и линейной скорости потока жидкости (смола в Н⁺-форме, кр.4-6) 1-Н⁺форма; 2-Na⁺форма; 3 – NH₄⁺ форма; 4 - 0,34 м/ч; 5 - 0,68 м/ч; 6 - 2,04 м/ч.

Так как фугат имеет сложный состав (неорганические ионы, заряженные и незаряженные органические соединения различной природы и т.д.) и мольное соотношение концентрации пролина к сопутствующим примесям мало, то для выяснения распределения пролина и неорганических ионов в процессе сорбции сняты их выходные кривые из фугата (рис.4). После пропускания 3,2 объемов фугата на один объем смолы катионит с той же скоростью промывался деминерализованной водой до значений величин сухих веществ (СВ) выходящей из смолы жидкости, равных нулю.

Так как в процессе сорбции, помимо электростатического притяжения, существенную роль играет дополнительное взаимодействие гидрофобной части пролина с матрицей сорбента, то фронт сорбции однозарядного иона натрия опережает фронт выхода пролина. Фронт выхода ионов калия и кальция сливается с фронтом пролина. Поэтому очистка пролина от остаточного количества этих металлов осуществляется в последующих стадиях обессоливания (рис.4).

Как показывает кр.1, фронт выхода сопутствующих пролину примесей значительно опережает фронт выхода пролина, что и дает возможность с помощью ионного обмена очистить пролин от значительного количества сопутствующих примесей органического и неорганического характера.

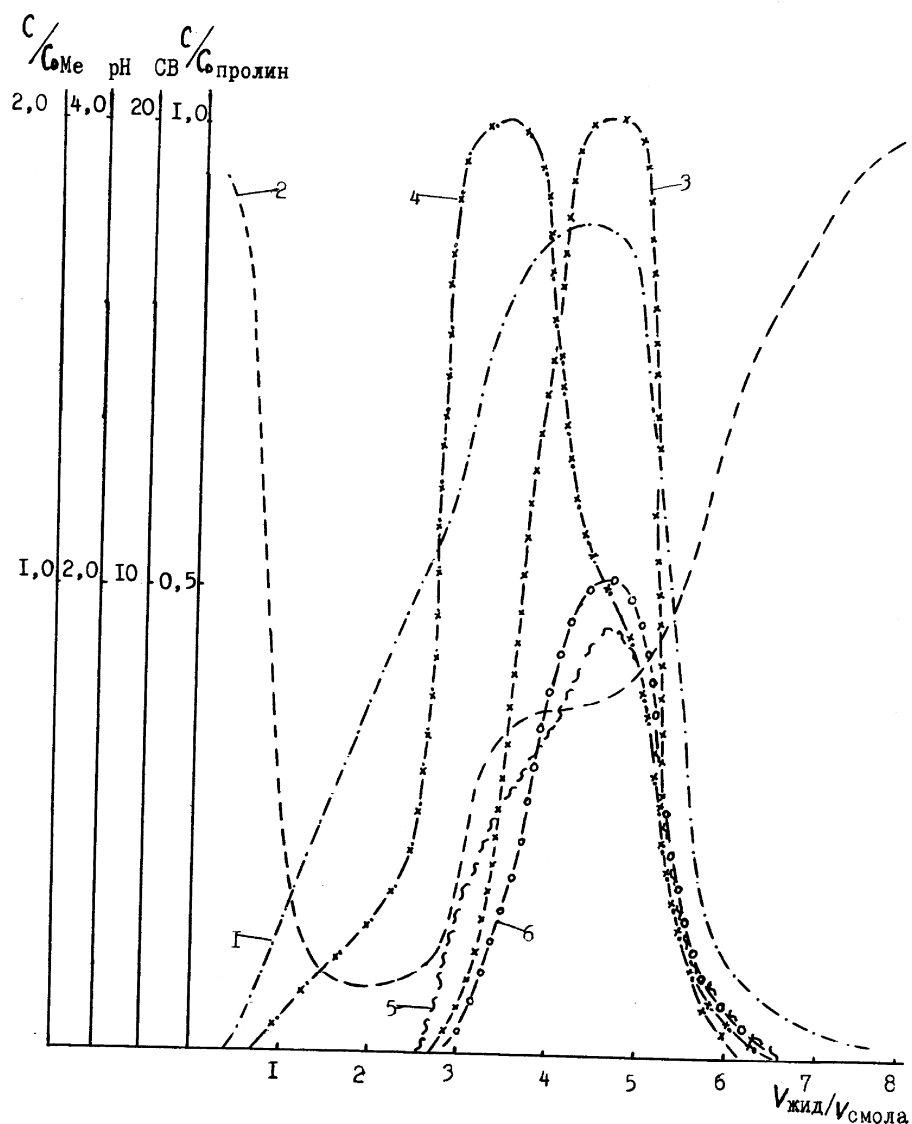


Рис. 4. Выходные кривые сорбции пролина и неорганических ионов на катионите КУ-2х8 в Н⁺форме: 1-СВ, 2-рН, 3-концентрация пролина, 4-Na⁺, 5-K⁺, 6-Ca²⁺.

Так как в начале процесса происходит и сорбция неорганических ионов, то величина рН выходящей из смолы жидкости начинает резко уменьшаться (рис.4, кр.2), а затем, когда уже смола переходит в солевую форму, сорбция пролина не приводит к уменьшению величины рН выходящей из смолы жидкости, и наоборот, рН начинает постепенно увеличиваться.

Равновесную обменную емкость катионита КУ-2х8 в Н⁺форме по пролину из чистого раствора пролина и фугата КЖ, при величине рН исходных растворов 1,1, в статических условиях определяли в виде

изотермы сорбции. На основании полученных данных были построены изотермы сорбции при температуре раствора 20°C (рис.5).

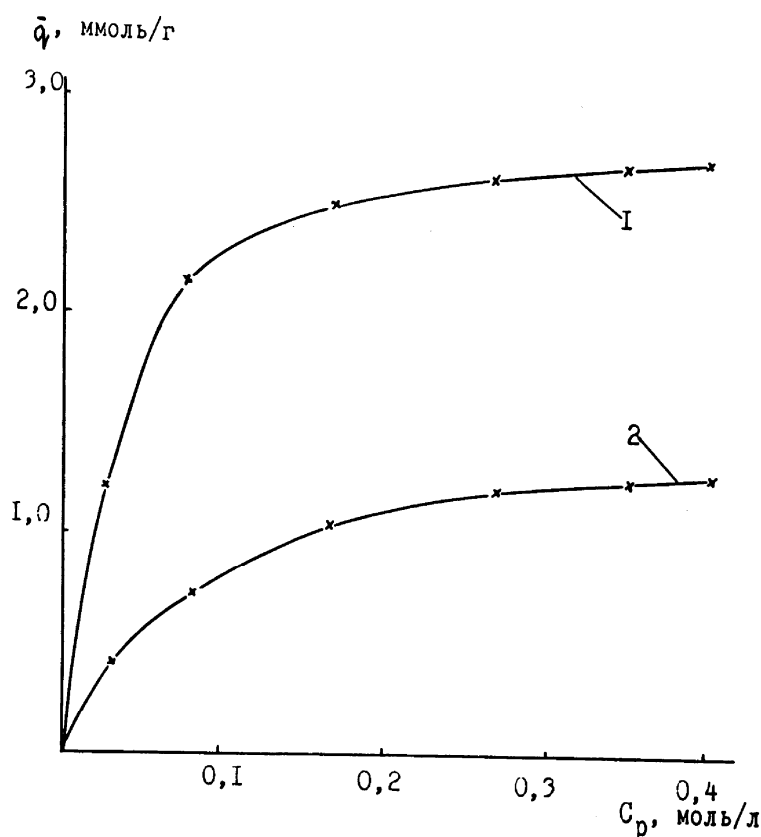


Рис. 5. Изотермы сорбции пролина: 1-из чистого раствора; 2-из фугата.

Как видно из рис.5, полученные из обоих растворов изотермы имеют выпуклую форму, что свидетельствует об избирательности процесса сорбции [11].

Из зависимости сорбционной способности катионита от равновесной концентрации пролина следует, что во всех исследуемых равновесных концентрациях пролина наблюдается возрастание сорбции.

Если при 0,4 моль/л равновесной концентрации пролина в растворе емкость смолы по пролину из чистого раствора пролина 2,7 ммоль/г, то из фугата – 1,23 ммоль /г. Уменьшение емкости смолы по пролину обусловлено конкурирующим влиянием водородных ионов и присутствующих в фугате различного рода сопутствующих примесей.

На основании данных равновесных опытов были рассчитаны коэффициенты распределения (K_d) находящихся в фугате аминокислот на катионите (табл.).

**Величины коэффициента распределения аминокислот при сорбции
из фугата на катионите КУ-2х8**

Аминокислоты	Kd
Пролин	1,45
Лизин	11,4
Глутаминовая кислота	1,77
Глицин	4,03
Аланин	4,26
Валин	4,45
Изолейцин	5,5

Как видно из таблицы, самой меньшей избирательностью к катиониту обладает пролин.

Приведенные величины Kd аминокислот показывают, что насколько длинее углеродный радикал в молекуле нейтральной аминокислоты, настолько селективнее происходит ее сорбция на катионите. А т.к. с помощью сорбции на сульфокатионите невозможно очистить пролин от сопутствующих аминокислот, то вначале нужно осуществлять выделение из КЖ смеси аминокислот, а затем проводить очистку пролина от остаточных сопутствующих примесей. Для эффективного проведения процесса сорбции большое значение имеют скорости процесса. Для характеристик скорости процесса сорбции методом ограниченного объема были получены кинетические кривые: $F=f(t)$. Степень превращения F вычисляется как отношение продифундировавшего за время t вещества в шарообразную частицу (R_t) к равновесному количеству поглощенного вещества ($R()$).

Кинетические кривые сорбции сняты как из фугата КЖ пролина, так и из индивидуально пролинсодержащего солевого раствора с ионной силой 0,7 и 2,0. Ионная сила раствора создавалась с помощью хлорида натрия (рис.6). Увеличение ионной силы раствора пролина приводит к замедлению скорости сорбции. Процесс сорбции пролина при pH внешнего раствора 1,1 во всех случаях происходит достаточно быстро, и в выбранной системе за 10 мин в процессе устанавливается сорбционное равновесие.

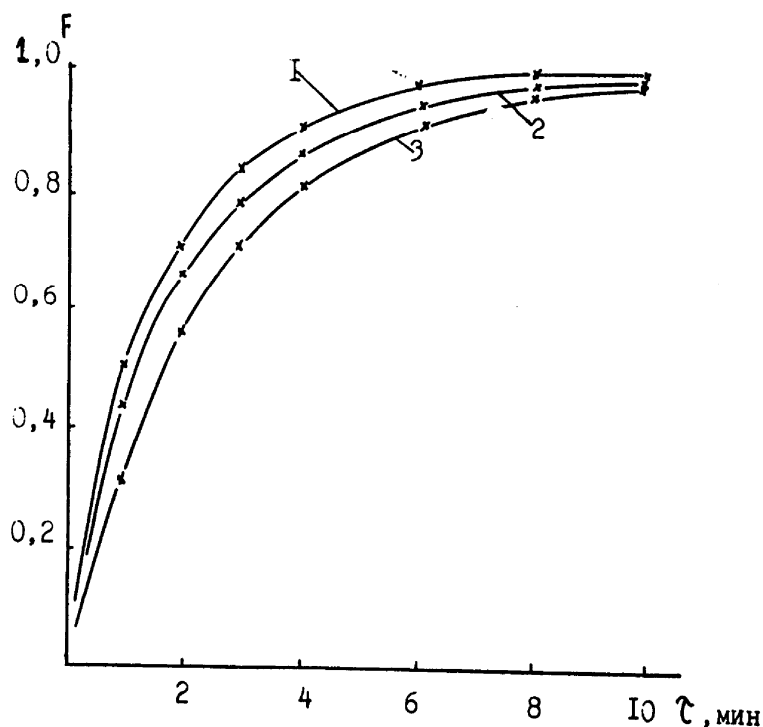


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции пролина: 1- раствор пролина с ионной силой 0,7, 2 - фугат КЖ пролина, 3 - раствор пролина с ионной силой 2,0.

Исследование скорости сорбции пролина на катионите КУ-2х8 в H^+ -форме в зависимости от гидродинамического режима показало, что увеличение скорости перемешивания раствора от 90 ($R=480$) до 800 *об/мин* ($R=4200$) практически не оказывает влияния на скорость сорбции. Последующие опыты проводились при скорости вращения мешалки 350 *об/мин*, т. к. в этом случае интенсивность перемешивания не влияет на толщину пленки раствора, окружающей зерно катионита.

Для определения механизма сорбции был использован метод прерывания процесса. Опыты показали, что скорость обмена после прерывания в начальный момент больше, чем перед прерыванием. Это свидетельствует о том, что стадией, определяющей скорость всего процесса, является диффузия ионов внутри зерна сорбента (гелевая кинетика).

По экспериментальным кинетическим данным были рассчитаны коэффициенты диффузии пролина по уравнению Паттерсона [12]. Расчеты показали, что величины коэффициента диффузии иона пролина в фазе смолы при различных степенях заполнения лежат в пределах $7,5 \times 10^{-7} \div 4,6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Полученные величины коэффициента диффузии и коэффициента распределения можно использовать как для описания теоретических выходных кривых, так и для моделирования сорбционного процесса.

Ввиду того, что процесс сорбции пролина из фугата проводится в динамических условиях, изучено влияние скорости потока раствора на показатели сорбции.

Как известно, характер формирования фронта сорбции определяется формой изотермы ионного обмена [11]. В случае выпуклой изотермы образуется стационарный фронт, перемещающийся вдоль колонки с постоянной скоростью.

Выходные кривые сорбции пролина при различных скоростях потока (рис.3) показывают, что в исследованном интервале с уменьшением скорости пропускания фугата заостряется фронт поглощения и увеличивается емкость смолы по пролину до проскока.

Технологически приемлемой скоростью потока раствора при сорбции является 0,17 м/ч, т. к. скорость (меньше этой величины) может привести к нарушению стационарности фронта сорбции и к плохой отмывке зерна смолы от остаточных взвесей фугата.

Насыщенная пролином смола промывается деминерализованной водой до значений pH выходящей из смолы жидкости, равной 3,8÷4,0 и СВ равной нулю. Сорбированные аминокислоты из фазы смолы элюируются 40%-раствором аммиака

Исследования показали, что при элюции сн/н%ея количества (~85%) сорбированного пролина накапливается в 0,6% объема смолы жидкости. При сравнении с исходными –угат% (концентрация пролина – 4 г/л СВ – 1 у%) и концентрация пролина в собранном хлюате в 1/10 – 1/20 от исходной. Установлены значения изменения величин СВ в зависимости от концентрации пролина в хлюате при сравнении с тем же значением в исходном –угате и уменьшался примерно в 4 – 5 раз. Это свидетельствует о том, что на стадии ионного обмена удался уменьшить примерно в 10 раз присутствующие примеси

Поскольку в начале процесса хлущия аммиачной раствором расходуется в сн/н% для нейтрализации катионов пролина и других присутствующих амин/кисл/гивяб%льш% объема в х/дущей из смолы жидкость величина рН равномерно возрастает, переходя от 5 до 7. Когда завершается процесс нейтрализации катионов амин/кисл/гя и начинается вместе с амин/кисл/гамия в х/дуться и раствором аммиака рН хлюата резко возрастает (11,8÷12,0), а значение СВ элюата снижается до 1,5÷1,0. Изменение этих двух показателей свидетельствует о завершении процесса элюции аминокислот.

Для освобождения от избытка аммиака собранный аммиачный элюат смеси аминокислот подвергается вакуум-упариванию при 60°C и остаточном давлении 0,1 МПа до содержания СВ упаренного раствора 23-25%.

Из упаренного раствора распылительной сушкой для сельскохозяйственных нужд можно получить технические кристаллы смеси аминокислот.

Получение чистых кристаллов L-пролина из упаренного элюата смеси аминокислот проводятся обесцвечиванием, обессоливанием, а окончательную очистку пролина от остаточных сопутствующих аминокислот можно осуществлять одним из способов, указанных в работах [1-4].

L-ՊՐՈԼԻՆԻ ՖԵՐՄԵՆՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ ՍՈՐԲՅԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԱՄԻՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՆՁԱՏՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Կ. Ի. ԵՂՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱԴՅԱՆ և Գ. Ժ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է L-պրոլինի կուլտուրալ հեղուկից (Կ.Հ.) կախությոնների անջատման պրոցեսը ու որոշվել օպտիմալ տեխնոլոգիական պարամետրերը: Ստատիկ պայմաններում ուսումնասիրվել է արտաքին լուծույթի pH-ի մեծության ազդեցությունը ֆուգատից ըստ պրոլինի KY-2x8 H⁺ ձևի կատիոնիտի տարողության վրա ու ցույց է տրվել, որ ամինաթթվի մաքսիմալ կլանումը նկատվում է հավասարակշռային լուծույթի pH-ի մեծության 1,1÷1,3 տիրույթում: Ստացվել են ֆուգատից պրոլինի կլանման ելքի կորերը կախված խեժի գտնվելու ձևից H⁺ - Na⁺ - NH₄⁺ շարքում ու ցույց տրվել, որ հետազոտվող համակարգում արտաքին լուծույթի pH-ի մեծության 1,1 արժեքի դեպքում կատիոնիտի ձևը քիչ է ազդում խեժի տարողության վրա ըստ պրոլինի: Մինթետիկ լուծույթից ու ֆուգատից KY-2x8 կատիոնիտի վրա հանվել են պրոլինի սորբցիայի իզոթերմ կորերը ու հաշվել պրոլինի և ուղեկցող ամինաթթուների բաշխման գործակիցները: Ուսումնասիրվել է պրոլինի իոնի սորբցիայի ստացիոնար ճակատի լայնքի կախվածությունը խեժով ֆուգատի բացթողման արագությունից ու որոշվել պրոցեսի օպտիմալ պարամետրերը: Ստացված տվյալները հիմք կհանդիսանան պրոլինի Կ.Հ. ամինաթթվային խառնուրդի ստացման տեխնոլոգիայի մշակման համար:

THE INVESTIGATION OF THE SORPTION PROCESS OF ISOLATION OF AMINO ACIDS MIXTURE FROM THE ENZYMATIC SOLUTION OF L-PROLINE

A. E. AGHAJANYAN, K. I. YGIAN, A. S. SAGHIYAN and G. J. OGHANISYAN

The process of separation of biomass and other suspensions from L-proline cultural liquid is investigated and it is found out that the technologically acceptable method is the addition of sulfuric acid to pH 3.0-3.3, the further thermal processing at 55-60⁰ during 40 min and centrifugation by the speed of rotor – 4500 turns/min during 25 min. The influence of the pH-value of the external solution in the stationary conditions on the capacity of KU-2x8 resin in the H⁺-form by proline is investigated and it is shown that the maximum of amino acid absorption is observed at the pH 1.1-1.35.

The proline sorption curves in independence of resin form ($H^+Na^+NH_4^+$) are obtained and it is shown that the form of resin has little influence on the resin capacity by proline at the pH-value of external solution equal to 1.1.

The proline sorption isotherms from synthetic solution and supernatant on the KU2×8 Cation-exchange resin are obtained and the coefficients of Proline and accompanying amino acids' distribution are calculated.

It is shown that the selective sorption is increased by increasing the number of Carbon-atoms in the amino acid molecules. As proline has cyclic structure, it is not subject to this rule.

L-Proline has the smallest selectivity to the cation-exchange resin from the supernatant's amino acids.

The stationary front width of proline-ion sorption in dependence of the rate of supernatant flow is studied and the optimal parameters of the process are defined.

The data obtained can be used as the basis for the working out of the technology for obtaining of aminoacids mixture from the cultural liquid of proline.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Наотакэ С., Тфкеказу А., Набору И.* Пат. №3598838 (1971) США // С.А. 1971, v.74, p.6223.
- [2] *Сагиян А.С., Джемгарян С.М., Акопян Э.М.* А.с. №1464436 (1988) // Б.И. 1989, №9, с.255.
- [3] *Сагиян А.С., Арзуманов Е.Н., Аветисян А.Х., Акопян Э.М., Агаджанян А.Е., Мурадян А.Г.* А.с. N1300941 (1985) // Б.И. 1987, №12, с.266.
- [4] *Мурадян А.Г., Агаджанян А.Е., Акопян Э.М., Карабеков Б.П.* А.с. №1504978 (1989) // Б.И. 1989, №32, с.260.
- [5] *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н.* // ЖФХ, 1998, т.72, №9, с. 1976.
- [6] *Матвеева М.В., Лепехина С.Г., Селеменев В.Ф.* // Теория и практика сорбционных процессов, 1999, №24, с.76.
- [7] *Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Крысанова Т.А.* // Теория и практика сорбционных процессов, 1998, №23, с.103.
- [8] ГОСТ 10896-78 Иониты. Подготовка к испытанию, 1978.
- [9] *Toome V., Manhart K.* //Analytical Letters, 1975, v.8 (7), p.441.
- [10] *Toyohi S., Tanegawa T., Sacki M., Kawakita G.* Пат. N4523999 (1986) США // РЖХ 1986, 5 О 194П.
- [11] *Гельферих Ф.* Иониты Основы ионного обмена. М, ИЛ, 1962, с.490.
- [12] *Paterson S.* //Proc. Phys. Soc., 1947, v.59, p.50.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ВЦР

Как известно, проблема удаления нежелательных примесей различных металлов и их оксидов из силикатных (высококремнеземистых, глиноземсодержащих, алюмосиликатных и др.) природных материалов остается актуальной как с точки зрения получения кондиционного исходного сырья для промышленности, так и для синтеза особо чистых веществ специального назначения. Традиционные химические (кислотное воздействие) и физические (например, магнитная сепарация) методы переработки природных кварцитов и перлитов зачастую оказываются малоэффективными, особенно при удалении малых (до 2 масс.%) примесных элементов и соединений, наличие которых делает непригодными указанные исходные материалы и для получения качественного стекла различного назначения, и для производства огнеупорных веществ (например, динаса). Применение классических химических способов, помимо прочих технологических проблем (аппаратурное оформление, многостадийность, энергоемкость), связано также и с экологической проблемой утилизации кислотных водных растворов, а магнитные методы требуют предварительного превращения примесей в магнитовосприимчивые состояния.

В данном сообщении приведен и показан принципиально отличающийся от существующих подход к комплексному решению указанной проблемы на примере высокоэффективной модификации и удаления нежелательных примесей железа (в частности, его окисленных форм Fe_2O_3 , FeO), а также алюминия (Al_2O_3) из кварцитов Ехегнадзорского и перлитов Арагацкого месторождений, химический состав которых отражен в таблице. Он основан на применении нового метода осуществления гетерофазных процессов химического превращения различного класса твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием

радикально-цепных газофазных реакций (ВЦР-метод) (1,2). Апробация ВЦР-процесса на сырьевых материалах, имеющих в своей структурной основе диоксид кремния SiO_2 , некоторые особенности такого ВЦР-превращения были изучены в [3-7]. Методика эксперимента, примененная в настоящей работе, описана и соответствует приведенной в [3-7].

Таблица

Исходный химический состав использованных кварцитов и перлитов

Материал, Район (место- рождение)	Содержание соединения, масс. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	SO_3	ППП/вл
Кварцит, Ехегнадзор- ский (Эртичское)	95,68÷ ÷98,10	0,61÷ ÷1,70	0,20÷ ÷1,20	—	—	0,22÷ ÷0,32	—	—	—	0,30÷ ÷1,00
Перлит (Арагацкое)	73,50	13,91	0,90	0,50	0,05	0,84	0,28	7,62	0,13	3,64

Исследования осуществлялись на проточных кинетических установках, в обогреваемом и терморегулируемом цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри твердофазным образцом (размерами частиц от 1,6 до 0,005 мм), в который непрерывно поступала (при атмосферном давлении) реагирующая по цепному механизму высокоактивная газовая смесь углеводородов RH (пропан-бутановой фракции) с хлором Cl_2 . При определенных (экспериментально подбираемых) параметрах ВЦР-реакций (объемных соотношениях газовых реагентов в интервале $\text{RH}:\text{Cl}_2 = 1:(10\div 20)$, варьировании значений времени контакта газофазной реакции $\tau_k = 5\div 40$ с и температурном диапазоне $T = 500\div 850$ °C) в реакторе устанавливался фиксированный режим постоянно протекающей цепной реакции с определенной квазистационарной концентрацией непрерывно генерируемых свободных радикалов и атомов. Опыты проводились также на специально изготовленных укрупненных лабораторных установках в металлическом исполнении, с загрузкой образца от 3 до 5 кг. Для анализа твердой фазы до и после превращения применялись различные физико-химические методы: рентгенофазовый, спектрографический, фотоколориметрический, мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии, а также электронной микроскопии.

В описанных условиях протекания сопряженного ВЦР-процесса примеси железа и его оксиды превращаются в безводные хлориды (FeCl_3 , FeCl_2 – в зависимости от параметров реакции) и при температурах процесса сублимируют в газовую фазу, а затем выносятся потоком в специальные приемники-отстойники, конденсируясь и оседая в виде ценного продукта. В ходе гомогенно-гетерогенных ВЦР-реакций, с образованием и удалением

молекул продуктов превращения, структурные поры насыпного образца кварцита и перлита освобождаются от примесей железа и синтезированных продуктов, что (в результате превращения с участием атомов и радикалов) фактически разрушает всю кристаллическую структуру твердофазной частицы и облегчает дальнейший ход ВЦР-процесса. На рис. 1 и 2 для наглядности приводятся полученные с помощью электронной микроскопии снимки образцов частиц кварцита (определенной величины) до и после ВЦР-обработки. Из снимков видно, что частица кварцита в результате ВЦР-реакции сильно разрушается, а его поверхность становится более однородной.

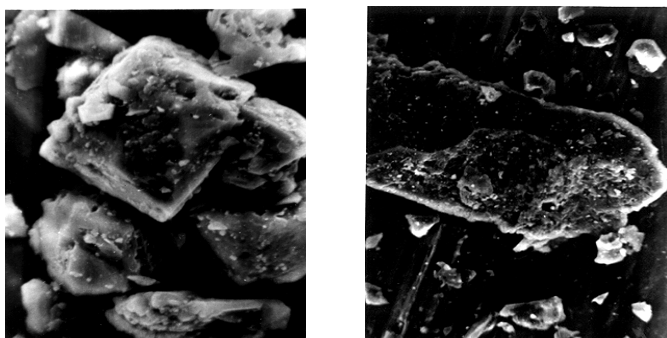


Рис. 1. Частицы исходного кварцита (увеличение в 1500 раз).

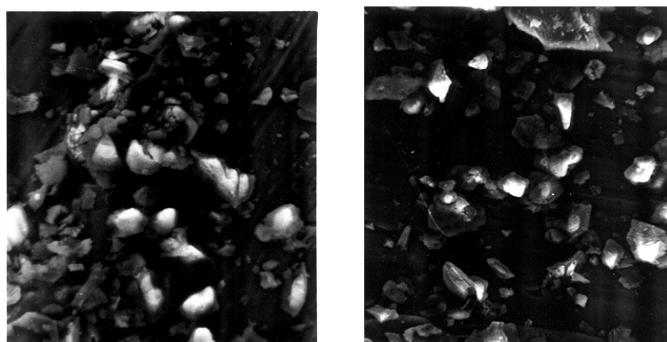


Рис. 2. Частицы ВЦР-переработанного кварцита (увеличение в 1500 раз).

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что ежегнадзорский кварцит и арагацкий перлит методом ВЦР в одну стадию и селективно-направленно подвергаются интенсивному превращению и модификации. Они активируются и обогащаются с глубоким и достаточным извлечением ненужных примесей, существенным изменением кристаллической структуры и поверхности микрочастиц, а также с улучшением ряда других важных физико-химических показателей. В частности, содержание общего железа (в пересчете на Fe_2O_3) в обработанном

ВЦР-способом кварците удається снизить от 0,2 до 0,025 *масс. %*. В ВЦР-модифицированных кварцитах в основном обнаруживаются следующие соединения: SiO_2 в нескольких полиморфных модификациях (α -кварц, β -кварц, γ -кристобалит и тридимит в моноклинной сингонии), а в следах – Fe_2O_3 в γ -модификации (оксимагнетит); $\text{FeO}(\text{OH})$ в β -модификации; $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргин); $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит); CaCO_3 (кальций); $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ (вольфрейт); метасиликат магния $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (клиноэнстатит); $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (антигорит). Из переработанных в ВЦР-режиме кварцита и перлита получены опытные образцы высококачественного стекла и хрусталя, изготовление которых осуществлялось под руководством академика К. А. Костяняна, за что автор выражает свою благодарность.

Обобщение разноплановых результатов однозначно показывает, что применение ВЦР-метода с целью обработки кварцитов и перлитов позволяет разработать научные основы новых технологических процессов получения высококондиционного сырья для различных видов и типов стекла, а также огнестойких материалов.

ՇՌԱ-ՄԵԹՈԴՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԲԱՐՁՐԱՍԻԼԻԿԱՀՈՂԱՅԻՆ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻ ՀԵՏԵՐԱՖԱԶ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ Հայաստանի բնական կվարցիտները և պեղիտները ենթարկվում են բարձրարդյունավետ վերամշակմանը՝ ածխաջրածինների քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցության պայմաններում (ՇՌԱ-մեթոդ)։ Հետազոտությունները իրականացվել են ՇՌԱ-պրոցեսը բնութագրող չափորոշիչների լայն տիրույթում. գազային ռեագենտների ծավալային հարաբերության $RH:Cl_2=1:(10\div 20)$ սահմաններում, հետերաֆազ փոխարկման իրականացման ջերմաստիճանի $T=500\div 850^\circ\text{C}$ պայմաններում և շղթայական գազաֆազ ռեակցիայի կոնտակտի տևողության $\tau_k=5\div 40$ վրկ արժեքների դեպքում։

CRE METHOD FOR HETERO-PHASE CHEMICAL CONVERSION OF NATURAL HIGH-SILICA AND SILICA-ALUMINA RAW MATERIAL

K. A. MANTASHYAN

It is shown for Armenia natural quartzite and perlite to undergo efficient processing under the effect of chlorination gas phase chain reactions (CRE method). Studies were carried out in a wide range of parameters characterizing the process: the ratio of gaseous reagents in volume, in the limits of $RH:Cl_2 = 1:(10\div 20)$; the temperature of the hetero-phase conversion $T=500\div 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; and the contact time of gas phase chain reaction $\tau_c = 5\div 40\text{ sec}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А. А.* // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №5, с. 671.
- [2] *Манташян А. А.* // Химическая Физика, 2000, т. 19, №11, с. 83.
- [3] Пат. 1275000 (1994). РФ // Б. И., 1986, №45.
- [4] Пат. 1758003 (1993). РФ // Б. И., 1992, №32.
- [5] *Մանթաշյան Ա. Հ., Մանթաշյան Շ.Ա., Արսենյան Ս.Դ., Մանուկյան Գ. Հ., Սարգսյան Ս.Գ., Մեծընկյան Շ.Յ.*: Գյուտի արտ. 326 A2 (1997), ՀՀ // Արդ. սեփականություն, 1997, № 1(3), էջ 25:
- [6] *Манташян К.А., Арсентьев С.Д., Манукян Г.А., Манташян А. А.* // Химическая наука Армении на пороге XXI века, Конференция, Сборник тезисов, Ереван, 2000, с. 177.
- [7] *Манташян К., Костанян К., Арцруни В., Оганян Р., Манукян Г., Шахбазян А., Арушанян С.* // О некоторых вопросах комплексного исследования нового процесса химической переработки высококремнеземистого природного сырья. Годичная научная конференция ГИУА. Сборник материалов, Ереван, 2000, т. 1, с. 71.

Научно-учебная база химического профиля
ГИУА в ИХФ НАН РА, Ереван

К. А. Манташян

Поступило 31 VII 2001

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3-4, 2001 Химический журнал Армении

УДК. 541.127

ПАРАМЕТРЫ АЛЬФРЕЯ–ПРАЙСА КАК КРИТЕРИИ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ СО
ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Впервые Альфрейдом и Прайсом [1] предложено эмпирическое уравнение для выражения реакционной способности (сравнительных активностей) виниловых мономеров при их радикальной сополимеризации (r_1 и r_2):

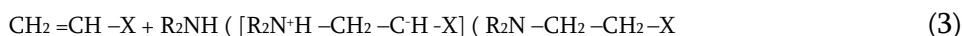
$$k_{1,2} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2), \quad (1)$$

где $k_{1,2}$ – это константа элементарной реакции соединения радикала M_1 с мономером M_2 . Откуда получается, что:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{1,1}/k_{1,2} = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \\ r_2 &= k_{2,2}/k_{2,1} = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \end{aligned} \quad (2)$$

Принято Q и e называть параметрами Альфрея и Прайса. Они вычисляются из опытных данных с учетом (2) и условно принимая для стирола $Q = 1$ и $e = -0.8$.

Параметр Q включает в себе резонансные и стерические эффекты, параметр e связан с полярностью мономера [1]. Теоретическое рассмотрение значений Q и e показывает, что чем больше Q и меньше e , тем активнее мономер по отношению к радикалам. Эти параметры не использованы для выражения реакционной способности тех же виниловых мономеров в их реакциях с нуклеофилами, протекающих по нерадикальному механизму. Ввиду того, что реакция виниловый мономер-вторичный амин протекает по нерадикальному механизму [3], можно было полагать, что чем меньше Q и больше e (т.е. чем больше отношение e/Q , тем активнее мономер по отношению ко вторичным аминам:



Как вытекает из механизма взаимодействия мономер-вторичный амин, активность мономера зависит от суммарного заряда β -углерода ($q_{\beta c}$) в молекуле мономера (чем больше $q_{\beta c}$, тем активнее мономер). С

использованием пакета расчетных программ HyperChem по квантово-химическому полуэмпирическому методу PM-3 нами проведены квантово-химические расчеты молекул акрилонитрила (АН), акриламида (АА), метакриламида (МАО), метакрилата (МА), винилацетата (ВА), Q и e которых известны [2]. Используя также значения $q_{\text{вс}}$, Q и e стирола и N-винилпроизводных дифениламина, фенотиазина, пиррола, индола и карбазола, приведенных в работе [4], мы получили хорошую корреляцию между $q_{\text{вс}}$ и соотношением e/Q

$$q_{\text{вс}} = (0,0130 \pm 0,0093) + (0,0369 \pm 0,0033) e/Q, r = 0,96821, N = 10 \quad (4)$$

При сопоставлении реакционной способности мономеров в реакциях со вторичными аминами нами найдено, что, когда $e/Q > 0$ (например АН, МА, МАО, АА и т.д.), реакция протекает без катализатора; если $e/Q < 0$ (например Ст $e/Q = -0,8$), реакция протекает только в присутствии катализаторов; когда $e/Q \ll 0$ (например винилацетат, $e/Q = -7,86$), механизм реакции со вторичными аминами коренным образом отличается от механизма (3). В случае винилацетата, в котором $X = \text{OCOCH}_3$, реакционным центром является не β -С, а карбонильная группа [5].

Таким образом, параметры Альфрея и Прайса Q и e , которые отражают сравнительную величину электронной плотности атомов в молекуле мономеров вообще и в частности у β -углеродного атома, могут быть критериями, связанными с механизмом реакции и реакционной способности мономеров также в их нерадикальных реакциях.

ԱԼՖՐԵՅ-ՊՐԱՅՍԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՉԱՓԱՆԻՇ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ α,β -ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ

Գ. Ս. ՄԻՍՈՆՅԱՆ և Ն. Ս. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ալֆրեյ-Պրայսի Q և e պարամետրերը առաջարկված են եղել արտահայտելու մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը ռադիկալային մեխանիզմով ընթացող համապոլիմերացման ռեակցիաներում: Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրվել, որ Q և e , լինելով կառուցվածքային պարամետրեր, կարող են օգտագործվել նաև որպես չափանիշ երկրորդային ամինների (ԵԱ) հետ ոչ ռադիկալային ռեակցիաներում α,β -չհագեցած միացությունների (ՉՄ) ռեակցիոնունակությունը արտահայտելու համար: Այս դեպքում գոյություն ունի կոորելացիա $\log k$ և e/Q հարաբերության միջև, որտեղ k -ն ՉՄ-ԵԱ ոչ ռադիկալային ռեակցիայի արագության հաստատունն է:

**THE PARAMETERS ALFREY – PRICE AS CRITERION EXPRESSING
THE REACTIVITY OF α,β - UNSATURATED COMPOUNDS IN THEIR
REACTIONS WITH SECONDARY AMINES**

G. S. SIMONYAN and N. M. BEYLERYAN

Alfrey - Price Q and e parameters had been proposed to express by means of empirical established values the relative activities of monomers in their copolymerisation by radical mechanisms.

In the present letter it has been shown that Q and e can be used also to express the reactivity of the same α,β -unsaturated compounds (UC) in their nonradical reactions with secondary amines (SA) assuming that Q and e can be considered as structural parameters. In this case there is a correlation between $\log k$ and e/Q ratio, where k is the reaction rate constant of the nonradical reaction UC + SA.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Alfrey T., Price C.* // J.Poly Sci., 1947, v.2, p.101.
- [2] *Оудин Дж.* Основы химии полимеров. М., Мир, 1974.
- [3] *Симонян Г.С., Бейлерян Н.М.* // Кинетика и катализ, 1987, т.38, №11, с.32.
- [4] *Гайнцева Л.Л., Курова Г.Н.* // Тезисы докл. Всесоюзной конференции "Радикальная полимеризация", Горький, 1989, с.25
- [5] *Симонян Г.С., Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Асатурян Р.А., Мелконян Р.Г.* // Кинетика и катализ, 1999, т.40, №4, с.578.

Ереванский государственный университет

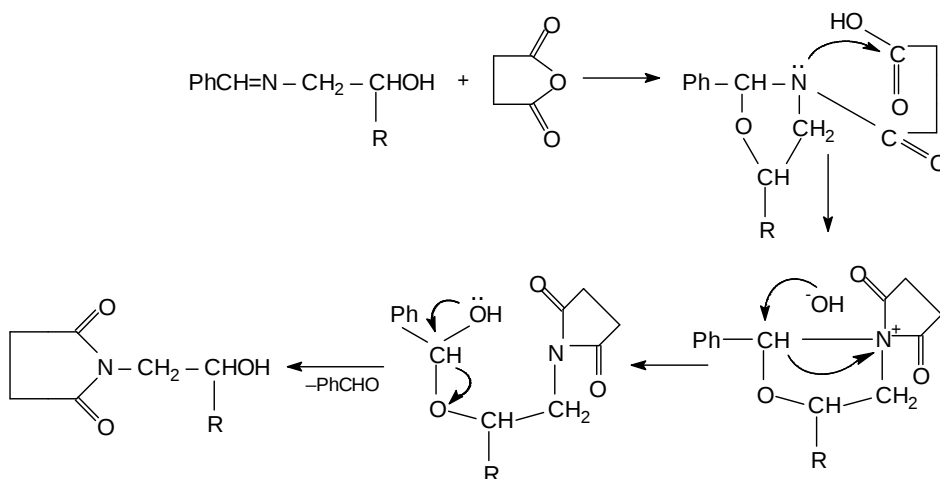
**Симонян Г.С.
Бейлерян Н.М.**

Поступило 3 V 2001

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА N-/2-ГИДРОКСИ/АЛКИЛСУКЦИНИМИДОВ

N-/2-Гидроксиэтил/сукцинимид, являющийся исходным веществом для синтеза ряда соединений, имеющих практическую и синтетическую ценность [1,2], получается при нагревании при 160-210°C янтарного ангидрида с этаноламином [3], 2-оксазолидиноном [4] или 2-оксазолинами [5].

Нами найдено, что при взаимодействии β-гидроксиалкилбензаль-диминонов с янтарным ангидридом при 50°C в хлороформе в присутствии триэтиламина с высокими выходами образуются соответствующие сукцинимиды по следующей схеме:



Надо отметить, что аналогичная реакция с участием иминоспиртов в литературе не известна.

N-/2-Гидрокси/этилсукцинимид. Выход 94%, т.кип. 170°C/4 мм, т.пл. 57° [3].

N-/2-Гидрокси/пропилсукцинимид. Выход 75%, т.кип. 165°C/4 мм, n_D^{20} 1,5082. ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 1,0 д (3H, CH_3); 2,57 с (4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3,18-3,4 м (2H, CH_2N); 3,8 м (1H, OH).

N-(2-ՀԻԴՐՕՔՍԻ) ԱԼԿԻԼՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Գ. Մ. ԱԲՈՎՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ N-հիդրօքսիբենզալդիմինների փոխազդեցությունը սաթաթթվի անհիդրիդի հետ 50°C քլորոֆորմում տրիէթիլամինի ներկայությամբ բերում է բարձր ելքերով (2-հիդրօքսի) ալկիլսուկցինիմիդների առաջացմանը:

**THE NEW WAY OF THE SYNTHESIS
OF N-(2-HYDROXY) ALKYL SUCCINIMIDES**

**S. G. KONKOVA, A. E. BADASYAN, A. Kh. KHACHATRYAN,
G. M. ABOVYAN and M. S. SARGSYAN**

We have found that by interaction of N-(2-hydroxy) alkylbenzaldehydes with succinic anhydride at 50°C in chloroform in the presence of triethylamine the corresponding succinimides are formed in high yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фомин В.А., Лихтеров В.Р., Этлис В.С. // ЖОрХ, 1970, т.6, №11, с.2236.
- [2] Пат. 137338 (1971), Япония // РЖХим., 1972, 14 Н, 149 II.
- [3] Николаев А.Ф., Ушаков С.Н. // Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1235.
- [4] Pitkanen M., Pitkanen J., Eriksson H.E., Autio P. // Tetrahedron, 1988, v.44, №1, p.261.
- [5] Пат. 2,547,494 (1951) США // С.А., 1952, v.46, p.1050.

Институт органической химии
НАН Республики Армения

**С. Г. Конькова
А. Э. Бадасян
А. Х. Хачатрян
Г. М. Абовян
М. С. Саргсян**

Поступило 31 VII 2001

ЮБИЛЕИ

МАТНИШЯН АКОП АГАРОНОВИЧ



Доктору химических наук, профессору Матнишяну Акопу Агароновичу исполнилось 60 лет.

Матнишян А.А. окончил Московский институт тонкой химической технологии по специальности “Переработка полимеров и резины”. Диплом, дальнейшая стажировка и аспирантура проходили в Московском институте химической физики АН СССР в лаборатории профессора А.А.Берлина – одного из основоположников создания полимеров,

обладающих полупроводниковыми свойствами.

Научной деятельностью А.А.Матнишян занимается с 1963 г. В 1972 г. он создает в ГИПКи (г.Кировакан) отдел высокотермостойких полимеров и связующих, затем в 1978 г. в Институте химических реактивов и особо чистых веществ – отдел катализа и химии ацетиленовых соединений. В 1992 г. был приглашен в НПП “Энергия” заместителем директора по науке и руководителем направления по созданию органических полимерных полупроводников. В настоящее время работает в Ереванском институте оптико-физических измерений, где продолжает заниматься своим любимым делом.

Основное научное направление Матнишяна А.А. – синтез, исследование структуры и свойств полимеров с системой сопряженных кратных связей, механизмов процессов, приводящих к образованию регулярных полимеров и материалов для создания органических металлов и полупроводников. Одновременно в Институте реактивов и особо чистых веществ он занимался технологией получения соединений ацетиленового ряда, связанных с созданием компонентов топлива и их стабилизацией, для межконтинентальных типов носителей оружия, созданием специальных компонентов и покрытий, поглощающих СВЧ излучение для систем маскировки наземных и воздушных целей, далее получением полимерных нитросоединений для ракетных топлив.

За время научной деятельности А.А.Матнишян получил более 200 новых полимеров и соединений, часть из которых нашла применение в оборонных областях производства. С 1987 г. он занимается также разработкой новых, экологически чистых и экономически доступных технологий получения функциональных полимеров на базе ацетилена.

А.А.Матнишян – известный специалист в области физики и химии полимеров, композитов, органических полупроводниковых материалов, член различных экспертных советов и редколлегий.

Научные достижения Матнишяна вошли в книги “Organic Reactions”, “Электроника органических материалов” и др.

А.А.Матнишян был избран членом Совета по высокомолекулярным соединениям АН СССР и членом Совета по полупроводниковым полимерам АН СССР.

За время научной деятельности А.А.Матнишяном опубликовано более 300 научных работ и более 60 изобретений. Под его непосредственным руководством защищено 7 кандидатских и 3 докторские диссертации.

Химическая общественность, редакция “Химического журнала Армении” поздравляют юбиляра, желают ему долгих лет плодотворной жизни.

ВИЛЕН ВАГАРШЕВИЧ АЗАТЯН



Исполнилось 70 лет члену-корреспонденту РАН, заведующему лабораторией Института макрокинетики и материаловедения (Черноголовка) В.В.Азатяну.

Научная деятельность В.В.Азатяна неразрывно связана с кинетикой цепных реакций, процессов горения и самовоспламенения.

Как ученый В.В.Азатян формировался сначала на кафедре химической кинетики МГУ, затем в Институте химической физики имени Н.Н.Семенова РАН под руководством таких известных ученых, как В.В.Воеводский и

А.Б.Налбандян. Долгие годы он работал в лаборатории окисления углеводородов Института химической физики, затем успешно продолжал свою научную деятельность в созданной совместно с лауреатом Нобелевской премии Н.Н.Семеновым новой лаборатории. Значительным вкладом В.В.Азатяна в области химической кинетики являются его труды, посвященные таким важным вопросам теории и практики разветвленных цепных реакций, как гетерогенное разветвление цепей, закономерности изотермических периодических воспламенений, нелинейные факторы в цепных реакциях, проблемы ингибирования цепных разветвленных реакций.

В.В.Азатян всегда был связан с Арменией, публиковал статьи в “Химическом журнале Армении”, читал курс лекций в ЕГУ, готовил научные кадры для Армении, руководя аспирантами и стажерами из выпускников Ереванских вузов, сотрудничал с ИХФ НАН РА.

Редакция “Химического журнала Армении” поздравляет Вилена Вагаршевича Азатяна с юбилеем и желает талантливому ученому крепкого здоровья и новых творческих успехов.

КАРАПЕТ ЦЕРУНОВИЧ ТАГМАЗЯН



В июне 2001 г. исполнилось 70 лет со дня рождения видного ученого, заведующего кафедрой технологии основного органического синтеза, декана химико-технологического факультета Государственного инженерного университета Армении, доктора химических наук, профессора К.Ц.Тагмазяна.

К.Ц.Тагмазян является одним из лучших учеников яркого исследователя в области аминов и аммониевых соединений академика НАН РА А.Т.Бабаян. Совместно с учителем им была открыта новая интересная реакция внутримолекулярной циклизации в ряду четвертичных аммониевых солей, которую смело можно поставить в ряд с такими известными аммонийными перегруппировками, как перегруппировки Стивенса и Соммеле.

С 1975 г. К.Ц.Тагмазян занимается проблемой развития теоретических основ защитного действия ингибиторов кислотной коррозии и их целенаправленного синтеза. Под его руководством были синтезированы эффективные ингибиторы, предназначенные для защиты подземного оборудования скважин. Начиная с девяностых годов исследования К.Ц.Тагмазяна полностью посвящены разрешению природоохранных задач. Его усилиями в ГИУА была основана новая специальность природоохранной инженерии. Карапет Церунович Тагмазян и сейчас полон энергии и энтузиазма.

Редакция “Химического журнала Армении” сердечно поздравляет юбиляра и желает ему доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

ДАВТЯН ОГАНЕС КАРАПЕТОВИЧ



Видному ученому, доктору технических наук, профессору Оганесу Карпетовичу Давтяну в апреле 2001 г. исполнилось бы 90 лет. Его отличали широта научных интересов и многогранная научно-педагогическая деятельность.

Родился Оганес Карпетович в Армении, в селе Ахурян, а начальное образование получил в г.Ленинакане. Затем, поступив в Ереванский государственный университет (ЕрГУ) и продолжив учебу в Московском государственном университете (МГУ), Давтян

заканчивает его в 1936 г. с отличием по специальности “Физическая химия”. В 1938 г. Оганес Карпетович защищает кандидатскую диссертацию, а в 1944 г. – докторскую. С 1939 г. по 1946 г. руководит лабораторией в знаменитом Московском энергетическом институте и вместе с Г.М.Кржижановским работает над созданием первых топливных элементов. Исследования в этом направлении принесли ему широкую известность и результаты их отражены в его монографии “Проблема непосредственного превращения химической энергии в электрическую”, изданной в 1947 г. Это первая в мире монография, в которой были представлены теория и технология топливных элементов. Она принесла О.К.Давтяну международную известность.

В 1946 г. по приглашению Президиума АН Арм.ССР О.К.Давтян организует лабораторию по разработке методов разделения и обогащения радиоактивных изотопов и газовых смесей. Одновременно он читает курс лекций по квантовой химии в ЕрГУ, а затем в Одесском университете, которые легли в основу созданного им первого в СССР учебника “Квантовая химия” (1962 г.).

В 1953 г. ему присваивается звание профессора физики, и он приглашается в Одесский университет заведовать кафедрой физической химии. Здесь Давтян создает научную школу в области электрохимии, основав проблемную лабораторию по разработке топливных элементов. Публикует многочисленные труды в самых различных областях химии, физики и математики.

С 1968 г. профессор О.К.Давтян вновь в Ереване и создает отдел электрохимической энергетики во ВНИИКЭ. Занимается созданием новых конструкций и технологий биполярных аккумуляторов, продолжает работать над топливными элементами. Пишет ряд монографий по

отдельным направлениям физической химии и теоретической физики. В 1984 г. он публикует монографию “Кинетика и катализ химических и электродных процессов”, в которой обобщены результаты его многолетних работ. После его смерти в 1995 г. выходит в свет его другая монография “Теория фундаментального поля”, в которой обобщены его взгляды и подходы к теории относительности, выведены математические уравнения общего плана.

Оганеса Карапетовича Давтяна отличали высокая требовательность к себе и окружающим. Однако он всегда оставался добрым и отзывчивым человеком, пользовался заслуженным авторитетом и уважением. В памяти современников он остался как незаурядный ученый с широким спектром научных интересов.

ՆԵՔՐՈԼՈԳ

ՅՈՒՆԱԿ ԵՓՐԵՍԻ ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ



ՀՀ ԳԱԱ Ա.Լ.Մնջոյանի անվան Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտը (ՆՕՔԻ) ծանր և անդառնալի կորուստ կրեց: Կյանքի 68-րդ տարում հանկարծամահ եղավ ՆՕՔԻ-ի լաբորատորիայի վարիչ, քիմիական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր, Ռուսաստանի բնական գիտությունների ակադեմիայի հայկական մասնաճյուղի քիմիական բաժանմունքի ակադեմիկոս-քարտուղար Յուլակ Եփրեմի Աղաջանյանը:

Յ. Ե. Աղաջանյանը ծնվել է 1933 թ. Բաթումի քաղաքում: 1955 թ. ավարտել է ԵՊՀ-ի քիմիական ֆակուլտետը: 1958-61 թթ. սովորել է ՍՍՀՄ ԳԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտի ասպիրանտուրայում, որտեղ և պաշտպանել է իր թեկնածուական թեզը: Մինչև 1967 թ. աշխատել է Մոսկվայի Բնական միացությունների, ապա Սպիտակուցների սինթեզի գիտահետազոտական ինստիտուտներում:

1967 թ. մինչ կյանքի վերջին օրը աշխատել է ՆՕՔԻ-ում՝ գլխավորելով նրա հիմնական լաբորատորիաներից մեկը: 114 գիտական աշխատությունների և 28 հայտնագործությունների հեղինակ էր, նրա գիտահետազոտական աշխատանքի հիմնական ոլորտը ընդգրկում էր ամինաթթուների, պեպտիդների, պոլիպեպտիդների, ադամանտանների և այլ հետերոպոլիէդրիկ միացությունների սինթեզն ու կենսաբանական հետազոտությունները, որի արդյունքում ստացվել են մի շարք նոր հակառուռոցքային, հակաբորբոքիչ, հակաշաքարախտային միացություններ:

Յուլակ Աղաջանյանի կորուստով ՆՕՔԻ-ն կորցրեց անբիժ կենսագրություն ունեցող, ծայրահեղ ազնիվ գործընկերոջ և տաղանդավոր գիտնականի:

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение

результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, ¹11.

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հոբելյաններ

Արաքսի Թովմասի Բաբայան.....	3
Գուրգեն Տիգրանի Թադևոսյան.....	4

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Դոլուխանյան Ս.Կ., Շեխտման Վ.Շ. Հարությունյան Խ.Ս., Աղաջանյան Ն.Ն., Ալեքսանյան Ա.Գ., Հակոբյան Հ.Գ., Աբրահամյան Կ.Ա., Հայրապետյան Վ.Ս., Տեր-Գալստյան Օ.Պ., Մնացականյան Ն.Լ. Ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները մետաղ-ջրածին համակարգում	5
Սարուխանյան Է.Ռ., Ղազոյան Հ.Հ., Մարգարյան Շ.Ա. Ակրիլոնիտրիլի պոլիմերումը դիմերիլսուլֆոքսիդի և դիէթիլսուլֆոքսիդի լուծույթներում ալյումինի և ցինկի նիտրատների առկայությամբ	20
Խաչատրյան Ա.Գ., Բայաթյան Բ.Է., Սահակյան Ռ.Գ., Բեյլերյան Ն.Ս., Խաչատրյան Լ.Ա. Մոլեկուլային թթվածնով տրիբրոմէթիլենի օքսիդացման որոշ կինետիկական օրինաչափություններ.....	24
Կաբալյան Լ.Յու., Զուռնաչյան Ս.Ե., Չալթիկյան Ռ.Հ., Գալբակյան Դ.Ս., Բեյլերյան Ն.Ս. Տարբեր եղանակներով մոդիֆիկացման ազդեցության ուսումնասիրությունը սիլիցիումի օքսիդի ադսորբցիոն հատկությունների վրա.....	32

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա. Սինթետիկ մագնիումի սիլիկատի դիհիդրատից Նատենիտիտի բաղադրություն ունեցող դիսպերսվող ֆտորփայլարի ստացման պրոցեսի առանձնահատկությունները.....	40
Համամյան Մ.Գ., Խաչատրյան Ա.Ա., Գրիգորյան Գ.Հ. Արտաշատի, Արարատի, Եղեգնաձորի շրջանների կավերի հանքային բաղադրության ուսումնասիրությունը.....	48
Գյոլկյան Ն.Օ., Եղիազարյան Ա.Ա., Միքայելյան Ջ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Օսմիումի(IV) միկրոքանակների որոշումը թիագինային շարքի ներկանյութ՝ տրիմերիլթիոնիտով էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակով.....	56

Օրգանական քիմիա

Խաչատրյան Ռ.Հ., Խաչիկյան Ռ.Ջ., Զալինյան Ս.Ա., Գևորգյան Գ.Ա., Քարամյան Ն.Վ., Ինճիկյան Մ.Հ. Տրիֆենիլֆենիլէթինիլֆոսֆոնիում բրոմիդի փոխազդեցությունը հիդրոքսիլամինի հետ: Տրիֆենիլֆենիլէթինիլֆոսֆոնիումային աղերի օքսիմների հետերոցիկլացումը.....	61
Սարգսյան Գ.Տ., Գրիգորյան Ջ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. պ-Քլորֆենացիլ խմբի հետ մեկտեղ ալիլ- կամ արիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսոնի վերախմբավորումը.....	67
Հովակիմյան Ս.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Բաբայան Ժ.Ռ., Հովսեփյան Վ.Ս., Քոչարյան Ս.Տ. Մակերևութային ակտիվ ալկօքսիկարբոնիլմեթիլ-դիմեթիլ(1-բենզոիլլուտեն-3-իլ) ամոնիումի քլորական աղերի	

սինթեզը և նրանց հակամանրէային ակտիվության ուսումնասիրումը.....	73
Թորոսյան Գ.Հ., Հովհաննիսյան Դ.Ն., Մուսլուօղլու Է., Ահսեն Վ. Մակրոցիկլերով ֆտալոցիանին պարունակող պոլիմերները որպես միջֆազային կատալիզատորներ	79
Դովլաթյան Վ.Վ., Ավետիսյան Ֆ.Վ., Պապոյան Տ.Զ., Գևորգյան Ռ.Ա., Քինոյան Ֆ.Ս. Ֆենօքսիլիդիդրազինների սինթեզը և որոշ փոխարկումները	85
Վարդանյան Ռ.Ս., Ղազարյան Ժ.Վ., Շեյրանյան Մ.Ա., Մամբրեյան Շ.Պ., Խաչատրյան Ա.Հ. Նոր հեքսահիդրոպիրիդազինների ածանցյալների սինթեզը 4-կետոհեքսահիդրոպիրիդազինների հիման վրա	91
Բալայան Ռ.Ս., Ալեքսանյան Ռ.Ա., Մարգարյան Է.Ա. 1-(3-Նիտրոֆենիլ)-N- (1-մեթիլ-3-ֆենիլպրոպիլ)ամինաէթանոլի N-ածանցյալների սինթեզը և նրանց ազդեցությունը կորոնար անոթների վրա	96
Կոնկովա Ս.Գ., Բադասյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Քինոյան Ֆ.Ս., Սարգսյան Մ.Ս. Սալիցիլալդիմինների սինթեզը և ագիլացումը ...	101
Սարգսյան Ս.Ն., Հովհաննիսյան Գ.Պ., Թահմազյան Ն.Կ., Թահմազյան Կ.Ծ. Նոր բազմաֆունկցիոնալ չորրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզը և ուսումնասիրությունը, որպես թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորներ	107

Քիմիական տեխնոլոգիա

Աղաջանյան Ա.Ե., Եղյան Կ.Ի., Սադյան Ա.Ս., Հովհաննիսյան Գ.Ժ. L- Պրոլինի ֆերմենտացիոն լուծույթից սորբցիոն եղանակով ամինաթթվային խառնուրդի անջատման պրոսեցի ուսումնասիրությունը.....	112
---	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Մանթաշյան Կ.Ա. ՇՌԱ-մեթոդով բնական բարձրասիլիկահողային և ալյումասիլիկատային հումքի հետերաֆազ քիմիական փոխարկման եղանակ	125
Սիմոնյան Գ.Ս., Բեյլերյան Ն.Ս. Ալֆրեյ-Պրայսի պարամետրերը որպես չափանիշ երկրորդային ամինների հետ ռեակցիաներում α,β - չհագեցած միացությունների ռեակցիոնունակության.....	130
Կոնկովա Ս.Գ., Բադասյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Աբովյան Գ.Ս., Սարգսյան Մ.Ս. N-(2-Հիդրօքսի) ալկիլսուկցինիմիդների սինթեզի նոր եղանակ.....	133

Հոբելյաններ

Հակոբ Աղաբոնի Մատնիշյան.....	135
Վիլեն Վաղարշի Ազատյան	137
Կարապետ Օերունու Թահմազյան.....	138
Հովհաննես Կարապետի Դավթյան.....	139

Մահախոսական

Յոլակ Եփրեմի Աղաջանյան.....	141
Կանոններ հեղինակների համար	143

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилеи

<i>Аракси Товмасовна Бабалян.....</i>	<i>3</i>
<i>Гурген Тигранович Татевосян</i>	<i>4</i>

Общая и физическая химия

<i>Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Агаджанян Н.Н., Алексанян А.Г. Акопян А.Г., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. Радиационно-термические процессы в системе металл-водород.....</i>	<i>5</i>
<i>Саруханян Э.Р., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А. Полимеризация акрилонитрила в растворах диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида в присутствии нитратов алюминия и цинка.....</i>	<i>20</i>
<i>Хачатрян А.Г., Баятян Б.Э., Саакян Р.Г., Бейлерян Н.М., Хачатрян Л.А. Некоторые кинетические закономерности окисления трибромэтилена молекулярным кислородом</i>	<i>24</i>
<i>Кабалян Л.Ю., Журначян М.Е., Чалтыкян Р.О., Гайбалян Д.С., Бейлерян Н.М. Исследование влияния способа модификации на адсорбционные свойства оксида кремния.....</i>	<i>32</i>

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Хачатрян Л.А. Особенности синтеза диспергирующей фторслюды – Na – тениолита из синтетического дигидрата силиката магния.....</i>	<i>40</i>
<i>Амамчян М.Г., Хачатрян А.А., Григорян Г.О. Исследование минералогического состава глин Арташатского, Араратского и Ехегнадзорского месторождений.....</i>	<i>48</i>
<i>Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) тиазиновым красителем триметилтионином</i>	<i>56</i>

Органическая химия

<i>Хачатрян Р.А., Хачикян Р.Дж., Залинян С.А., Геворгян Г.А., Карамян Н.В., Инджикян М.Г. Взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином. Гетероциклизация оксимов трифенилфенилоксометилфосфониевых солей</i>	<i>61</i>
<i>Саргсян Г.Т., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с п-хлорфенацильной аллильную или арилметильную группу</i>	<i>67</i>
<i>Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Бабалян Ж.Р., Овсепян В.С., Кочарян С.Т. Синтез поверхностно-активных хлористых солей алкокси-карбонилметилдиметил (1-бензоилбутен-3-ил) аммония и изучение их антимикробной активности.....</i>	<i>73</i>

<i>Торосян Г.О., Оганесян Д.Н., Муслуоглу Е., Ахсен В.</i> Полимеры, содержащие фталоцианины с макроциклами, в качестве катализаторов межфазного переноса	79
<i>Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Геворкян Р.А., Киноян Ф.С.</i> Синтез и некоторые превращения феноксипропилгидразинов	85
<i>Вартанян Р.С., Казарян Ж.В., Шейранян М.А., Мамбреян Ш.П., Хачатрян А.Г.</i> Синтез новых производных гексагидропиридазинов на основе 4-кетогексагидропиридазинов	91
<i>Балаян Р.С., Алексанян Р.А., Маркарян Э.А.</i> Синтез некоторых производных 1-(3-нитрофенил)-N-(1-метил-3-фенилпропил) аминоксанола и их действие на коронарный кровоток	96
<i>Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Киноян Ф.С., Саргсян М.С.</i> Синтез и ацилирование иминов на основе салицилового альдегида	101
<i>Саркисян С.Н., Оганесян Г.П., Тагмазян Н.К., Тагмазян К.Ц.</i> Синтез и исследование новых полуфункциональных четвертичных аммониевых солей в качестве ингибиторов кислотной коррозии.....	107

Химическая технология

<i>Агаджанян А.Е., Егиян К.И., Сагиян А.С., Оганесян Г.Ж.</i> Исследование сорбционного процесса выделения смеси аминокислот из ферментационного раствора L-пролина	112
---	-----

Письма в редакцию

<i>Мантяшян К.А.</i> Гетерофазный химический способ превращения природного высококремнеземистого и алюмосиликатного сырья методом ВЦР	125
<i>Симонян Г.С., Бейлерян Н.М.</i> Параметры Альфрея-Прайса как критерии реакционной способности α,β -ненасыщенных соединений в реакции со вторичными аминами	130
<i>Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Абовян Г.М., Саргсян М.С.</i> Новый путь синтеза N-(2-гидрокси)алкилсукцинимидов	133

Юбилеи

<i>Матнишян Акоп Агаронович</i>	135
<i>Азатян Вилен Вагаршевич</i>	137
<i>Тагмазян Карапет Церунович</i>	138
<i>Давтян Оганес Карапетович</i>	139

Некролог

<i>Агаджанян Цолак Епремович</i>	141
--	-----

Правила для авторов	143
----------------------------------	-----

CONTENTS

<i>Araksi T. Babayan</i>	3
<i>Gurgen T. Tatevosyan</i>	4
General and Physical Chemistry	
<i>Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Harutyunyan Kh.S., Aghajanyan N.N., Aleksanyan A.G., Hakobyan H.G., Abrahamyan K.A., Hayrapetyan V.S., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.N.</i> Thermal-radiation processes in the metal-hydrogen system.....	5
<i>Sarukhanyan E.R., Ghazoyan H.H., Markaryan Sh.A.</i> Polymerization of acrylonitrile in solutions of dimethylsulfoxide and diethylsulfoxide by nitrates of aluminium and zinc.....	20
<i>Khachatryan A.G., Bayatyan B.E., Sahakyan R.G., Beyleryan N.M., Khachatryan L.A.</i> Kinetics of autooxidation of tribromethylene in benzene solutions.....	24
<i>Kabalyan L.You., Sournadjyan M.E., Chaltykyan R.H., Gaibakyan D.S., Beyleryan N.M.</i> Study of the influence of different modes of modification on adsorption properties of silica	32
Inorganic and Analytical Chemistry	
<i>Khachatryan L.A.</i> Features of synthesis dispersive fluoromica-Na-taeniolite from the synthetic dihydrate of magnesium silicate	40
<i>Hamamchyan M.G., Khachatryan A.A., Grigoryan G.H.</i> The study of the mineral composition of the Artashat, Ararat, Eghegnadzor regions clays	48
<i>Geokchyan N.O., Eghiazaryan A.A., Mikaelyan J.A., Khachatryan H.G.</i> Extraction-absorbtiometric determination of osmium(IV) microgram amounts using trimethylthionine thiazinie dye	56
Organic Chemistry	
<i>Khachatryan R.A., Khachatryan R.D., Salinyan S.A., Gevorgyan G.A., Karamyan N.V., Injikyan M.H.</i> Interaction of triphenylphenylethynylphosphonium bromide with hidroxyamine. Heterocyclization of oximes of triphenylphenyloxomethylphosphonium salts.....	61
<i>Sargissyan G.T., Grigoryan J.V., Khocharyan S.T.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts containing alongest with p-chlorophenacyl the allil- or arylmethyl group.....	67
<i>Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Babayan J.R., Hovsepyan V.S., Kocharyan S.T.</i> Synthesis of surface- active chloride salts of alkoxycarbonylmethyldimethyl(1-benzoylbuthene -3-yl)ammonium and studying of their antimicrobic activity	73
<i>Torosyan G.H., Hovhannisyan D.N., Musluoglu E., Ahsen V.</i> The polymeric phthalocyanines with macrocycles as phase transfer catalysts.....	79
<i>Dovlatyan V.V., Avetissyan F.V., Papoyan T.Z., Gevorgyan R.A., Kinoyan F.S.</i> Synthesis and some transformations of phenoxyethylhydrazines.....	85
<i>Vartanyan R.S., Ghazaryan Zh.V., Sheyranyan M.A., Mambreyan Sh.P., Khachatryan A.H.</i> Synthesis of new derivatives of hexahydropyridazines on the base 4-ketohexahydropyridazines.....	91
<i>Balayan R.S., Alexanyan R.A., Markaryan E.A.</i> Synthesis of some 1-(3-nitrophenyl)-N-(1-methyl-3-phenylpropyl)-aminoethanole and N-derivatives.....	96

<i>Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Kinoyan F.S., Sargsyan M.S.</i> Synthesis and acylation of imines on the basis of the salicylaldehyde.....	101
<i>Sargsyan S.N., Hovhannissyan G.P., Tahmazyan N.K., Tahmazyan K.Ts.</i> Synthesis and research of polyfunctional quarternary ammonium salts as acid corrosion inhibitors	107

Chemical Technology

<i>Aghajanyan A.E., Ygian K.I., Saghiyan A.S., Oghanisyan G.J.</i> The investigation of the sorption process of isolation of amino acids mixture from the enzymatic solution of L-proline.....	112
--	-----

Letters to the Editor

<i>Mantashyan K.A.</i> CRE method for hetero-phase chemical conversion of natural high-silica and silica-alumina raw material	125
<i>Simonyan G.S., Beyleryan N.M.</i> The parameters Alfrey – Price as criterion expressing the reactivity of α,β unsaturated compounds in their reactions with secondary amines.....	130
<i>Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Abovyan G.M., Sargsyan M.S.</i> The new way of the synthesis of N-(2-hydroxy) alkylsuccinimides.....	133

Anniversaries

<i>Akop A. Matnishyan</i>	135
<i>Vilen V. Azatyan</i>	137
<i>Karapet Ts. Tahmazyan</i>	138
<i>Oganes K. Davtyan</i>	139

Obituary

<i>Tsolak E. Aghadjanyan</i>	141
------------------------------------	-----

<i>Rules for Authors</i>	143
--------------------------------	-----