

Издается с 1947 г.

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

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

#### **ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ**

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

#### **ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՂՀՈՒՐԴ**

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՆՈՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՍՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор  
ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора  
СААКЯН 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**

АВETИСЯН 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  
Сагиану А.С. за финансовую поддержку журнала.*

© Издательство “Титутюн” НАН Республики Армения  
Химический журнал Армении, 2002

## ЮБИЛЕИ

### АДОЛЬФ АЙРАПЕТОВИЧ МАНТАШЯН

*(к 70-летию со дня рождения)*



Мировая химическая общественность хорошо знает имя академика НАН РА Манташяна Адольфа Айрапетовича – крупного ученого-химика, кинетика, известного своими трудами в области химической физики, человека эрудированного и интеллигентного.

А.А. Манташян, окончив с отличием и досрочно в 1956 году химико-технологический факультет Ереванского политехнического института, был оставлен при кафедре процессов и аппаратов, а в 1958 году направлен Академией наук Армении в аспирантуру Института химической физики АН СССР в Москву с целевым назначением в связи с решением об организации научного центра по химической физике в Армении. Начало целенаправленной научной деятельности, его формирования как ученого проходило здесь в знаменитой научной школе лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова, под непосредственным руководством академика АН Арм.ССР А. Б. Налбандяна – его учителя. А. А. Манташян впитал в себя научные традиции и методологию этой школы, которые предопределили его дальнейшую научную деятельность. После защиты кандидатской диссертации в 1962 году А. А. Манташян вернулся в Ереван и активно включился в работу по созданию Лаборатории химической физики АН Арм. ССР. Он занялся решением первостепенных вопросов подготовки научных кадров. С этого времени и до сегодняшнего дня он является бессменным руководителем тогда сектора, а затем и лаборатории окисления углеводов. В 1975 году Лаборатория химической физики была преобразована в Институт химической физики (ИХФ)

АН Арм.ССР, и А.А. Манташян был назначен заместителем директора института по научной работе. С 1987 года и по настоящее время он является директором Института химической физики, которому он отдает талант ученого и организатора и все свои душевные силы.

Творческая деятельность А. А. Манташяна в целом направлена на изучение сложных химических реакций, протекающих с участием свободных радикалов: теория и практика цепных вырожденно-разветвленных реакций, химия процессов газофазного горения, химия свободных радикалов.

Широко известны его работы по фото- и лазерохимическим превращениям, по исследованию холодных пламен и осцилляций в процессах окисления углеводородов.

В ИХФ А.А. Манташяном совместно с академиком АН Арм. ССР А.Б.Налбандяном и сотрудниками был разработан кинетический метод вымораживания радикалов с последующей регистрацией этих активных центров методом электронно-парамагнитного резонанса. Метод позволил впервые в сложных газофазных цепных вырожденно-разветвленных реакциях обнаружить свободные радикалы, ответственные за процесс, и изучить их кинетическое поведение. Он получил применение в различных научных центрах СССР и за рубежом. С помощью этого метода впервые стало возможно изучать цепные вырожденно-разветвленные реакции на новом уровне – на уровне свободных радикалов.

На основе выявленных новых фактов А. А. Манташяном предложен и экспериментальным путем доказан новый механизм окисления углеводородов, в корне изменивший существующие тогда представления о химическом механизме окисления парафиновых и олефиновых углеводородов. Им созданы новые принципы и методы изучения холодных пламен и осцилляций, выявлены природа и механизм этих явлений. Результаты этих работ имеют важное значение для теории и практики цепных реакций. Они позволили также впервые на радикальном уровне подтвердить основные положения теории вырожденно-разветвленных реакций Н. Н. Семенова. Разработанный А.А.Манташяном новый способ осуществления газофазной цепной реакции в условиях воздействия лазерного излучения позволил выявить роль и влияние гетерогенных факторов на зарождение цепей в газофазных реакциях и определить пути получения ценных продуктов с высокими селективностью и выходом. Результаты фундаментальных исследований А.А. Манташяна и сотрудников открывают новые пути эффективной переработки природного углеводородного сырья с целью получения таких важных веществ, как этилен, пропилен, их оксиды, метанол, ацетилен и др. Многолетние исследования природы цепных реакций привели к созданию и развитию нового направления в науке – гетерофазных химических превращений твердых неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных реакций. Созданы научные основы нового типа химико-технологических и металлургических процессов переработки рудного и минерального сырья, различных классов неорганических соединений и материалов.

Характерным для научного творчества А. А. Манташяна является сочетание фундаментальных вопросов науки с практическими задачами.

Число научных трудов и публикаций А.А.Манташяна в отечественной и зарубежной печати превышает 250, он автор более 30 изобретений. В 1975 году за совместную с академиком А.Б.Налбандяном монографию "Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях" он удостоен Государственной премии Армении. Под его научным руководством защищено большое количество кандидатских и докторских диссертаций.

Научно-организационная и педагогическая деятельность А.А.Манташяна, неразрывно связанная с подготовкой и воспитанием молодых научных кадров, не прекращалась все эти годы в стенах Ереванского госуниверситета и Ереванского политехнического института. На протяжении многих лет он на общественных началах заведовал кафедрой общей и неорганической химии в своем родном Политехническом институте. В последние годы при ИХФ НАН РА им. А.Б. Налбандяна по инициативе и при непосредственном руководстве А.А.Манташяна создана Научно-учебная база химического профиля ГИУА. Здесь научная молодежь – студенты, магистранты и аспиранты проводят научные исследования, выполняют дипломные работы, слушают его лекции по специальному курсу.

Адолф Айрапетович Манташян неоднократно представлял армянскую химическую науку за рубежом, выезжая в качестве участника и организатора международных научных форумов. Он избран членом нескольких Академий (Инженерная академия Армении, Международная инженерная, Нью-Йоркская и др.)

А.А. Манташян долгие годы возглавляет Ученый совет ИХФ НАН РА и действующий в институте Специализированный совет по защита диссертаций. Он активно участвует в работе Менделеевского общества Российской Федерации, являясь членом Ученого совета по физической и коллоидной химии, он член Российской секции Международного института горения, член редакционных коллегий нескольких международных и отечественных журналов, таких, как "Химическая физика" ("Chemical Physics Reports").

Адолф Айрапетович Манташян – главный редактор "Химического журнала Армении".

В НАН РА А.А Манташян возглавляет Проблемный совет по химическим наукам, который проводит большую работу по координации научной деятельности химических организаций Республики.

Коллеги и окружение Адольфа Айрапетовича Манташяна всегда отмечают его беспредельную преданность и любовь к науке. Свой юбилей он встречает в расцвете творческой активности.

*Президиум Национальной академии наук Республики Армения, коллектив Института химической физики НАН РА, химическая общественность нашей страны, редакционная коллегия и редакция "Химического журнала Армении" сердечно поздравляют Адольфа Айрапетовича Манташяна с 70-летием, искренне желают здоровья и творческого долголетия во имя расцвета научной мысли в стране.*

## ОГАНЕС АКОПОВИЧ ЧАЛТЫКЯН

*(к 100-летию со дня рождения)*



Талантливый ученый, один из основоположников физической химии в Армении Оганес Акопович Чалтыкян родился в 1902 г. в Карсе. Двадцатилетним юношей он учился одновременно на сельскохозяйственном и математическом факультетах Ереванского государственного университета. Еще будучи студентом он занимался наукой под руководством любимого учителя – известного ученого С.П.Гамбаряна. В числе избранных выпускников университета О.А.Чалтыкян был командирован на стажировку в Германию (Мюнхен), где под руководством известного физико-химика профессора К.Фаянса изучал некоторые физико-химические свойства водных растворов сильных электролитов.

О.А.Чалтыкян был проректором по учебной работе в Ереванском политехническом институте, затем как перспективный специалист был командирован в Ленинград и Москву, где слушал лекции крупного физика Мандельштама. Под руководством академика А.Н.Фрумкина О.А.Чалтыкян специализировался в области электрохимии, решил фундаментальный вопрос потенциала Вольта, за что ему присудили степень кандидата химических наук без представления диссертации.

С 1939 г. до конца жизни О.А.Чалтыкян заведовал кафедрой физической химии ЕГУ. Одновременно он занимался организацией научно-исследовательской лаборатории на Заводе синтетического каучука.

С большим энтузиазмом О.А.Чалтыкян исследует термодинамику купрокаталитических растворов, а также кинетику каталитической

димеризации ацетилена и гидрохлорирования моновинилацетилена. На основании полученных результатов в 1946 г. в Институте химической физики АН СССР он защищает докторскую диссертацию, оппонентом которой был выдающийся ученый академик Н.Н.Семенов. Полученные им и его учениками результаты он излагает в монографии “Купрокатализ”, переведенной в США.

При изучении кинетики разложения пероксида водорода на активированном угле О.А.Чалтыкян выявляет новое явление – каталитическое разложение пероксида водорода в колебательном режиме.

На Ереванском заводе “Поливинилацетат” в качестве инициатора полимеризации вначале использовался пероксид бензоила. С целью получения новых, более эффективных инициаторов О.А.Чалтыкян возвращается к своей прежней тематике – изучению кинетики пероксаминных реакций. Полученные результаты очень скоро нашли большой отклик в Союзе и за рубежом.

В развитие исследований, проводимых под руководством О.А.Чалтыкяна, при руководимой им кафедре ЕГУ была организована Проблемная лаборатория кинетики полимеризационных процессов.

Профессор О.А.Чалтыкян был также активным общественным деятелем. Долгие годы он был главным редактором журнала “Ученые записки ЕГУ”, председателем Правления армянского филиала Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева.

За заслуги в организации химической промышленности в Армении, в развитии химической науки и подготовке высококвалифицированных химиков ему было присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки Арм.ССР”. Он был избран членом-корреспондентом АН Арм.ССР. Оганес Акопович награжден Орденом Ленина и многими медалями и почетными грамотами.

*Отмечая столетие Оганеса Акоповича Чалтыкяна, химическая общественность Армении высоко ценит его научный вклад в развитие химической науки и промышленности нашей страны.*

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13: 543.42: 543.44

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО  
УГЛЯ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЕЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА

Г. З. СЕДРАКЯН

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

Поступило 16 X 2001

Изучена каталитическая активность металлокомплексных соединений азотсодержащего угля на основе кобальта, относящихся к  $N_4$ -металлоцентрированным макроциклическим системам, в зависимости от их конечной температуры синтеза. Найдено, что максимум каталитической активности металлокомплексных соединений азотсодержащего угля на основе кобальта в реакциях жидкофазного окисления изопропилбензола лежит в интервале конечной температуры пиролиза исходной реакционной смеси полиакрилонитрила и хлорида кобальта (II) 600-750°C. Этот температурный интервал соответствует при получении катализатора из смеси полиакрилонитрила и хлорида кобальта (II) сформированному катализатору с максимальным содержанием азота в его составе. Показано, что в этом температурном интервале находятся также максимум концентрации парамагнитных центров, а также максимальная концентрация поверхностных гидропероксидных групп, ответственных за каталитическую активность металлокомплексного соединения азотсодержащего угля на основе кобальта.

Рис. 3, библиографических ссылок 12.

Металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ), имитируя активные центры окислительно-восстановительных ферментов, проявляют высокую каталитическую активность в процессах жидкофазного окисления органических соединений [1-6]. В частности, эти  $N_4$ -металлоцентрированные макроциклические системы обеспечивают высокие

скорость и селективность реакции по гидропероксиду и пербензойной кислоте при жидкофазном окислении этилбензола, изопропилбензола и бензальдегида, соответственно [2,5]. Каталитически активны в вышеуказанных реакциях как МКСАЗУ на основе переходных металлов, так и катализаторы, в состав которых входят щелочные или щелочно-земельные металлы. Экспериментально установлено, что в отсутствие металла азотсодержащий уголь сам по себе практически не проявляет каталитической активности в реакциях жидкофазного окисления органических соединений [1-3].

Целью настоящей работы является исследование зависимости каталитической активности МКСАЗУ на основе кобальта (МКСАЗУ-Co) в реакции окисления изопропилбензола от конечной температуры синтеза-пиролиза, при котором формируется его структура.

### Экспериментальная часть

МКСАЗУ на основе кобальта синтезировали путем пиролиза смеси полиакрилонитрила и  $3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г (в смеси) хлорида кобальта (II) в инертной атмосфере в определенном термическом режиме. Пиролиз проводился в токе азота, предварительно очищенного от примеси кислорода, пропуская газовой поток через щелочный раствор пирогаллола [7] и следов воды с помощью колонки, наполненной хлоридом кальция.

Разложение полимера и формирование структуры МКСАЗУ-Co проводили при конечных температурах пиролиза  $150 \div 1000^\circ\text{C}$ . Пиролизу подвергались два образца: смесь полиакрилонитрила и хлорида кобальта и, с целью сравнения, полиакрилонитрил, не содержащий соли металла. ЭПР спектры были получены на спектрометре "Varian-104E". Навеска МКСАЗУ при этом составляла 0,02 г. Окислительные центры на поверхности исследуемых образцов в количестве 0,1 г определяли йодометрическим титрованием. При этом использовали йодид калия марки "ч.д.а." и 20% раствор серной кислоты. Титруемый состав, находящийся в инертной атмосфере, перемешивался через каждый час в течение 3-5 мин. Титрование проводили через 12 ч раствором тиосульфата натрия после добавления в титруемый состав подкисленного водного раствора йодида калия. Анализ окислительных центров образцов проводился как путем предварительного промывания растворителями (ацетон, хлорбензол, бензол), так и без него. В обоих случаях результаты титрования окислительных центров образцов получались одинаковыми.

Растворители очищались по стандартной методике [8] и для глубокой очистки от следов пероксидов пропускались через колонку с активированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каталитическая активность получаемых образцов МКСАЗУ-Co изучалась в реакции жидкофазного окисления изопропилбензола при температуре  $105^\circ\text{C}$ . Исследование проводилось в специально сконструированном термостатированном стеклянном реакторе с магнитной

мешалкой [3]. Скорость перемешивания мешалки превышала 10 об./с, что обеспечивало кинетический режим протекания реакции. МКСАЗУ-Со вводился в реакционную смесь в виде порошка размерами частиц  $5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$  с удельной поверхностью  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  [1]. Продукты окисления изопропилбензола определяли методом газожидкостной хроматографии [9]. Образцы отбирались специальным шприцом, наделенным фильтром из пробоотборника реактора. Содержание азота в образце МКСАЗУ-Со определялось химическим анализом [10].

## Результаты и их обсуждение

Известно, что при достаточно высоких ( $600^\circ\text{C}$ ) температурах при пиролизе полиакрилонитрила происходит удаление CN групп и одновременно образование сопряженных пиридиноподобных колец [11]. На образование более совершенной системы с упорядоченной электронной структурой при высоких температурах показывает повышение интенсивности (рис. 1) и сужение ЭПР сигнала для МКСАЗУ-Со (от 9,3 до 3,6 Гаусс).

Следует отметить, что количество парамагнитных центров может быть значительно увеличено благодаря наличию таких центров на поверхности МКСАЗУ-Со. Правильность такого вывода подтверждается следующим

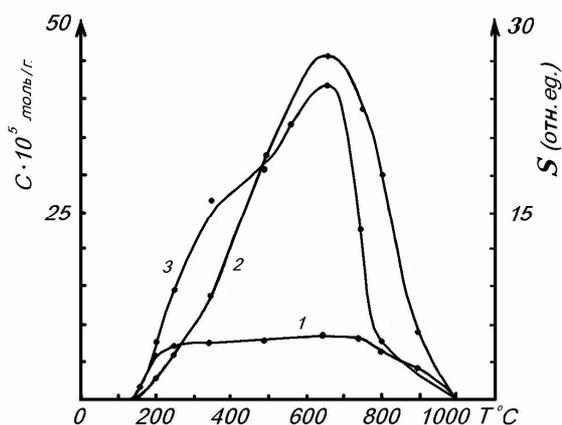
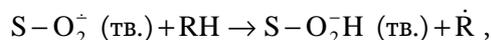


Рис.1 Зависимость концентрации окислительных поверхностных центров (1-2) и интегральной площади ЭПР сигнала парамагнитных центров (3) от конечной температуры пиролиза: 1 – полиакрилонитрил; 2,3 – смесь полиакрилонитрила и хлорида кобальта (II).

экспериментом: был записан ЭПР спектр (рис.2а) образца МКСАЗУ-Со, для которого конечная температура пиролиза составляла  $350^\circ\text{C}$ , далее этот образец в течение 3 ч подвергался термовакuumной обработке ( $0,01 \text{ Торр}$ ) при температуре  $300^\circ\text{C}$ . После охлаждения этого образца до  $15^\circ\text{C}$  был записан ЭПР спектр (рис.2б). Интенсивность и соответственно интегральная площадь ЭПР сигнала примерно в 4 раза превосходили данную величину для образца, еще не подвергшегося термовакuumной обработке.

При этом ширина ЭПР сигнала практически не менялась. Этот образец при  $15^\circ\text{C}$  был помещен в атмосферу кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 760 \text{ Торр}$ ). При этом ЭПР сигнал в течение 2 ч почти не менялся (рис. 2в), однако постепенно интенсивность сигнала уменьшалась в течение 4-х суток и стабилизировалась

только тогда, когда интенсивность ЭПР сигнала для образца равнялась первоначальной интенсивности образца, не подвергнутого термовакuumной обработке (рис. 2г). Растянutosть во времени уменьшения интенсивности сигнала ЭПР связана с осуществлением реакции хемосорбированного кислорода, предположительно ион-радикала кислорода, с органической примесью, находящейся в газовой фазе или с поверхностной СН связью



где S – поверхность образца.

Данная реакция приводит к уменьшению количества спинов в образце. Для обоснования этого предположения после адсорбции кислорода в течение 20 мин и удаления оставшегося в объеме ампулы кислорода в ЭПР ампулу

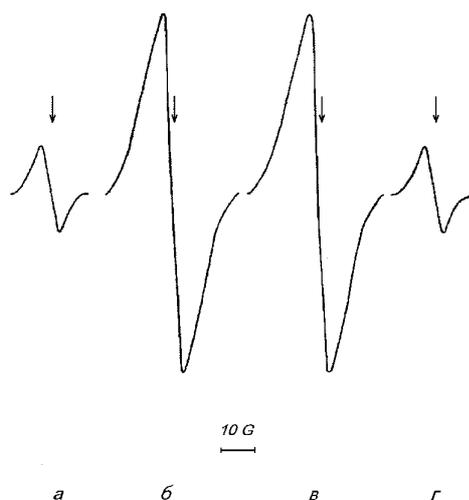


Рис. 2 ЭПР спектры МКСА3У-Со, полученные при конечной температуре пиролиза 350°C; а – до термовакuumной обработки, б – сразу после термовакuumной обработки, в – термовакuumно обработанного образца через 1 ч после напуска кислорода, г – термовакuumно обработанного образца через 96 ч после адсорбции кислорода, л, после адсорбции кислорода, напуска изопропилбензола при 90°C. Термовакuumная обработка проводилась при температуре 300°C, остаточное давление 0,01 Торр.

ввели пары изопропилбензола (3 Торр), молекула которого содержит реакционноспособную С-Н связь. Наблюдалось некоторое уменьшение (5-6%) интенсивности сигнала ЭПР МКСА3У-Со, а после нагревания этого образца до 90°C в течение 60 мин наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала до первоначальной величины перед его термовакuumной обработкой.

В отсутствие паров изопропилбензола с повышением температуры до 90°C в течение 180 мин спада интенсивности сигнала ЭПР образца МКСА3У-Со с адсорбированным на поверхности кислородом почти не наблюдается. Такая же картина наблюдается и при введении после адсорбции

кислорода паров бензола (75 Торр), сравнительно инертного к реакции отрыва атома водорода, при повышении температуры образца до 90°C в течение 180 мин, а также в случае, когда в термообработанный образец при температуре 90°C вводились пары предварительно обескислороженного изопропилбензола без предварительной хемосорбции кислорода. Последнее свидетельствует о

том, что в отсутствие кислорода отрыва атома водорода от изопропилбензола поверхностными центрами не наблюдается.

Интенсивность и ширина ЭПР сигнала образца азотсодержащего угля, в составе которого отсутствовал металлоэлемент с конечной температурой синтеза 350°C, при термовакуумной обработке практически не изменялись, т. е. вклад ЭПР сигнала, исходящего из поверхности, в этом случае мал. Более того, после адсорбции кислорода на поверхности термовакуумированного образца и напуска паров изопропилбензола (3 Torr) при температуре 90°C интегральная площадь сигнала ЭПР не изменилась в течение 180 мин. Это свидетельствует о том, что металлоэлемент – кобальт играет существенную роль в активации кислорода в реакции с изопропилбензолом.

Еще одним доказательством того, что металл, координированный посредством атомов азота на сопряженном каркасе азотсодержащего угля, является активным центром катализатора, может служить следующий результат. Скорость реакции и селективность по гидропероксиду при жидкофазном окислении изопропилбензола кислородом резко падают, когда катализатором процесса служит МКСАЗУ-Co с конечной температурой пиролиза 850°C и выше (рис.3). При таких высоких температурах синтеза идет

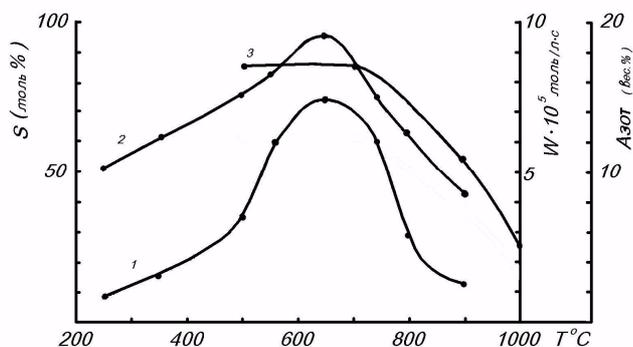


Рис.3 Зависимость скорости (1), селективности (2) по гидропероксиду изопропилбензола каталитической реакции жидкофазного окисления изопропилбензола, а также содержания азота в составе МКСАЗУ-Co (3) от конечной температуры синтеза катализатора МКСАЗУ-Co. Концентрация МКСАЗУ-Co – 15 г/л. Температура реакции 105°C.

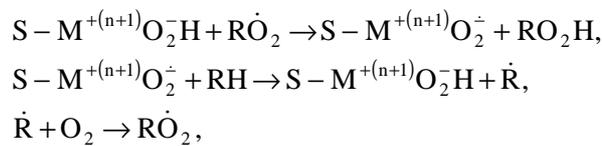
дальнейшее разложение азотсодержащего угля, и при этом содержание азота в нем резко снижается (рис.3). Это снижает электронодонорные свойства подложки МКСАЗУ, что в свою очередь приводит к уменьшению количества окислительных центров. Последнее подтверждается результатами йодометрического титрования образцов (рис.1). Падение селективности по гидропероксиду можно объяснить, предположив, что освобожденный от азотного окружения металл катализирует более глубокое окисление изопропилбензола.

Концентрация окислительных центров в зависимости от температуры пиролиза проходит через максимум, и эти центры практически исчезают при 1000°C. Одновременно ЭПР спектры образца при 1000°C уже не обнаруживают наличия парамагнитных центров. Как следует из рис.1, наблюдается

дальнейшее разложение азотсодержащего угля, и при этом содержание азота в нем резко снижается (рис.3). Это снижает электронодонорные свойства подложки МКСАЗУ, что в свою очередь приводит к уменьшению количества окислительных центров. Последнее подтверждается результатами йодометрического титрования образцов (рис.1). Падение селективности по гидропероксиду можно объяснить,

симбатность изменения интегральной площади сигнала ЭПР спектров образцов и концентрации окислительных центров в зависимости от конечной температуры пиролиза.

Таким образом, обнаружено, что максимуму концентрации окислительных и парамагнитных центров соответствует наивысшая каталитическая активность МКСАЗУ. Относительно малое количество окислительных центров на поверхности азотсодержащего угля, в составе которого нет металлоэлемента, объясняет отсутствие каталитической активности. К окислительным центрам, вероятнее всего, относятся поверхностные гидропероксидные группы  $S-O_2H$  ( $S$  - поверхность МКСАЗУ). Данное заключение следует как из результатов исследования реакции поверхностного кислорода с изопропилбензолом, так и из кинетических исследований [6,12], согласно которым, эти группы способствуют увеличению длины цепи цепных процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов посредством участия в стадиях роста цепи:



где  $RH$  – углеводород,  $S$  – поверхность,  $R\dot{O}_2$  – алкилпероксильный радикал,  $M^{+(n+1)}$  – металл поверхности.

Автор благодарит Тавадяна Л.А. за ценные советы при обсуждении результатов.

**ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՇԽԻ ԿՈՒՍԼՏԻ ՄԵՏԱՂԱԿՈՍՊԼԵՔՍՍՅՈՒՆ  
ՄԻԱՅՈՒԹՅԱՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ  
ԿԱԽՎԱԾ ՄԻՆԹԵԶԻ ՎԵՐՋՆԱԿԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ**

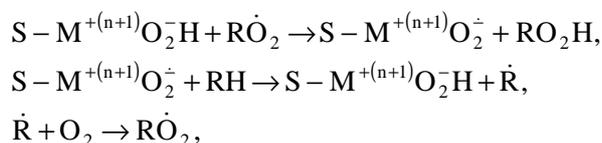
**Գ. Զ. ՄԵՐԴԱԿՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պոլիակրիլոնիտրիլի և կոբալտի(II) քլորիդի խառնուրդներից պիրոլիզի միջոցով ստացվող ազոտ պարունակող ածխի մետաղակոմպլեքսային միացության կատալիտիկ ակտիվության կախվածությունը պիրոլիզի վերջնական ջերմաստիճանից: Ամենամեծ կատալիտիկ ակտիվությունն ակիլարոմատիկ ածխաջրածինների հեղուկաֆազ օքսիդացման ռեակցիաներում ցուցաբերում են այն կատալիզատորները, որոնց սինթեզի վերջնական ջերմաստիճանն ընկած է 600-750°C տիրույթում: Այդ տիրույթին համապատասխանում է վերջնականորեն ձևավորված կատալիտիկ համակարգ ազոտի ամենամեծ պարունակությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ տիրույթին են համապատասխանում նաև պարամագնիսական կենտրոնների ամենամեծ կոնցենտրացիան, ինչպես նաև մակերեսային հիդրոպերօքսիդային խմբերի մեծագույն կոնցենտրացիան, որոնք էլ պատասխանատու են տվյալ համակարգերի կատալիտիկ ակտիվության համար:

# THE INVESTIGATION OF A CATALYTIC ACTIVITY OF THE COBALT METAL COMPLEX COMPOUND OF NITROGEN CONTAINING COAL IN DEPENDENCE ON THE FINAL TEMPERATURE OF SYNTHESIS

G. Z. SEDRAKYAN

The catalytic activity of the metal complex compounds of nitrogen containing coal (MCCNCC) in dependence on the final temperature of their synthesis is studied. The synthesis was performed in the flow of a purified nitrogen during two hours at the each temperature. It is established, that the high temperature treatment of these mixtures leads to the formation of a more perfect systems with ranked electronic structure. In favour of this suggestion confirms also the rise of the intensity and the narrowing of the ESR signal for these samples: it is found that the maximum of the catalytic activity of MCCNCC in the reactions of liquid phase oxidation of alkyl aromatic compounds lies at pyrolysis final temperature 600-750°C. It is shown that the maximum of the concentration for paramagnetic centers also lies in this temperature interval, as well as the maximum of concentration for the surface hydroperoxide groups, which are responsible for the catalytic activity of this catalyst. In the reactions of liquid phase oxidation of organic compounds the catalytic effect of MCCNCC brings to the stimulation of reactions responsible for the growth of chain, due to a transfer of the chain on a surface:



where RH is a hydrocarbon, S is a surface of the catalyst, and  $M^{+(n+1)}$  is the metal ion.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тавадян Л.А., Тонибян А.К. // Кин. и кат., 1989, т.30, №1, с.128.
- [2] Тавадян Л.А., Тонибян А.К. // Кин. и кат., 1989, т.30, №4, с.1006.
- [3] Тавадян Л.А., Тонибян А.К. // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №10, с.610
- [4] Тавадян Л.А., Тонибян А.К. // Кин. и кат., 1988, т.29, №1, с.48.
- [5] Тавадян Л.А., Карапетян А.П., Седрабян Г.З., Тонибян А.К. // Кин. и кат., 1997, т.38, №3, с.408.
- [6] Тавадян Л.А. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.47.
- [7] Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе, М., Металлургия, 1977, с. 155.
- [8] Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. N.Y; John Wiley & Sons, 1972.
- [9] Sumegi L., Kende I., Nemeth A., Gal D. // Magy. Kem., 1971, v. 77, p.571.
- [10] Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Г.Ю., Гернер М.М. Технический анализ. М., Высшая школа, 1972, с.211.
- [11] Wei G., Wainright J.S. and Savinell R.E. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, v.3, p.121.
- [12] Тавадян Л.А., Седрабян Г.З., Тонибян А.К. // Кин. и кат., 2000, т.41, №1, с.61.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.64 + 532.32

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
РАСТВОРИТЕЛЯХ

Р. В. ЕГОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 II 2000

Исследованы макромолекулярные и термодинамические параметры поливинилацетата в ацетоне и толуоле с помощью вискозиметрии и светорассеяния. Определены константы  $K$  и  $\alpha$  уравнения Марка-Куна-Хаувинка в ацетоне и толуоле. Вычислены невозмущенные размеры цепи и вириальные коэффициенты, а также термодинамическое взаимодействие макромолекул в вышеуказанных растворителях. Полученные значения  $K_\theta$  и  $[\eta]_\theta$ , а также вычисленные значения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  показывают, что полимерный клубок в  $\theta$ -условиях в два раза компактнее, чем в хорошем растворителе. В итоге проведенных экспериментов ацетон по сравнению с толуолом признан лучшим растворителем.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 7.

В предыдущих исследованиях по полимеризации винилацетата в некоторых органических и водно-органических средах было показано [1], что с ухудшением термодинамического качества растворителя можно увеличить как скорость процесса, так и ММ полученного полимера. Наблюдаемые эффекты были объяснены конформационными изменениями макрорадикалов, приводящими к затруднению квадратичного обрыва цепей.

Целью настоящей работы было изучение макромолекулярных параметров ПВА и определение термодинамических критериев взаимодействия полимера с двумя органическими растворителями – ацетоном и толуолом. Выбор этих растворителей был обусловлен тем, что они, согласно имеющимся литературным данным, резко отличаются по термодинамическому средству к ПВА, т.к. в уравнении Марка-Хаувинка показатели  $\alpha$  для ацетона при 18-30°C колеблются в пределах 0,67-0,75 [2], а для толуола – 0,51-0,53 соответственно при температурах 25-31°C [2, 3].

Исследованные образцы ПВА были получены полимеризацией ВА, инициированной ДАК в водно-метанольной гомогенной среде при  $[ВА] = 6,8$ ,  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[Н_2О] = 7,4$  моль/л. Полимеризацию проводили до глубоких конверсий (75-80%) в закрытых ампулах при 328°К. Из ацетонового раствора полимер осаждали в воде и высушивали до постоянного веса и той же парой растворителей проводили фракционирование ПВА методом дробного осаждения. Вязкости растворов полимеров измерялись в вискозиметре Уббелодде при 298° К, время истечения ацетона 89, а толуола – 145 с. Измерения светорассеяния растворов ПВА проводились на фотогониодиффузомере “Sofica-4300” при неполяризованном свете с длиной волны 546 нм. Инкремент показателя преломления ПВА в ацетоне  $\frac{dn}{dc} = 0,104$  определялся с помощью рефрактометра “ИРФ-23”. Константа Дебая –  $K = 7,38 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/г·моль.

Первоначально для выделенных шести фракций ПВА из зависимости  $\eta_{уд}/c = f(c)$  были определены характеристические вязкости  $[\eta]$  в ацетоне и толуоле, а также константы Хаггинса  $k'$  по уравнению  $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots$ . Эти значения приводятся в таблице. Там же приведены значения средневесовых ММ ( $\bar{M}_w$ ), определенные по методу светорассеяния в ацетоне, а также значения среднеквадратичных расстояний цепей  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  фракций ПВА в ацетоне и толуоле, рассчитанные по уравнению Флори-Фокса:

$$[\eta] = \frac{\Phi(\bar{h}^2)^{3/2}}{M_\eta}, \quad (1)$$

где  $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$  дл/г в толуоле. Поскольку в хороших растворителях для большого числа полимеров  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$  дл/г [4], то для ацетона мы воспользовались этой величиной.

Таблица

**Вискозиметрические, термодинамические и молекулярные параметры фракций ПВА в ацетоне и толуоле**

Фракции	Масса фракций	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	В ацетоне			В толуоле		
			$[\eta]$ дл/г	$k'$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дл/г	$k'$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å
1	0,54	3,64	1,075	0,32	570	0,74	0,49	450
2	0,82	2,50	0,78	0,40	444	0,58	0,38	366
3	0,35	1,82	0,64	0,28	381	0,45	0,68	295
4*	3,0	2,22	0,625	0,41	374	0,48	0,53	313
5	0,67	1,43	0,53	0,48	323	0,42	0,45	268
6	0,305	1,0	0,41	0,396	270	0,305	0,80	212,5
7	0,15	0,513	0,25	0,246	183	0,215	0,77	158

\* нефракционированный образец

Анализ данных таблицы показывает, что характеристическая вязкость, значения  $\bar{M}_w$ , а также размеры полимерных клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  фракций закономерно уменьшаются, при этом значения  $[\eta]$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  в толуоле всегда

меньше, чем в ацетоне. Что касается константы Хаггинса, то, если не учитывать незначительных отклонений для некоторых фракций, в среднем их значения в толуоле значительно выше, чем в ацетоне. Это свидетельствует о разных взаимодействиях растворителей с полимером. Следует отметить, что значения  $k'$  выше 0,5 соответствуют слабым, а меньшие значения – сильным взаимодействиям.

По данным таблицы из зависимости  $\lg[\eta]=f(\lg \overline{M}_w)$  (рис. 1) были вычислены эмпирические константы  $k$  и  $\alpha$  в уравнении Марка-Хаувинка при температуре 298° К в ацетоне и толуоле. Полученные зависимости выражаются уравнениями:

$$[\eta]=0,73 \cdot 10^{-4} M^{0,75} \text{ ПВА в ацетоне,}$$

$$[\eta]=1,84 \cdot 10^{-4} M^{0,65} \text{ ПВА в толуоле, } T = 298^\circ \text{ К.}$$

Значения  $\alpha$  ( в ацетоне и толуоле (0,75 и 0,65) говорят о значительной термодинамической гибкости цепи ПВА в ацетоне по сравнению с толуолом. Значения  $k$  и  $\alpha$  в ацетоне в пределах точности удовлетворительно совпадают с литературными данными [2]. Между тем, из того же источника [2, 3] комбинация значений  $k$  и  $\alpha$  для ПВА в толуоле не совсем точно отражает зависимость  $[\eta]$  от  $M_n$ . Поэтому, на наш взгляд, полученные нами значения могут дополнить и уточнить уже имеющиеся данные по ПВА, полученные в определенных условиях.

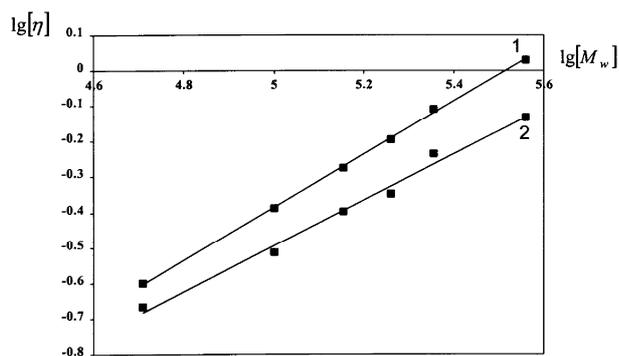


Рис.1. Логарифмическая зависимость  $[\eta]$  от  $\overline{M}_w$  для фракций ПВА в: 1 – ацетоне, 2 – толуоле.  $T = 298^\circ \text{ К}$ .

Для установления условий, позволяющих оценить истинные молекулярные параметры полимерной цепи, мы воспользовались теорией Штокмайера-Фиксмана (5), выражающейся уравнением:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0,51\Phi B_2 M^{1/2}.$$

Экстраполяция зависимостей  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  в ацетоне и толуоле позволила рассчитать параметр  $K_0$  (рис. 2). Характерно, что кривые отсекали почти равные отрезки ( $7,24$  и  $7,5 \cdot 10^{-4}$ ), и среднее значение  $K_0 = 7,4 \cdot 10^{-4}$  в пределах ошибки почти совпадает с литературными данными [5] –  $K_0 = 9,3 \cdot 10^{-4}$ .

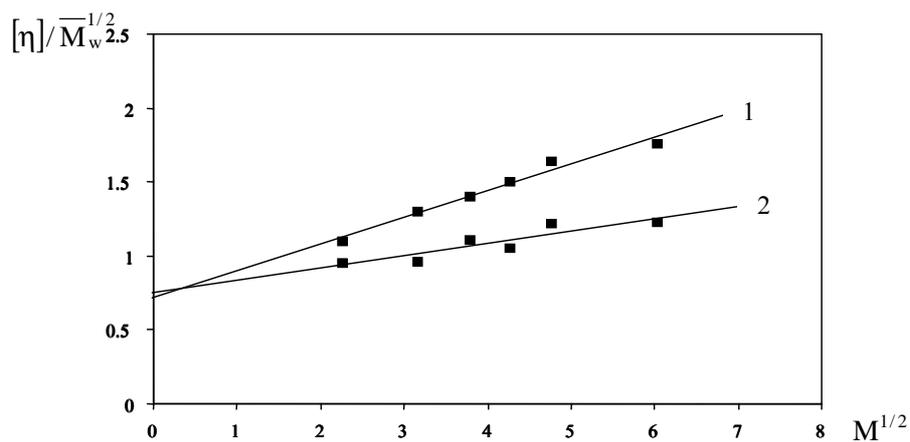


Рис. 2. Зависимость  $\eta / \bar{M}_w^{1/2.5}$  от  $(\bar{M}_w)^{1/2}$  для фракций ПВА в: 1 – ацетоне, 2 – толуоле.  $T=298^\circ \text{K}$ .

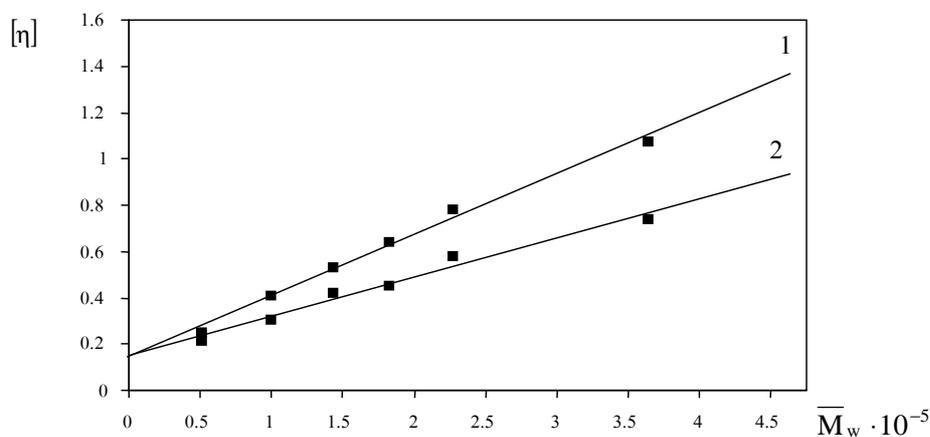


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  для фракций ПВА в: 1 – ацетоне, 2 – толуоле.  $T=298^\circ \text{K}$ .

По эмпирическому уравнению:

$$[\eta] = [\eta]_\theta + 0,5A_2M$$

по зависимости  $[\eta]=f(M)$  (рис. 3) было определено значение  $[\eta]_\theta$ . В ацетоне и толуоле оно оказалось почти одинаковым  $[\eta]_\theta=0,15$ . Это значение несколько выше по сравнению со значением  $[\eta]_\theta=0,093$  при  $T=302 \text{ K}$  где для ПВА в качестве  $\theta$ -растворителя использовался этил-*n*-бутилкетон [6]. И если учесть температурную разницу, то полученное нами значение  $[\eta]_\theta$  можно считать вполне удовлетворительным.

Значения  $K_\theta$  и  $[\eta]_\theta$  позволили определить размеры макромолекул, не возмущенных эффектом исключенного объема. С использованием данных вискозиметрии и светорассеяния в ацетоне для нефракционированного образца ПВА  $\overline{M}_\eta = 1,76 \cdot 10^5$ ,  $\overline{M}_w = 2,25 \cdot 10^5$ , было определено среднеквадратичное расстояние цепи по формуле  $K_\theta = \Phi(\overline{h}^2 / \overline{M}_w)^{3/2}$  и по уравнению (1): в  $\theta$ -условиях оно составило 210, по Штокмайеру-Фиксману – 333, по уравнению Флори – 374.

Сравнение этих величин показывает, что полимерный клубок в  $\theta$ -условиях почти в 1,8 раза компактнее, чем в хорошем растворителе (ацетон). Между тем, небольшая разница среднеквадратичных расстояний, вычисленных разными методами, объясняется различными усреднениями параметров, используемых при этих двух методах. Кривая ММР приведена на рис. 4.

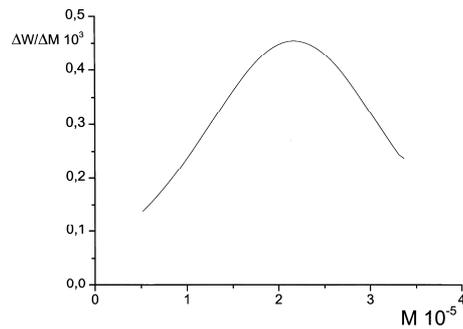


Рис. 4. Дифференциальная кривая ММР нефракционированного образца ПВА.

По данным рис. 3 были вычислены также вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  в двух растворителях: в ацетоне  $A_2=5,27 \cdot 10^{-4}$ , в толуоле  $A_2=3,4 \cdot 10^{-4}$ , что свидетельствует о качестве ацетона как растворителя для ПВА. Это подтверждается также из зависимости  $\eta / \overline{M}_w^{1/2} = ((\overline{M}_w)^{1/2})$  (рис. 2), где угловые коэффициенты кривых тождественны термодинамическому взаимодействию полимера с растворителем. В случае ацетона параметр  $B_2$  ощутимо (в 2,1 раза) больше, чем в толуоле.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԵՎ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԻՉՆԵՐԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ

#### Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ

Ջուր-մեթանոլային միջավայրում ստացված պոլիվինիլացետատը ենթարկվել է ֆրակցիոնացման: Ստացված ֆրակցիաների համար որոշվել են միջին կշռային մոլեկուլային զանգվածը, ացետոնում, բնութագրական մածուցիկությունը, Մարկ-Կուն-Հաուվինկի հավասարման հաստատունները,  $K$  ու  $\alpha$  ացետոնում և տոլուոլում: Լուսացրման և մածուցիկության չափման տվյալների հիման վրա որոշվել են պոլիմերային շղթայի միջին քառակուսային հեռավորությունները, Հազինսի հաստատունն ու երկրորդ

Վիրիալ գործակցի արժեքները, ինչպես նաև գնահատվել է պոլիմերի նկատմամբ լուծիչի թերմոդինամիկական խնամակցությունը:

## MOLECULAR AND THERMODYNAMIS CHARACTERISTICS OF POLYVINYLACETATE IN SEVERAL ORGANIC SOLVENTS

R. V. YEGHOYAN

The aim of the present research is to study the macromolecular parameters of polyvinylacetate (PVC) and to determine the thermodynamic criteria of interaction between the polymer and two organic solvents – acetone and toluene. The average weight MM,  $\overline{M}_w$ , in acetone, the characteristic viscosity  $[\eta]$  and the constants of Huggins –  $k'$ , in acetone and toluene as well as root-mean-square dimensions of the chains,  $(\overline{h}^2)^{1/2}$ , for 6 fractions of PVC were determined via the method of light scattering.

The empirical constants of K and  $\alpha$  for Mark-Kuhn-Houwink equation were calculated from the relation  $\lg[\eta] = f(\lg \overline{M}_w)$ , which can be expressed by:

$$[\eta] = 0,73 \cdot 10^{-4} M^{0,75} \text{ in acetone,}$$

$$[\eta] = 1,84 \cdot 10^{-4} M^{0,65} \text{ in toluene, } T=298 \text{ K.}$$

The values of  $\alpha$  testify the remarkable flexibility of PVC chain in acetone in comparison with toluene. Besides, the data on K and  $\alpha$  in toluene, available in literature, do not express the dependence  $[\eta]$  upon  $M_n$  precisely, so new data obtained from this work might be more accurate. The determined values of  $K_0$  and  $[\eta]_0$ , and the calculated value of  $(\overline{h})_0^{1/2}$  (equal to 210Å) show that the polymer ball is twice more compact in  $\theta$ -conditions than in a good solvent. The calculated 2<sup>nd</sup> virial coefficients –  $A_2$  in acetone,  $A_2 = 5,27 \cdot 10^{-4}$ , and in toluene,  $A_2 = 3,4 \cdot 10^{-4}$ , also speak of acetone as of a good solvent for PVC.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х. // Высокомоле. соед., Б., 1988, т. 30, № 1, с. 8.
- [2] Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров, Киев, 1971.
- [3] Moore W.R., Murphy M. // J. Polymer Sci., 1962, v. 56, p. 519.
- [4] Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry, Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1953.
- [5] Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.
- [6] Matsumoto M., Ohyanagi Y. // J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 1.
- [7] Kurata M., Stockmayer W.H. // Forsch. Hochpolymer, Forsch h, 1963, v. 3, p. 196.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал  
Армении

УДК 531.1 + 547.554 + 661.185 + 661.312

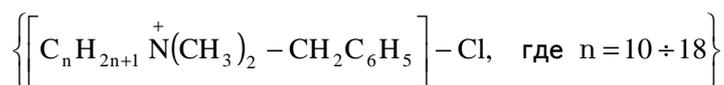
ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ КАТИОННЫХ ПАВ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ  
ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ДИФЕНИЛАМИНА  
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 2001

В водно-этанольных и водно-диоксановых растворах одинаковой диэлектрической проницаемости изучено влияние мицелл катионных ПАВ – катамина



и додецилтриметиламмоний хлорида – на кинетику окисления персульфатом калия дифениламина. С увеличением концентрации додецилтриметиламмоний хлорида в водно-этанольных растворах скорость образования окрашенного продукта реакции – дифенилбензидинвиолета проходит через максимум, а в водно-диоксановых растворах – до его концентрации, равной  $5,6 \cdot 10^{-3}$  М, скорость процесса растет. Оценена эффективная энергия активации процесса в присутствии мицелл додецилтриметиламмоний хлорида, равная  $34,4$  кДж/моль, которая на  $\sim 4,5$  кДж/моль меньше, чем в отсутствие мицелл. На основании литературных, а также собственных данных о механизме окисления персульфатом дифениламина обсуждается двойственная роль ионов  $H^+$  в процессе окислительной полимеризации ароматических аминов как стабилизаторов катион-радикалов и катализаторов бензидиновой перегруппировки соответствующих промежуточных продуктов

Рис. 3, библ. ссылок 24.

Ранее [1] нами было изучено окисление персульфатом калия (Р) дифениламина (А) в гомогенных водно-органических растворах с одинаковой диэлектрической проницаемостью состава 50% водно-этанольных, 45% водно-ацетоновых и 33% водно-диоксановых растворов. Установлено, что

независимо от природы органического соразтворителя реакция А+Р радикальная, нецепная и протекает постадийно. Окисление ароматических аминов в кислых средах под действием пероксидазы и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [2], электрического тока [3], а также пероксидов начинается с образования катион-радикала амина, который устойчив только в присутствии кислот [4]. В отсутствие кислот он депротонируется с образованием соответствующего радикала. Первым продуктом окисления дифениламина (при [Р]=[А]=5·10<sup>-3</sup>М и рН~7) является продукт рекомбинации дифенилазотных радикалов желтовато-зеленый тетрафенилгидразин (ТФГ), который под действием кислот, подвергаясь бензидиновой перегруппировке, превращается в дифенилбензидин. Последний с большей скоростью, чем исходный А, окисляется второй молекулой Р с образованием темно-фиолетового дифенилбензидинвиолета (В). Скорость реакции в водно-этанольных

$$W = k_{эф} (P - x) \left( A - \frac{x}{2} \right)$$

растворах, определенная йодометрически и колориметрически, описывается одним и тем же уравнением:

Учитывая различную полярность реагентов, можно было ожидать, что реакция между Р и дифениламином (ароматическими аминами вообще) может служить моделью для изучения мицеллярных эффектов [5]. Действительно, оказалось, что в водно-этанольных мицеллярных растворах анионного (Е -30, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>SO<sub>3</sub>Na) [6] и ряда неионогенных [ОС -20, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H; Ц -30, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>30</sub>H [7], ОП -10, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H, n=8-10, m=10-12 и стерокс-920, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H] ПАВ скорости расхода Р, а также накопления окрашенного продукта В уменьшаются. Установлено, что при достаточной концентрации ОС-20 и Ц-30 реакция останавливается на промежуточной для безмицеллярных систем стадии – стадии образования ТФГ. При этом уменьшается количество Р, расходующегося на окисление 1 моля А, а на кинетических кривых оптической плотности (D÷t) появляются индукционные периоды. (Влияние мицелл двух последних неионогенных ПАВ изучено в сравнительно узком интервале концентраций. Возможно, именно поэтому в присутствии их мицелл остановка реакции на первой стадии процесса не наблюдается).

По изменению положения максимума УФ спектров солюбилизатов, в зависимости от полярности микроокружения функциональных групп [8], установлено [9], что А локализуется в полярной, а синтезированный нами ТФГ – в недоступной для Р неполярной части мицелл. Такое пространственное разделение Р и ТФГ замедляет реакцию, предотвращая дальнейшее окисление ТФГ. В результате в присутствии мицелл происходит также изменение стехиометрии, а следовательно, и кинетического закона реакции:

$$W_{миц} = k_{эф} (P - x)(A - x).$$

В данном сообщении изложены результаты по влиянию мицелл катионных ПАВ катамина ( $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2 - CH_2C_6H_5]Cl$ , где  $n = 10 \div 18$ ) и додецилтриметиламмоний хлорида (КПАВ) на кинетику окисления персульфатом дифениламина в водно-этанольных и водно-диоксановых растворах с одинаковой диэлектрической проницаемостью при  $298 \pm 0,05$  К.

Из простых электростатических представлений можно было ожидать, что на реакцию, протекающую с участием аниона  $S_2O_8^{2-}$ , катионные ПАВ окажут ускоряющее влияние. Интересно было установить влияние катионного ПАВ на селективность реакции по отношению к ее продуктам – промежуточному (ТФГ) или конечному (В).

Методика кинетических измерений и очистка веществ описаны в [1,6].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.1 представлены кинетические кривые расхода Р в реакционной смеси А+Р ( $[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3}M$ ) в отсутствие и в присутствии различных концентраций катамина. Как видно, при  $[катамин]=2,5\%$  начальная скорость расхода Р по сравнению с безмицеллярной системой увеличивается примерно в 2,5 раза. Из приведенных данных можно оценить верхнюю границу значения ККМ катамина в водно-этанольных растворах:  $ККМ \leq 1,25\%$ . На рис.2 представлены кинетические кривые накопления окрашенного продукта реакции ( $\lambda=415$  нм) при различных концентрациях КПАВ ( $[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3}M$ ). Из рис. 2а видно, что при  $[КПАВ] \leq 9,1 \cdot 10^{-3}M$  с увеличением концентрации ПАВ скорость реакции растет, а при  $[КПАВ] \geq 1,1 \cdot 10^{-2}M$  с повышением концентрации КПАВ скорость реакции уменьшается (рис,2б), т.е. зависимость скорости реакции от концентрации КПАВ изображается кривой, проходящей через максимум.

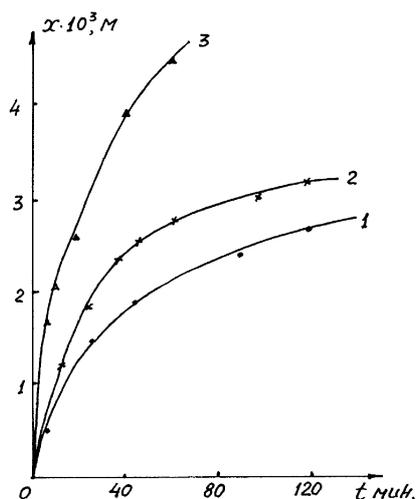


Рис.1. Влияние добавок катамина на скорость расхода Р в водно-этанольных растворах дифениламина ( $[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3} M$ ,  $[катамин]$ : 1 – 0; 2 – 1,25; 3 – 2,5 %.)

В литературе описаны реакции между анионом и нейтральной молекулой, катализируемые катионными мицеллами. Для них также были получены максимумы скорости при некоторой концентрации ПАВ [5]. Авторы считают, что эти максимумы соответствуют полному связыванию субстрата мицеллами. При более высоких концентрациях ПАВ мицеллы сольбилизируют

нуклеофильные агенты в слое Штерна, пассивируя их.

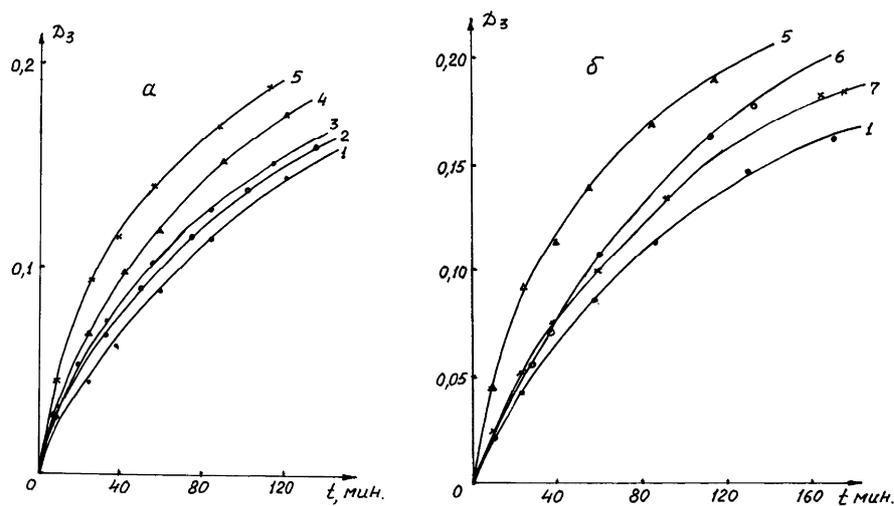


Рис. 2. Влияние добавок КПАВ на кинетические кривые оптической плотности водно-этанольных растворов А+Р ( $[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3}$  М: а – [КПАВ]: 1 – 0; 2 –  $1,52 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $4,6 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $7,6 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $9,1 \cdot 10^{-3}$  М; б – [КПАВ]: 1 – 0; 5 –  $9,1 \cdot 10^{-3}$ ; 6 –  $1,1 \cdot 10^{-2}$ ; 7 –  $1,65 \cdot 10^{-2}$  М.)

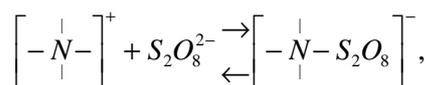
Для объяснения полученных нами данных спектральным методом определено место локализации восстановителей. Оказалось, что в водно-органических мицеллярных растворах КПАВ, как и в случае ранее изученных мицелл анионного и неионного ПАВ [9], А локализуется в полярной, а ТФГ – в неполярной части мицелл. Естественно предположить, что из-за электростатических взаимодействий между катионом азота и анионом  $S_2O_8^{2-}$  последние будут находиться преимущественно в слое Штерна КПАВ. Такое пространственное расположение реагентов может привести к увеличению скорости I стадии окисления А и к уменьшению II стадии процесса.

Таким образом, на скорость окисления персульфатом дифениламина мицеллы катионного ПАВ оказывают одновременно и ускоряющее (за счет нахождения А и Р в одной и той же реакционной зоне), и замедляющее действие (за счет делокализации ТФГ из зоны реакции). При малых концентрациях  $[КПАВ] \leq 9,1 \cdot 10^{-3}$  М превалирует ускоряющее, а при  $[КПАВ] \geq 1,1 \cdot 10^{-2}$  М – замедляющее действие мицелл. По-видимому, и ускорение, и замедление реакции в присутствии КПАВ проявятся в меньшей мере по сравнению с тем случаем, когда эти эффекты могли бы действовать по отдельности. Поэтому можно полагать, что при одинаковой длине углеводородного радикала наибольшим замедляющим действием будут обладать мицеллы анионного ПАВ, затем неионогенного и наименьшим – мицеллы катионного ПАВ.

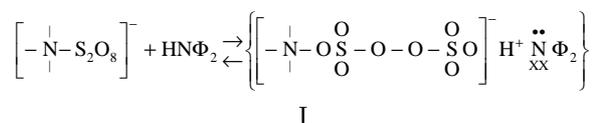
Обнаруженное в данной работе двойственное влияние катионных мицелл на реакцию дифениламина с персульфатом, очевидно, будет способствовать накоплению ТФГ, т.е. повышению селективности реакции по отношению к

промежуточному веществу. Этому будет способствовать также тот факт, что структура катионных мицелл более компактна, и они обладают несколько большей солюбилизирующей способностью в отношении неполярных субстратов, чем анионные мицеллы, образованные ПАВ той же молекулярной массы [5].

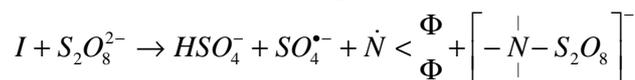
Прохождение зависимости скорости изучаемой реакции от концентрации КПАВ через максимум может быть объяснено также на основе химического взаимодействия между противоположно заряженными ионами  $[>(N<)^+$  и  $S_2O_8^{2-}$ . При этом принимается, что в зависимости от концентрации КПАВ возможно связывание его с  $S_2O_8^{2-}$  в комплексы 1:1 и 2:1, причем, согласно нашим кинетическим данным, кинетически активным в реакции с А является только I комплекс. В этом случае в области малых концентраций детергента ( $[КПАВ] < 9,1 \cdot 10^{-3}$  М) повышение его концентрации приведет к увеличению скорости реакции с А. При концентрации детергента выше оптимальной ( $[КПАВ] > 9,1 \cdot 10^{-3}$  М) с увеличением концентрации КПАВ вместо кинетически активного комплекса состава 1:1 (I) образуется более сложный по составу 2:1 (II) кинетически неактивный комплекс, и скорость реакции с А уменьшается. При таком подходе взаимодействие КПАВ с  $S_2O_8^{2-}$  формально становится аналогичным субстратному ингибированию ферментативных реакций [11].



1) когда  $[КПАВ]$  низкая (до  $9,1 \cdot 10^{-3}$  М):



Атом азота в А становится более нуклеофильным



2) При высокой  $[КПАВ]$  образуется нейтральный комплекс состава 2:1.

Вероятность входа Р в слой Штерна уменьшается, и “ускорение” первой стадии реакции также уменьшается.

При проведении реакции А+Р в водно-диоксановых растворах при  $[КПАВ]=7,6 \cdot 10^{-4}$  М скорость накопления продукта реакции не меняется, а при  $[КПАВ] \cdot 1,1 \cdot 10^{-3}$  М – увеличивается (рис.3). В интервале концентраций  $1,1 \cdot 10^{-3}$  М  $\leq$   $[КПАВ] \leq 5,6 \cdot 10^{-3}$  М увеличение концентрации КПАВ приводит к увеличению скорости изучаемой реакции.

Из кинетических данных по влиянию добавок КПАВ можно оценить значение ККМ додецилтриметиламмоний хлорида в водно-диоксановом

(33%) растворе при 298 К:  $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ М} < \text{ККМ} < 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Наблюдаемый мицеллярный катализ в реакции окисления А под действием аниона  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , естественно, обусловлен одинаковым местом локализации А и Р. К сожалению, дальнейшее увеличение [КПАВ] оказалось невозможным из-за ограниченной растворимости его в 33% водно-диоксановом растворе.

Изучено влияние температуры на скорость реакции А+Р в мицеллярных растворах КПАВ ( $[\text{А}]=[\text{Р}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $[\text{КПАВ}]=1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ). Методом

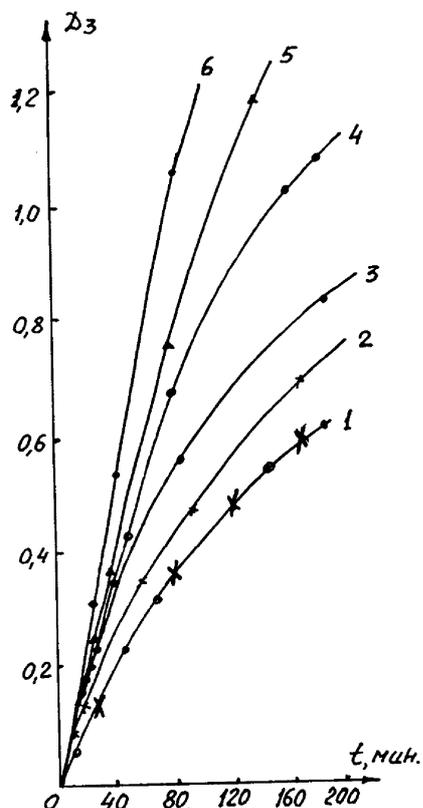


Рис. 3. Влияние добавок КПАВ на кинетические кривые оптической плотности водно-диоксановых растворов А+Р ( $[\text{А}]=[\text{Р}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ : [КПАВ]: 1-0 (●) и  $7,6 \cdot 10^{-3}$  (×); 2 —  $1,1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $3 \cdot 10^{-3}$ ; 5 —  $4,6 \cdot 10^{-3}$ ; 6 —  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

трансмиссионных коэффициентов оценена эффективная энергия активации реакции А+Р в водно-диоксановых мицеллярных растворах катионного ПАВ, равная  $34,4 \text{ кДж/моль}$ . Ранее нами было показано [2], что в гомогенных водно-диоксановых растворах эффективная энергия активации реакции А+Р равна  $38,9 \text{ кДж/моль}$ . В присутствии катионного ПАВ в результате соответствующего распределения реагентов в мицеллярных системах изучаемая реакция в основном будет протекать на поверхности мицелл (во внутренней части слоя Штерна). Очевидно, наблюдаемый при этом мицеллярный катализ обусловлен, по крайней мере частично, уменьшением в присутствии мицелл КПАВ эффективного значения энергии активации процесса. Уместно отметить, что при проведении реакции А+Р в водно-этанольных растворах анионного ПАВ (Е-30) реакция в основном протекает в водно-этанольном гомогенном объеме [6],

и значения эффективных энергий активации процесса в присутствии и в отсутствие ПАВ совпадают.

В работе [12] показано, что в мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия (Е-30) добавки серной кислоты ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  от 0,34 до 0,9 М при  $[\text{А}]=[\text{Р}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $[\text{Е-30}]=6,4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ), не оказывая влияния на начальную скорость процесса, увеличивают скорость расхода Р, а также

образования В после (160 мин взаимодействия А+Р. Это влияние объяснено концентрированием  $H^+$  на поверхности анионных мицелл, в гидрофобной части которых локализуется ТФГ. В результате этого увеличивается скорость бензидиновой перегруппировки ТФГ в дифенилбензидин, а следовательно, и скорость II стадии процесса. Не исключено, что наблюдаемое в данной работе уменьшение скорости процесса при  $[КПАВ] \geq 9,1 \cdot 10^{-3}$  М, по крайней мере частично, может быть обусловлено электростатическим отталкиванием ионов  $H^+$  от поверхности мицелл КПАВ, уменьшающим скорость бензидиновой перегруппировки ТФГ.

Таким образом, варьируя химическую природу полярной группы мицеллообразующих ПАВ, а также условия проведения реакции (например, концентрацию ПАВ), возможно с помощью мицелл воздействовать на скорость различных стадий многостадийных химических реакций, регулируя их селективность к промежуточным или конечным продуктам.

Обсуждаемые в данной работе системы в последнее время вызывают определенный интерес. Это обусловлено тем, что продукты окислительной полимеризации ароматических аминов (в частности анилина, его производных [13-17], дифениламина [14, 17-19], а также их сополимеры [20]) – органические проводящие полимеры с системой сопряженных связей, пленки из которых при допировании способны приобретать полупроводниковые свойства или переходить в металлическое состояние [21]. Они являются перспективными материалами не только для современных технологий, но и для развития нового направления молекулярной электроники [16,17].

Полианилин (ПАН) и его производные получены различными методами – химически, электрохимически ( $[Ан] = [(NH_4)_2S_2O_8] = 0,1$  М,  $T(275$  К, при длительном (24 ч выдерживании реакционной смеси, рН 1-2) [13-17], ферментативным катализом – при рН 7 с использованием пероксидазы хрена и  $H_2O_2$  [22], внутрикристаллической химической реакцией – постинтеркаляционным превращением *in situ* [23]. Отмечается, что окисление ароматических аминов начинается с переноса одного электрона с образованием соответствующего катион-радикала, инициирующего цепь полимеризации. При этом в зависимости от условий (в частности природы амина) образуются С-С, С-Н и Н-Н связи, причем в последнем случае цепь полимеризации обрывается [17,22].

Следует отметить, что взаимодействие Р с дифениламином нами изучалось в водно-органических смесях при значительно меньших концентрациях реагентов ( $[P] = [A] \approx 5 \cdot 10^{-3}$  М) при нейтральных рН и  $T(300$  К. При этом в некоторых случаях (например при десятикратном избытке Р по сравнению с дифениламином в 30,3% водном растворе этанола) в продуктах реакции нами было обнаружено не растворимое в обычных растворителях (растворяется в диметилформамиде) черное вещество [1]. Оно аналогично описанным в литературе продуктам окисления серной кислотой

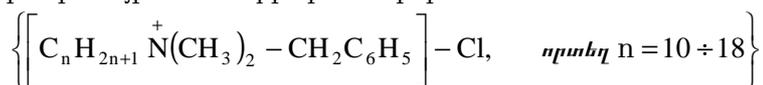
дифениламина, анилина и трифениламина, обладающих парамагнитными и полупроводниковыми свойствами [24].

На основании литературных, а также собственных данных о механизме окисления персульфатом дифениламина можно полагать, что для протекания окислительной полимеризации ароматических аминов существенным является наличие ионов  $H^+$  (кислот). Они, во-первых, стабилизируют первично образовавшиеся катион-радикалы ароматических аминов [4,17], являющихся инициаторами полимеризации [17,20], и, во-вторых, катализируют бензидиновую перегруппировку производных бензидина, протекающих с разрывом N-N связи и образованием функциональных групп, приводящих к дальнейшему росту молекул.

**ԿԱՏՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆ-ԵՐԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

**Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է միևնույն դիէլեկտրիկ թափանցելիություն ունեցող ջրա-էթանոլային և ջրա-դիոքսանային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատ (P) + դիֆենիլամին (A) ռեակցիայի արագության վրա երկու տիպի կատիոնային ՄԱՆ-երի կատամինի



և դոդեցիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդի (ԿՄԱՆ) միցելների ազդեցությունը:

Պարզվել է, որ, երբ [կատամին] = 2,5%, P-ի ծախսի արագությունը (2,5 անգամ աճում է: A+P ռեակցիայի վերջանյութի գոյացման արագությունը կախված [ԿՄԱՆ] -ից անցնում է մաքսիմումով: Ցույց է տրված, որ A-ն լուծվողացվում է միցելի հիդրոֆիլ, իսկ նրա օքսիդացման միջանկյալ նյութը՝ տետրաֆենիլիդրազինի հիդրոֆոբ մարզում: Էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունների շնորհիվ  $S_2O_8^{2-}$  անիոնները կուտակվում են կատիոնային միցելի Շտերնի շերտում: Արդյունքում ռեակցիայի I փուլի արագությունը կաճի, իսկ II փուլինը՝ կնվազի: Ջրա-դիոքսանային լուծույթներում, երբ  $1,1 \cdot 10^{-3}$  մոլ ([ԿՄԱՆ])( $5,6(10^{-3}$  մոլ, ԿՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի աճը հանգեցնում է ռեակցիայի արագության մեծացմանը:

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի ազդեցությունը A+P ռեակցիայի արագության վրա, երբ [ԿՄԱՆ] =  $1,1 \cdot 10^{-3}$  մոլ:

Որոշվել է պրոցեսի արդյունավետ ակտիվացման էներգիան, հավասար  $34,4$  կՋ/մոլ, որը  $4,5$  կՋ/մոլ-ով պակաս է միցելների բացակայությամբ ստացված արժեքից:

# THE INFLUENCE OF MICELLES OF CATIONIC SURFACTANTS ON REACTION RATE ON DIPHENYLAMINE BY POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUA- ORGANIC SOLUTIONS

M. G. GEVORKYAN

In our earlier publications [1] we studied the kinetics of the oxidation of oil-soluble diphenylamine (A) by water-soluble peroxydisulfate (P) anion in homogeneous water-organic solvent mixtures. The used mixtures, 50% H<sub>2</sub>O+50% EtOH, 45% acetone+55% H<sub>2</sub>O and 33% dioxane+67% H<sub>2</sub>O, have the same dielectric constant ( $\epsilon$ ). It has been established that regardless of the organic cosolvent, the reaction occurs through two stages. The product of the first stage is tetraphenylhydrazine (TPhH) which is transformed to diphenylbenzidine (I). This transformation is acid catalyzed. Then (I) reacts with the second S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ion with formation of diphenylbenzidine violet (II).

Study of the action of anionic sodium PDS (E-30), C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>SO<sub>3</sub>Na [3] and nonionic oxyethylated alcohols, OC-20, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H; and TS-30, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>30</sub>H [4] on the kinetics and mechanism of the A+P reaction in water-EtOH solutions allowed us to assume that the polar part accelerates the reaction and the nonpolar part retards it. It is the result of the fact that the reactants are localized in different zones of micelles [9]. At [OC-20]<sub>0</sub> ≥ 0.053 M, the reaction is stopped at the stage of TPhH formation. TPhH is more lipophilic than A. So when micelles are present, it will be localized in the hydrophobic parts of the micelles where the entry of water soluble P is not probable. For this reason, in the absence of micelles, the reaction stoichiometry is 2P:1A in H<sub>2</sub>O+ EtOH solution, but when micelles are present it becomes, 1P:1A.

On the basis of literature as well as our data on mechanism of diphenylamine oxidation by persulfate the dual role of H<sup>+</sup> ions in the process of oxidative polymerization of aromatic amines is shown. They are both stabilizing of cation radicals of aromatic amines and catalyzing benzidine rearrangement of corresponding intermediate products.

In this report studied the influence of cationic surfactants (catamine and dodecyltrimethylammonium chloride (DDAC) on the rate of diphenylamine oxidation by peroxidsulfate in 50% water-ethanol and 33% water-dioxane mixtures with the same dielectric constant. In water-ethanol solutions the rate of the reaction depends on concentration DDAC had maximum and in water dioxane solutions at [DDAC] ≤ 5.6 · 10<sup>-3</sup> M it increases. The obtained results are discussed taking into account electrostatic and hydrophobic interaction between micelles and reagents.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян М.Г.* Автореф. дисс. "Кинетика и механизм окисления арил- и алкиламино персульфатом калия" канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 153 с.
- [2] *Naylor F., Saunders B.* // J.Chem., Soc., 1950, p. 3519.
- [3] *Mizoguchi T., Adams R.* // J.Am.Soc., 1962, v. 84, p. 2058.
- [4] *Победимский Д.Г., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б.* // Журнал физической химии, 1968, т. 42, №6, с. 1436.

- [5] *Фендлер Е., Фендлер Дж.* Методы и достижения в физико-органической химии. М., Мир, 1973, с. 222.
- [6] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Аштян А.П.* // Арм.хим.ж., 1978, т. 31, №5, с. 291.
- [7] *Геворкян М.Г., Карапетян Т.Г., Марьянян А.И., Левонян А.В., Мелконян Л.Г.* // Арм.хим.ж., 1978, т. 31, №5, с. 296.
- [8] *Reigelman S., Allawala N.A., Hrenoff M.K., Stratt L.A.* // J. Coll. Sci., 1958, v. 13, p. 208.
- [9] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Кишоян В.С.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №5, с. 348.
- [10] *Яцимирский А.К., Осипов А.П., Мартинек К., Березин И.В.* // Коллоидный журнал, 1975, т. 37, с. 526.
- [11] *Келети Т.* Основы ферментативной кинетики. М., Мир, 1990, 398 с.
- [12] *Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2001, №1, с. 65.
- [13] *Wei Y., Iang G.-W., Chan Ch.-Ch., Hsuck K.F., Hariharan R.* // J. Phys. Chem., 1990, v. 94, №19, p. 7716.
- [14] *Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L.* // J. Phys. Chem., 1992, v. 96, №16, p. 6777.
- [15] *Neudeck A., Petr A., Dunscha L.* // Synth. Met., 1999, v. 107, №3, p. 143.
- [16] *Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П.* // ВМС. сер.А, 2000, т.42, N12, с.2089.
- [17] *Матнишян А.А.* // Еникалоповские чтения. Сборник тезисов, Ереван, 2001, с.18.
- [18] *Athawale A., Deore B.A., Chabukswar V.V.* // Materials Chem and Phys., 1999, v. 58, №1, p. 94.
- [19] *Chung Ch.-Y., Wen T.-Ch., Gopalan A.* // Electrochem. Acta, 2001, v. 47, №3, p. 423.
- [20] *Wen T.-Ch., Sivakumar C., Gopalan A.* // Electrochem. Acta, 2001, v. 46, №7, p. 1071.
- [21] *Матнишян А.А.* // ВМС, сер.А, 2000, т. 42, №3, с. 417.
- [22] *Alva K.Sh., Marx K.A., Kumar J., Tripathy S.K.* // Macromol. Rapid Commun., 1996, v. 17, p. 859.
- [23] *Помогайло А.Д.* // Успехи химии, 2000, т. 69, №1, с. 60.
- [24] *Мальцев В.И., Лебедева В.Б., Ицкович В.А., Петрова А.А.* // ВМС, 1962, т. 4, №6, с. 848.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.183.23 + 678.744.72

**ОБРАЗОВАНИЕ КОАЦЕРВАТОВ В СИСТЕМЕ КОЛЛОИДНЫЙ ДИОКСИД  
КРЕМНИЯ – ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ**

**Г. Г. БАЛАЯН, С. С. АЙРАПЕТЯН, М. А. МЕЛКУМОВ и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 2000

Изучена коацервация в системе коллоидный диоксид кремния – поливиниловый спирт в интервале значений pH 2 ÷ 5. Установлена зависимость между количеством образовавшихся коацерватов и молекулярной массой полимера, а также содержанием в нем ацетатных групп. Показано, что коацервация происходит при определенном соотношении диоксид кремния – поливиниловый спирт в растворе, соответствующем полному экранированию гидрофильных поверхностных силанольных групп частиц коллоидного диоксида кремния адсорбированными молекулами поливинилового спирта.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 8.

Известно, что водорастворимые полимеры могут быть использованы для стабилизации или дестабилизации коллоидных растворов, а также придания им требуемых свойств [1-3]. Комбинации коллоидного диоксида кремния с поливиниловым спиртом (ПВС) и происходящее при этом адсорбционное взаимодействие изучены довольно обстоятельно [4-6]. Отмечено [4,5], что в области pH среды 2(3 при концентрациях ПВС, соответствующих образованию на поверхности коллоидных частиц диоксида кремния монослоя адсорбированных молекул полимера, имеет место коацервация коллоидной системы. Причем степень коацервации с ростом содержания ПВС проходит через максимум. Однако механизм рестабилизации коллоидной системы (т. е. разрушение и исчезновение коацерватов) не комментируется.

Кроме того, имеющиеся литературные данные не позволяют однозначно установить зависимость степени коацервации от таких важных параметров ПВС, как его молекулярная масса и содержание ацетатных групп.

Ранее при изучении адсорбционного взаимодействия в системе коллоидный диоксид кремния – ПВС [6] нами было замечено, что коацервация может иметь место и при более высоких значениях pH среды. Там же было показано,

что величины адсорбции зависят от рН среды, молекулярной массы полимера и содержания в нем ацетатных групп. Было предложено соотношение, связывающее предельные величины адсорбции – А (емкость монослоя) с молекулярной массой полимера – М и плотностью полимерных клубков – ρ (зависящей от содержания в них ацетатных групп):

$$A \approx (1/n) \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{2/3},$$

где n – коэффициент, зависящий от формы макромолекул.

Если причиной коацервации является адсорбция, то она должна также зависеть от М и ρ (при фиксированных значениях рН среды).

Вышеуказанные вопросы требуют изучения в связи с возможностью получения в коацерватах микросферических частиц диоксида кремния, а также других материалов, синтез которых основан на золь-гель процессах [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования коацервации в системе коллоидный диоксид кремния – ПВС в области рН 2÷5 в зависимости от молекулярной массы полимера и содержания в нем ацетатных групп.

### Методика эксперимента

В работе использовали коллоидный диоксид кремния (деионизированный гидрозоль диоксида кремния с рН 2,5, полученный обработкой исходного щелочного гидрозоля катионообменной смолой КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>-форме) с удельной поверхностью частиц  $2,3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$  и содержанием диоксида кремния 25% масс. Он представляет собой монодисперсные, неагломерированные, сферические частицы диоксида кремния, диспергированные в воде, и синтезирован из раствора полисиликата натрия методом ионного обмена, описанным в [8].

Основные показатели использованных в работе различных типов ПВС представлены в таблице.

Были приготовлены водные растворы ПВС с концентрацией  $50 \cdot 10^{-3} \text{ кг/л}$ . Во всех экспериментах использовали только свежеприготовленные растворы, поскольку с течением времени при указанной концентрации возможно образование ассоциатов макромолекул ПВС.

Методика эксперимента заключается в следующем. В мерную емкость помещается определенное количество гидрозоля диоксида кремния и к нему при перемешивании добавляется заданный объем раствора ПВС. Объем полученной смеси доводится до метки дистиллированной водой; при этом во всех опытах концентрация гидрозоля по диоксиду кремния обеспечивается постоянной и равной 40 г/л. Более подробно методика приготовления исходных смесей гидрозоль диоксида кремния – ПВС описана в [6].

**Основные показатели использованных поливиниловых спиртов**

Наименование показателя	Марка ПВС		
	18/11	16/1	5/9
Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора 20°C, <i>мПа·с</i>	18,4	16,9	4,8
Массовая доля ацетатных групп, %	10,8	0,7	6,6
Среднестатистическая молекулярная масса	65000	50000	25000
Растворимость в воде, %	99,5	99,5	99,5

Было замечено, что при содержании в смеси небольших количеств ПВС гидрозоль остается агрегативно устойчивым. По мере увеличения концентрации полимера в системе появляется вторая жидкая студнеобразная фаза, локализуемая в нижней части реакционной системы. Происходит образование коацерватной фазы, объем которой увеличивается с ростом концентрации ПВС. Для установления равновесия приготовленные смеси выдерживались в течение суток, затем производилось разделение фаз центрифугированием при ускорении 10000 g (в этих условиях обеспечивается полное разделение фаз) и в супернатанте гравиметрическим методом (погрешность определения 5%) определяли содержание диоксида кремния. По разности исходной и равновесной концентраций определяли долю диоксида кремния в коацерватной фазе в общем содержании диоксида кремния в системе (степень коацервации).

Все опыты были проведены при комнатной температуре.

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 и 2 представлены зависимости процентного содержания диоксида кремния в коацерватной фазе (относительно всего количества диоксида кремния в системе) от массового отношения  $\text{SiO}_2/\text{ПВС}$  во всей системе для различных типов ПВС и различных значений pH среды. Характерной особенностью всех представленных кривых является наличие максимума содержания диоксида кремния в коацерватной фазе, соответствующего определенному массовому отношению  $\text{SiO}_2/\text{ПВС}$  во всей системе, приблизительно равному 10(15). Наиболее сильно представленная зависимость проявляется в случае ПВС 18/11, имеющего наибольшую молекулярную массу и наибольшее содержание ацетатных групп. При значении отношения  $\text{SiO}_2/\text{ПВС} \cong 10$  почти 80% всего диоксида кремния находится в коацерватной фазе. Рост pH приводит к резкому снижению степени коацервации (кр. 1-3 на рис. 1).

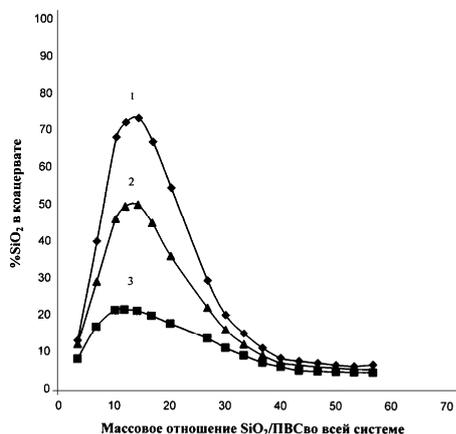


Рис. 1. Зависимость степени коацервации от массового отношения SiO<sub>2</sub>/ПВС во всей системе для ПВХ 18/11: кр. 1 – pH 2,0; кр. 2 – pH 3; кр. 3 – pH 5.

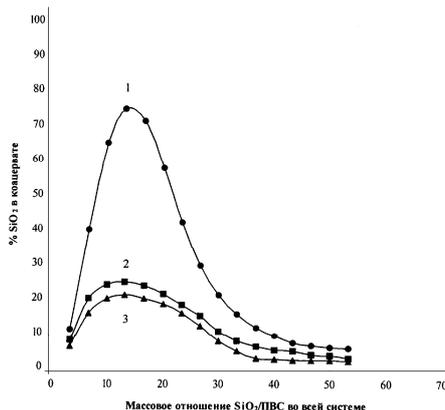


Рис. 2. Зависимость степени коацервации от массового отношения SiO<sub>2</sub>/ПВС во всей системе при pH 2,0: 1 - ПВХ 18/11; 2 – ПВХ 16/1; 3 – ПВХ 5/9.

Анализ кр. 1 и 2 на рис. 2 показывает, что, несмотря на близость молекулярных масс (65000 и 50000), в присутствии ПВХ 18/11 степень коацервации существенно выше, чем в присутствии ПВХ 16/1. При близости молекулярных масс содержание ацетатных групп в ПВХ 18/11 (10,8 масс.%) значительно превышает их содержание в ПВХ 16/1 (0,7 масс.%). Это позволяет заключить, что с ростом содержания ацетатных групп в полимерной цепи растет и степень коацервации в системе гидрозоля диоксида кремния – ПВХ. Об этом свидетельствует также то, что образование коацерватов при pH 5,0 наблюдается только в присутствии ПВХ 18/11 (рис.1).

Учитывая вышеизложенное и анализируя кр. 2 (ПВС 16/1) и 3 (ПВС 18/11) на рис. 2, можно с достаточным основанием оценить характер влияния молекулярной массы полимера на степень коацервации коллоидного диоксида кремния. Более высокие значения степени коацервации в присутствии ПВХ 16/1 (содержание ацетатных групп – 0,75 масс.%, M – 50000) по сравнению с ПВХ 5/9 (содержание ацетатных групп – 6,6 масс.%, M – 25000) указывают на то, что поливиниловые спирты с большей молекулярной массой более эффективны в процессах формирования коацерватов.

С ростом адсорбции полимера происходит постепенное заполнение поверхности коллоидных частиц диоксида кремния сегментами полимерной цепи. Их гидрофильная часть (СНОН) образует водородные связи с поверхностными силанольными группами частиц гидрозоля диоксида кремния ( $\equiv\text{SiOH}$ ), а гидрофобная часть направлена в сторону водной фазы. Образующийся на поверхности частиц диоксида кремния слой адсорбированных макромолекул ПВХ приводит к постепенной гидрофобизации поверхности. Коацервация наступает, вероятно, тогда, когда большая часть поверхностных гидрофильных силанольных групп экранирована адсорбированными макромолекулами ПВХ.

Рост содержания ПВС приводит к увеличению степени коацервации, которая достигает максимума при массовом отношении  $\text{SiO}_2/\text{ПВС} \approx 10 \div 15$ . При дальнейшем увеличении содержания ПВС наблюдается рестабилизация коллоидного диоксида кремния (резкое уменьшение степени коацервации), что, очевидно, является следствием перераспределения макромолекул ПВС в поверхностном слое. Механизм этого явления достаточно сложен и требует дополнительного изучения.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что степень коацервации в системе коллоидный диоксид кремния – ПВС растет с ростом молекулярной массы полимера, содержания в нем ацетатных групп и падает с ростом значений pH среды. Именно так от указанных факторов зависит и адсорбция ПВС на поверхности частиц коллоидного диоксида кремния [6].

### **ԿՈԱՑԵՐՎԱՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԿՈԼԼՈԻԴԱՅԻՆ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴ - ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ**

#### **Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԵԼԿՈՒՄՈՎ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է կոացերվացիան կոլոիդային սիլիցիումի դիօքսիդ - պոլիվինիլային սպիրտ (ՊՎՍ) համակարգում pH 2÷5 և ՊՎՍ-ի կոնցենտրացիայի լայն տիրույթում:

Հաստատվել է, որ կոացերվացիայի աստիճանը աճում է ՊՎՍ-ի մոլեկուլային զանգվածի և նրանում ացետատային խմբերի պարունակության աճմանը զուգընթաց և նվազում է միջավայրի pH-ի արժեքների աճման հետ:

Կոացերվացիան տեղի է ունենում այն ժամանակ, երբ կոլոիդային սիլիցիումի դիօքսիդի մասնիկների մակերեսը պատվում է ՊՎՍ-ի ադսորբված և որոշակի կերպով ուղղորդված մակրոմոլեկուլների շերտով:

### **FORMATION OF COACERVATES IN THE COLLOIDAL SILICA – POLYVINYL ALCOHOL SYSTEM**

#### **H. G. BALAYAN, S. S. AYRAPETYAN, M. A. MELKUMOV and H. G. KHACHATRYAN**

The coacervation in the colloidal silica – polyvinyl alcohol (PVA) in the range of pH values 2÷5 and wide range of PVA concentrations have been studied. The formation of coacervate phase was evaluated by coacervation level, which is part of silica in coacervate phase in comparison with overall content of silica in the system. All experiments proceeded at the room temperature.

It has been shown that coacervation level increases with the increasing of PVA molecular weight, content of acetate groups in it and decreases with the increasing of pH values. Above-mentioned peculiarities of coacervation are in correlation with peculiarities of adsorption interaction in the colloidal silica – PVA system.

The coacervation proceeds when the surface of colloidal silica particles cover by the layer of adsorbed and definitely oriented PVA macromolecules. In this time the polar groups of PVA macromolecules (-CHOH-) are oriented towards silanol groups ( $\equiv\text{SiOH}$ ) of surface of colloidal silica particles and bind with them by hydrogen bonds. The part of PVA macromolecules, which take place out consist mainly from hydrophobic hydrocarbon segments. As the result the particles of silicon dioxide still hydrophobic and separate as coacervate phase.

With increasing of PVA contents in the system (when SiO<sub>2</sub>/PVA relation is less than 10) the structure of adsorption layer destroy and coacervate phase disappears. Coacervation level reaches its maximum when adsorption of PVA macromolecules on the surface of colloidal silica particles reach maximal values. This corresponds to the SiO<sub>2</sub>/PVA relation values in the whole system become equal approximately 10÷15.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sayor M., Srenivas K.* // Science, 1990, v. 247, №4946, p. 1056.
- [2] *Moall S., Zarrouk H.* // J. of Materials Synthesis and Processing, 1999, v. 7, №3, p. 137.
- [3] *Балаян Г. Г., Хачатрян А.Г.* // Тезисы докладов Республиканского симпозиума “Химическая наука Армении на пороге XXI века”, Ереван, 18-20 мая 2000 года; Ереван, изд. НАН РА, с. 78.
- [4] *Thadros Th.F.* // J. of Colloidal and Interface Science, 1978, v. 64, №1, p. 36.
- [5] *Per R.K.* // J. of Colloidal and Interface Science, 1979, v. 51, №3, p. 388.
- [6] *Балаян Г.Г., Вартикян Р.М., Айрапетян О.Х.* // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №1, с. 45.
- [7] *Айлер Р.* Химия кремнезема, М., Мир, 1982, ч. 2, с. 712.
- [8] *Балаян Г.Г., Гюльбемян Ж.Х., Карапетян А.А., Бабаян С.Г.* // А. с. СССР 1452789 (1989) // Б.И. 1990, №3.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.127:547.294

**ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГИДРАЗИДОВ В  
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Լ. Ր. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ր. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Տ. ԱՐՄՈՒՅԱՆ,  
Թ. Վ. ԿՈՇԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

Горисский филиал Государственного инженерного университета Армении  
Ереванский государственный университет

Поступило 8 XI 1999

Исследовано влияние гидразида 4-оксибутановой кислоты и 3-метил-4-(2-гидра-  
зинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-она на процесс инициированного окисления кумола,  
холестерилпропионата и полиоксиэтилированного гексадеканола. Установлено, что во  
всех случаях оба гидразида проявляют ингибирующее действие. По эффективности и  
емкости ингибирования они не уступают классическому ингибитору  $\alpha$ -нафтолу, не  
обладают токсичностью, а способы их синтеза выгодно отличаются простотой и  
экономичностью.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 14.

При стабилизации углеводов и полимерных материалов на практике  
широко используются такие антиоксиданты, как замещенные и незамещенные  
фенолы и ароматические амины [1,2]. Основным недостатком этих продуктов  
является их токсичность [3,4].

С целью поиска нетоксичных антиоксидантов в настоящей работе ис-  
следована ингибирующая способность некоторых гидразидов в реакциях  
окисления углеводов. Выбор этих гидразидов обоснован тем, что они, во-  
первых, не токсичны ( $LD_{50} = 8000 \text{ мг/кг}$ ) [5]; во-вторых, содержат остатки  
алифатических аминов, которые работают как ингибиторы окисления [6,7]; в  
третьих, способы их синтеза не трудоемки и экономичны [8].

## Экспериментальная часть

В качестве гидразидов были использованы гидразид 4-оксибутановой кислоты (I) и 3-метил-4-(2-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-он (II). Способы синтеза и методы очистки гидразидов приведены в работах [8,9].

В качестве окисляющихся веществ использовали кумол, закономерности окисления которого описаны в литературе [1], полиоксиэтилированный гексадеканол (ОС-20) и холестерилпропионат (ХПр). Иницированное окисление кумола и ХПр осуществляли в растворе хлорбензола, а ОС-20 – в бидистиллированной воде при 338-355 К. Инициаторами окисления служили азодиизобутиронитрил (АИБН, для кумола и ХПр) и персульфат калия (ПК, для ОС-20). Способы очистки кумола, хлорбензола, АИБН, ХПр и ПК соответственно даны в работах [7,10,11]. ОС-20 специальной очистке не подвергался. За скоростью окисления следили по поглощению кислорода на газометрической установке с автоматическим регулированием давления. Концентрации кумола и ХПр во всех опытах составляли соответственно 4,3 и 0,5 моль/л, а концентрация ОС-20 варьировалась в пределах (0,125-1)  $10^{-2}$  моль/л.

## Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что иницированное окисление кумола, ХПр и ОС-20 протекает по радикально-цепному механизму. Причем начальные скорости поглощения кислорода для кумола и ХПр описываются уравнением

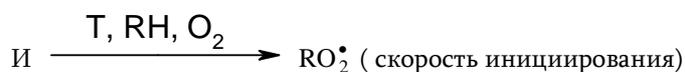
$$V_{O_2} = k_2 [RH] V_i^{1/2} / k_6, \quad (1)$$

а для ОС-20 – уравнением

$$V_{O_2} = a[RH]V^{1/2}/(b+c[RH]), \quad (2)$$

где [RH] – концентрация окисляемого вещества,  $V_i$  – скорость иницирования (для АИБН  $k_i = \exp(-30800/RT) c^{-1}$  [12], а для ПК  $k_i = 4,04 \cdot 10^{16} \exp(-33700/RT)$ ,  $k^2$  и  $k^6$  – соответственно константы скорости реакции продолжения ( $RO_2^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$ ) и обрыва ( $RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \longrightarrow$  продукты) цепей.

В присутствии ингибиторов простейшую схему иницированного окисления углеводов можно представить в следующем виде





где И – инициатор, InH – ингибитор, In – радикал ингибитора. При выполнении условия  $f[\text{InH}] \gg k_6[\text{RO}_2^\bullet]$  для скорости окисления получается выражение:

$$V_{\text{O}_2} = k_2[\text{RH}] V_i / f k_7[\text{InH}], \quad (3)$$

где  $f$  – коэффициент (емкость) ингибирования, равный числу обрываемых цепей одной молекулой ингибитора.

Если ингибитор расходуется только в реакции обрыва цепей, то период индукции ( $\tau$ ) – время действия ингибитора

$$\tau = f [\text{InH}]_0 / V_i. \quad (4)$$

Определение активности ингибитора сводится к определению параметров  $f$  и отношения  $k_2/k_7$ . В случае сильных (активных) ингибиторов уравнение (3) не приемлемо для определения отношения  $k_2/k_7$ , поскольку в их присутствии практически полностью затормаживается процесс окисления ( $V_{\text{O}_2} \approx V_i$ ). Для активных ингибиторов  $k_2/k_7$  определяется из той же кинетической кривой с использованием уравнения (5) [13].

$$\Delta [\text{O}_2] / [\text{RH}] = -k_2 \ln(1-t/\tau) / k_7, \quad (5)$$

где  $\Delta[\text{O}_2]$  – концентрация поглощенного кислорода за время  $t$ , ( $\tau$  – период индукции, который определяется графически на кинетических кривых поглощения кислорода по координате точки пересечения двух прямых с  $\text{tg}\alpha_1$  ( $2\text{tg}\alpha_2$ ) (рис.1, кр.3).

На рис.1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода иницированного окисления кумола в присутствии различных концентраций продуктов (I) и (II). Видно, что (кр. 2 и 3) появляются четко выраженные периоды индукции, которые спрямляются в координатах уравнения (4), (пр. 4 и 5). Из углового коэффициента этих прямых были рассчитаны значения  $f$ , характеризующие емкость ингибитора. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Для сравнения там же приводятся значения  $k_2/k_7$  и  $f$  для  $\alpha$ -нафтола – классического антиоксиданта для углеводородов.

Параметр  $k_2/k_7$ , характеризующий ингибирующую активность исследованных веществ при окислении кумола, ОС-20 и ХПр, определяли, спрямляя кинетические кривые поглощения кислорода в координатах уравнения (5) (рис.2). Отметим, что аналогичные зависимости были получены также и при окислении ОС-20 и ХПр. Вычисленные таким способом значения  $k_2/k_7$  для ингибиторов (I), (II) и  $\alpha$ -нафтола при окислении кумола, ОС-20 и ХПр приведены в таблице.

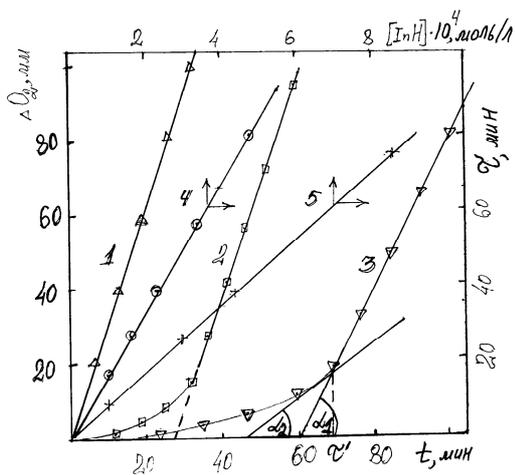


Рис.1. Кинетические кривые поглощения кислорода окисляющимся кумолом в отсутствие (1) и в присутствии ингибиторов I (2,  $[InH] = 1,6 \cdot 10^{-4}$ ,  $V_i = 2,1 \cdot 10^{-7}$ ) и II (3,  $[InH] = 7,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $V_i = 7,29 \cdot 10^{-7}$  моль/л с). Зависимость периодов индукции окисления кумола от концентрации I (4,  $V_i = 2,1 \cdot 10^{-7}$ ) и II (5 и  $V_i = 7,29 \cdot 10^{-7}$  моль/л с).  $T = 355$  К.

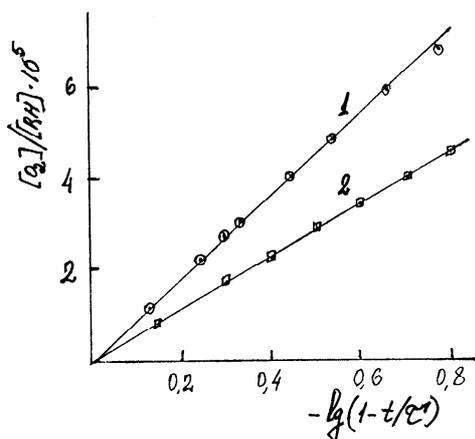


Рис. 2. Зависимость параметра  $[O_2]/[RH]$  от  $\lg(1-t/\tau)$  окисляющегося кумола в присутствии ингибиторов I (1) и II (2).  $[RH] = 4,3$  моль/л,  $T = 355$  К.

Из таблицы следует, что оба исследованных вещества проявляют ингибирующее действие как для замещенных ароматических углеводородов (кумол), так и для простых (ОС-20) и сложных эфиров (ХПр). Причем значения  $f$  в случае ингибитора (II) во всех случаях больше двух. Это связано с тем, что в продуктах (I) и (II) ингибирующими служат (NH группы, число которых в (II) в два раза больше, чем в (I).

Вычисленные значения  $k_2/k_7$  в ОС-20 и ХПр для обоих ингибиторов соответственно, на один и два порядка больше, чем для кумола. Это можно объяснить тем, что молекулы ингибитора существенно пассивируются из-за образования водородных связей типа  $InH \dots RH$  или  $InH \dots RO_2$  [11], что приводит к уменьшению константы скорости реакции  $K_7$ .

Значения  $k_2/k_7$  и коэффициентов  $f$  для гидразидов (I) и (II) и  $\alpha$ -нафтола в окисляющихся кумоле, ХПр и ОС-20

Ингибитор	Т, К	Оксиляемое вещество						
		Кумол			ХПр		ОС-20*	
		$f$	$k_2/k_7 \cdot 10^5$	$k_7 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с	$f$	$10^4 \cdot$ $k_2/k_7$	$f$	$10^3 \cdot$ $k_2/k_7$
I	338	2,2	2,65	0,81	1,7	4,43	2,0	—
I	343	2,0	2,97	0,89	2,0	4,75	1,8	—
I	350	2,3	3,47	1,02	1,9	5,24	2,2	—
I	355	2,1	3,86	1,12	1,8	5,60	1,9	2,8
II	338	4,1	1,73	1,24	2,9	4,06	3,2	—
II	343	3,8	1,92	1,38	2,6	4,28	2,7	—
II	350	3,5	2,23	1,59	2,7	4,58	2,9	—
II	355	3,5	2,47	1,75	2,5	4,80	2,8	3,0
$\alpha$ -нафтол	355	2,0	2,47	1,75	2,0	—	2,0	7,5

\* – Здесь  $k_2/k_7$  является эффективной величиной, поскольку при инициированном окислении ОС-20 вместо уравнения (3) получается более сложное выражение  $(k_2 + k_2'k_p)V_i / (K_7 + k_7'k_p[RH])f[InH]$ .

Учитывая, что для кумола  $K_2 = 4,677 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$  [14], из приведенных в таблице отношений  $K_2/K_7$  для исследованных двух ингибиторов были вычислены значения константы скорости реакции  $K_7$  при различных температурах. Результаты этих расчетов также приведены в таблице. При спрямлении их в координатах  $\lg K_7 - T^{-1}$  получается, что для ингибитора(I)

$$K_7 = 6,61 \cdot 10^6 \exp(-4500/RT), \text{ л/моль с,}$$

а для ингибитора (II)

$$K_7 = 1,58 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT), \text{ л/моль с.}$$

Сравнивая полученные значения  $K_7$ , а также приведенные в таблице значения  $f$  с этими же параметрами классического ингибитора  $\alpha$ -нафтола, можно заключить, что исследованные нами гидразиды являются активными ингибиторами окисления кумола, ХПр и ОС-20. Для рекомендации изученных гидразидов в качестве антиоксидантов для других объектов ведутся соответствующие исследования.

### ՀԻՂԻՍԱԶԻԴՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՐԱՑՆԱՆՈՂ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՕՔՍԻՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,  
Տ. Վ. ԴՈՉԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 4-օքսիբուտանաթթվի հիդրազիդի և 3-մեթիլ-4-(2-հիդրազինակարբիլ-2-պիրազոլին-5-օնի) ինհիբիրացնող հատկությունների ազդեցությունը կումոլի, խոլեստերիլ պրոպիոնատի և ՕՑ-20-ի օքսիդացման ռեակցիաների վրա: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում երկու հիդրազիդներն էլ հանդիսանում են օքսիդացման ռեակցիայի ինհիբիտորներ: Ընդ որում իրենց ակտիվությամբ (ըստ  $RO_2^* + InH \rightarrow ROOH + In^*$  ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքի և քանակաչափական  $f$  գործակցի) նրանք չեն զիջում դասական դարձած այնպիսի ինհիբիտորի, ինչպիսին  $\alpha$ -նաֆթոլն է:

### THE INHIBITING ABILITY OF HYDRAZIDES IN OXIDATION REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

L. R. VARDANYAN, R. L. VARDANYAN, V. S. HARUTYUNYAN,  
T. V. KOCHIKYAN and A. A. AVETISYAN

The influence of 4-oxy butane acid and 3-methyl-4-(2-hydrazinocarbonylethyl)-2-pyrazoline-5-on on the initiated oxidation of cumole, cholesteryl propionate and polyoxyethyl hexadecanole has been studied. In all of the cases both of the hydrazides were established to exhibit an inhibiting effect, not inferior in to the classic inhibitor- $\alpha$ -naphthole in regard to effectiveness and capacity of inhibition.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
- [2] *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, РАН, 1997.
- [3] *Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде.* Л., Химия, 1975, с.310.
- [4] *Вредные вещества в промышленности.* Л., Химия, 1976, с.362.
- [5] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Аветисян А.А., Кинзирский А.С.* Актуальные проблемы экспериментальной и клинической медицины. Изд. Минздрава РА, Ереван, 1998, с. 409.
- [6] *Александров А.Л., Краснова Л.Д.* // Изв.АН СССР; сер.хим., 1980, №11, с. 2469.
- [7] *Карамян Э.Г., Арутюнян Р.С., Варданян Р.Л., Бейлерян Н.М.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, №2, с. 275.
- [8] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 33, №8, с. 523.
- [9] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И., Антадзе М.Г.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 33, №11, с. 688.
- [10] *Лабораторная техника органической химии* // под ред. Б.Кейла. М., Мир, 1966.
- [11] *Варданян Р.Л., Григорян З.А.* // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, №8, с. 610.
- [12] *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с. 51.
- [13] *Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Феодорова В.В.* // Кинетика и катализ, 1975, т. 16, №1, с. 332.
- [14] *Гапанова М.С., Федотова Т.В., Цепалов В.Ф., Лебедев Я.С.* // Кинетика и катализ, 1971, т. 12, №5, с. 1137.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.+548.6+542.0

### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ce-Ni-Co-Mo

Р. В. КАЛАГОВА, Н. И. КАЛОЕВ, А. И. МАРТИРЯН,  
Г. Г. ГРИГОРЯН и Л. Г. АРУСТАМОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 21 VII 1998

Установлены фазовые равновесия в системе кобальт-никель-молибден. Установлен характер взаимодействия фаз в части четверной системы Ce-Ni-Co-Mo в области существования соединений  $CeCo_5$  и  $Ce_2Co_{17}$  при содержании в системе 3 ат. % Mo. На основании полученных результатов построена схема распределения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo при 773 К. Установлена область существования ферромагнетизма.

Рис. 2, библиографических ссылок 16.

Взаимодействие в двойных системах церия с кобальтом и никелем изучено достаточно подробно [1-5]. Сведений о строении системы церий-молибден в литературе нет из-за экспериментальных трудностей получения сплавов этих двух металлов, очень сильно отличающихся по температурам плавления: 1077 (Co) и 2895 К (Mo). Изучена лишь взаимная растворимость компонентов [6,7], но не определен характер их взаимодействия. Имеются и некоторые сведения о диаграммах состояния РЗМ-Mo. Так, установлено, что диаграммы состояния систем скандий-молибден [8] и иттрий-молибден [9] имеют эвтектический состав. Интерметаллические соединения не обнаружены и в системах гадолиний-молибден [10] и {эрбий-лютеций}-молибден [11].

Имеются также сведения о строении некоторых тройных систем: молибден-церий-никель при 773 К в богатой никелем области [12] и молибден-иттрий-никель при 870 К [13]. Из литературы известно, что в тройных системах РЗМ с металлами триады Fe (Co, Ni) образуется тройная тетрагональная фаза

типа  $\text{ThMn}_{12}$ , обладающая магнитными свойствами и родственная бинарным интерметаллидам в системах РЗМ-Ме.

Результаты собственных экспериментов [12] и приведенные в литературе [14] данные показали, что тройное интерметаллическое соединение типа  $\text{ThMn}_{12}$  в системах Ce(Y)-Ni-Mo не образуется. При этом все двойные интерметаллические соединения системы Ce(Y)-никель (за исключением  $\text{Y}_3\text{Ni}$  и  $\text{Y}_2\text{Ni}_{17}$ , образующихся в системе Y-Ni-Mo) взаимодействуют с тройным твердым раствором на основе молибдена, что приводит к образованию узких двухфазных областей и трехфазных полей.

В настоящей статье рассмотрено взаимодействие фаз в четверной системе Ce-Ni-Co-Mo в области, богатой кобальтом по разрезу  $\text{CeMe}_5$  (где Me (Co, Ni), содержащей 3 ат. % молибдена.

### Методика эксперимента

Использованы микроструктурный, рентгенофазовый, локальный рентгеноспектральный методы физико-химического анализа.

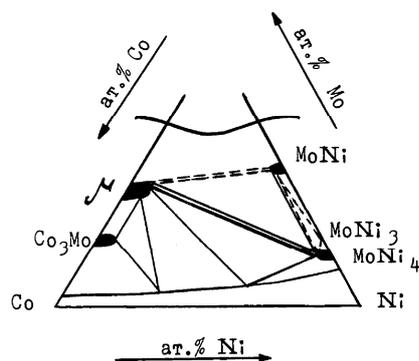
Сплавы выплавляли в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона из предварительно спрессованных никеля, кобальта, церия и молибдена высокой чистоты (99.99, 99.95, 99.56 и 99.95% по массе, соответственно). Угар составляет 2% по массе.

Гомогенизацию проводили в течение 800 ч при  $1000^\circ\text{C}$  и на протяжении 800 ч при  $500^\circ\text{C}$  с последующей закалкой в ледяной воде. Микроструктуру образцов изучали травлением предварительно отполированных образцов насыщенным спиртовым раствором  $\text{FeCl}_3$  с последующим фотографированием на микроскопе "МИМ-7" при увеличении 500. Рентгенофазовый анализ был выполнен при помощи дифрактометра "HZG-4B" на кобальтовом  $K_\alpha$ -фильтрованном излучении.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Физико-химический анализ молибдена позволил установить, что превращения характеризуются лишь незначительным проникновением молибдена в систему твердого раствора на основе исходных компонентов кобальта и никеля и двойных интерметаллических соединений систем Co-Mo и Ni-Mo. В области сплавов с содержанием молибдена до 50 ат. % между исходными компонентами – кобальтом и никелем – образуется (-фаза, проникающая в тройную систему не менее, чем на 3,5, и не более, чем на 17 ат. %. При этом образуется следующий ряд соединений:  $\text{Co}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$ ,  $\text{NiMo}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Твердые растворы на основе интерметаллических соединений систем Co-Mo и Ni-Mo имеют узкие области гомогенности и незначительно (не более 3 ат. %) проникают в тройную систему вдоль соответствующих по составу изоконцентрат молибдена. Установлено, что только фаза  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$  (l) проникает в систему Ni-Co-Mo приблизительно

на 10 ат. %. Все образующиеся соединения взаимодействуют с (-твердым раствором, образуя при этом области двух- и трехфазных равновесий (рис.1). Полученные данные хорошо коррелируются с данными работы [14].



Рисх 1х Схема фазовых равновесий в системе Ni-Co-Mo

В системах церий-кобальт и церий-никель образуется большое число интерметаллических соединений, имеющих узкие концентрационные интервалы устойчивости. Указанные соединения являются либо фазами Лавеса, либо генетически с ними связаны. Подтверждено существование в системе церий-никель-молибден двойных интерметаллических соединений, таких, как  $CeNi$ ,  $CeNi_2$ ,  $CeNi_3$ ,  $Ce_2Ni_7$ ,  $CeNi_5$ ,  $MoNi_4$ ,  $MoNi_3$  и  $MoNi$ . Не обнаружено соединение с максимальным содержанием церия, идентифицированное в

работе [15] как  $Ce_7Ni_3$  со структурой типа  $Th_7Fe_3$ , которому ранее приписывался состав  $Ce_3Ni$  [3]. Возможно, это связано с чистотой исходных компонентов и различиями во времени отжига. Очевидно, что недостаточным временем отжига можно объяснить и существование фаз  $CeMe_5$  (где  $Me$  (Co, Ni)). В литературе приводятся противоречивые сведения о температурном интервале существования этих соединений, сравнительный анализ которых о стабильности соединений типа  $RCo_5$  (где R – редкоземельный металл) показал, что эвтектоидный распад их на соединения  $R_2Co_7$  и  $R_2Co_{17}$  наблюдается для всех РЗМ.

В системе Ce-Co реализуются следующие интерметаллические соединения:  $CeCo_2$ ,  $CeCo_3$ ,  $CeCo_5$ ,  $Ce_2Co_7$ ,  $Ce_2Co_{17}$ ,  $Ce_{24}Co_{11}$ . При этом фаза  $Ce_5Co_{19}$ , о которой есть сведения в литературе [2], реализующаяся в области концентраций от 77 до 90 ат.% кобальта, нами не обнаружена.

Таким образом, существование при 773К фаз  $CeNi_5$  и  $CeCo_5$ , очевидно, можно объяснить недостаточным временем отжига, при котором может начаться эвтектоидный распад, а также наличием незначительных примесей в исходных металлах.

Взаимодействие компонентов, образующих двойные интерметаллические соединения, и тетрагональной фазы типа  $ThMn_{12}$  ( $\delta$ ), реализующиеся в системе Ce-Co-Mo [16] и обладающие различными кристаллическими структурными типами и стехиометрией, приводит к образованию двух- и трехфазных областей в тройных системах. В случае четверной системы Ce-Ni-Co-Mo развитие этого взаимодействия определяет наличие большого количества двух-, трех- и четырехфазных областей.

Установлено, что при содержании молибдена 3 ат. % (в пределах его растворимости) между интерметаллидами  $CeCo_5$  и  $CeNi_5$  образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 2), характерной особенностью которых является от-

сутствие взаимодействия фаз  $Ce_2Co_{17}$  и  $Ce_2Ni_7$ . При содержании молибдена 3 ат. % в области составов до 17 ат. % церия при 773К в системе Ce-Ni-Co-Mo реализуется одна область четырехфазного равновесия, пять трехфазных и семь двухфазных областей. На рис. 2 области трехфазных равновесий  $CeMe_5+\gamma+Ce_2Co_{17}(Ce_2Ni_7)$  имеют форму треугольников, стороны которых изображены прямыми линиями, вершины треугольников опираются на однофазные области, параллельно распространяющиеся в четверную систему вдоль изоконцентраты церия. Одна из сторон треугольника, ограничивающего трехфазную область  $Ce_2Co_{17}+\gamma+MoCo_3$ , является прямой линией, т.к. через нее указанная трехфазная область граничит с областью четырехфазного равновесия  $Ce_2Co_{17}+\gamma+MoCo_3+\psi$ . Две другие стороны, разделяющие трехфазную область с двухфазными, повторяют форму последних.

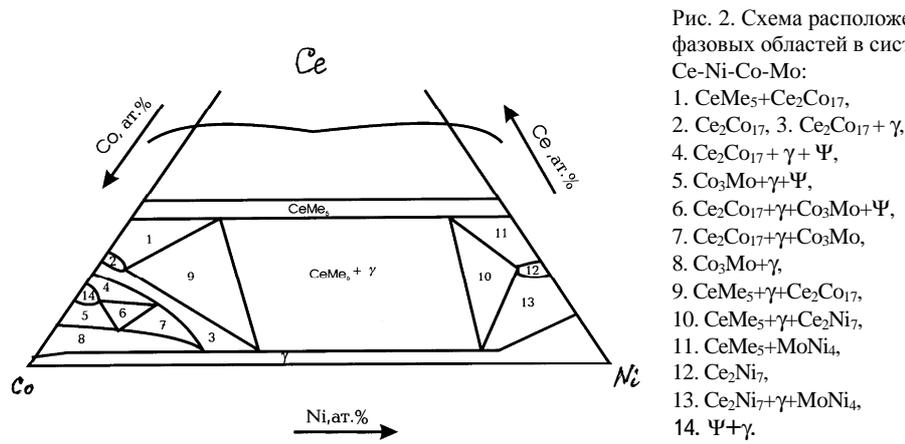


Рис. 2. Схема расположения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo:  
 1.  $CeMe_5+Ce_2Co_{17}$ ,  
 2.  $Ce_2Co_{17}$ , 3.  $Ce_2Co_{17}+\gamma$ ,  
 4.  $Ce_2Co_{17}+\gamma+\psi$ ,  
 5.  $Co_3Mo+\gamma+\psi$ ,  
 6.  $Ce_2Co_{17}+\gamma+Co_3Mo+\psi$ ,  
 7.  $Ce_2Co_{17}+\gamma+Co_3Mo$ ,  
 8.  $Co_3Mo+\gamma$ ,  
 9.  $CeMe_5+\gamma+Ce_2Co_{17}$ ,  
 10.  $CeMe_5+\gamma+Ce_2Ni_7$ ,  
 11.  $CeMe_5+MoNi_4$ ,  
 12.  $Ce_2Ni_7$ ,  
 13.  $Ce_2Ni_7+\gamma+MoNi_4$ ,  
 14.  $\psi+\gamma$ .

Из числа исследованных сплавов наибольший интерес представляют сплавы, обладающие магнитными свойствами. Как видно из рис. 2, между фазами  $CeNi_5$  и  $CeCo_5$  в системе Ce-Ni-Co-Mo при содержании молибдена 3 ат. % существует непрерывный ряд твердых растворов.

Магнитные исследования показали, что сплавы, расположенные по указанному разрезу и содержащие от 0 до 33 ат. % Ni, являются ферромагнитными, а содержащие более 33 ат. % Ni – парамагнитны. При этом обнаруживается определенная стабилизация коэрцитивной силы в интервале от комнатной до 732 К (температура Кюри для  $CeCo_5$ ). Такая стабилизация обусловлена тем, что в указанном интервале температур, исходя из диаграмм состояния двойных систем и схемы расположения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo, в сплавах не происходят фазовые превращения. При увеличении температуры от комнатной до 732 К для всех образцов наблюдается плавное уменьшение намагниченности насыщения от 0,85 Т для  $CeCo_5$  до полного исчезновения ферромагнитных свойств при содержании никеля в сплавах более 33 ат. %. Это связано с усилением теплового движения атомов, вследствие чего наблюдается разупорядочивание магнитных моментов d-элементов в системе Ce-Ni-Co-Mo.

Таким образом, установлен характер взаимодействия фаз в части четверной системы Ce-Ni-Co-Mo в области существования соединений  $CeCo_5$  и  $Ce_2Co_{17}$  при содержании в системе 3 ат. % Mo. На основании полученных результатов построена схема распределения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo при 773 К. Установлена область существования ферромагнетизма.

**Ce-Ni-Co-Mo ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ  
ԵՎ ՖԱԶԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ռ. Վ. ԿԱԼԱԳՈՎԱ, Ն. Ի. ԿԱԼՈԵՎ, Ա. Է. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ,  
Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՈՎԱ**

Որոշված են ֆազային հավասարակշռությունները կոբալտ-նիկել-մոլիբդեն համակարգում:

Որոշված են Ce-Ni-Co-Mo քառյակ համակարգում 3 ատոմական % Mo-ի պարունակությամբ  $CeMe_5$  և  $Ce_2Me_{17}$  միացությունների գոյության մարզում ֆազերի փոխադեցությունների բնույթները: Ստացված տվյալների հիման վրա կառուցված է 3 ատոմական % Mo-ի պարունակությամբ Ce-Ni-Co-Mo համակարգում (773K) ֆազային մարզերի տեղադրման սխեման:

Որոշված է ֆերրոմագնետիզմի գոյության մարզը:

**THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES  
OF Ce-Ni-Co-Mo SYSTEM ALLOYS**

**R. V. CALAGOVA, N. I. CALOEV, A. E. MARTIRYAN,  
G. G. GRIGORYAN and L. G. AROUSTAMOVA**

In the present paper the phase interaction in quaternary Ce-Ni-Co-Mo system in the range rich with Co by the  $CeMe_5$  section (where Me is Co, Ni) at 3 at.% molybdenum content has been discussed.

The alloys were melted in electric arc furnace in purified argon atmosphere, from preliminary pressed fine metals. Homogenization was carried out during 800 hours at 1000°C and during 800 hours at 500°C with consequent hardening in icy water.

The alloys obtained have been underwent to a microstructural, X-ray phase and local X-ray spectral analysis.

Microstructure of samples was studied by etching preliminary polished samples with  $FeCl_3$  saturated alcohol solutions and photographing them on microscope increased 500 times.

The X-ray phase analysis was performed on diffractometer HZG-4B by cobalt  $K\alpha$ -filtered radiation.

The data obtained enabled to established phase equilibrium in Co-Ni-Mo system at 773 K and up to 50 at.% Mo content range.

The formed solution on the basis of initial Co and Ni solid solution penetrates into the triple system not less than 3,5 and not greater than 17 at.%.

The phase interaction nature has been established in a part of quaternary Ce-Ni-Co-Mo system in the  $CeMe_5$  and  $CeMe_{17}$  (where Me is Co, Ni) section existing phase range when Mo content is 3 at.%.

On the basis of results obtained a location scheme for the Ce-Ni-Co-Mo system phase region has been plotted.

On the basis of magnetic property data for alloys of quaternary Ce-Ni-Co-Mo system by the  $\text{CeMe}_{5+3}$  at.% Mo section, the range of ferromagnetism has been determined, when Ni content remains 0-33 at.%.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Buschow K.H.* // Philips Res. Repts, 1971, v. 26, №1, p. 49.
- [2] *Khan Y.* // J. Hess. Comm. Met., 1974, v. 34, № 2, p. 191.
- [3] *Vogel R., Fulling W.* // J. Metallik, 1947, v. 38, p. 102.
- [4] *Гшенейдер К.А.* Сплавы РМЗ. М., Мир, 1965, с. 181.
- [5] *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов. М., Металлургия, 1973, 760 с.
- [6] *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов. М., Металлургия, 1970, 455 с.
- [7] *Савицкий Е.М., Барон В.В., Тао Т.Т.* // Металлургия и топливо, 1962, № 1, с. 156.
- [8] *Еременко В.Н., Буянов Ю.Н., Общенко Н.М.* Физико-химические свойства сплавов рения. М., Мир, 1979, с. 27.
- [9] *Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров Н.В., Чистяков О.Д.* // Журнал неорганической химии, 1961, № 7, с. 1732.
- [10] *Baenziger N.C., Moriasty J.L.* // Acta Cryst., 1961, №14, p. 948.
- [11] *Elliot R.P.* // Proc. of the Fourth conf. (New York, 1964), 1965, p. 215.
- [12] *Колагова Р.В., Калоев Н.И., Соколовская Е.М.* // Цветная металлургия, 1988, № 2, с. 122.
- [13] *Соколовская Е.М., Калоев Н.И., Казакова Е.Ф.* // Деп. в ВИНТИ № 470 В-94.
- [14] *Магамедова Л.М.* Автореф. дисс. "Фазовый состав и свойства сплавов иттрия и молибдена с кобальтом и с никелем", канд. хим. наук, Краснодар, 1994.
- [15] *Olcese G.* // J. Less. Comm. met., 1973, v. 33., № 1, p. 71.
- [16] *Калагова Р.В.* Автореф. дисс. "Структура и свойства сплавов молибдена и церия с металлами триады железа". канд. хим. наук, Краснодар, 1988.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 669.712.1.06

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ЧАСТИЧНО ОБЕСКРЕМНЕННЫХ  
АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. ХАНАМИРОВА, Л. П. АПРЕСЯН и А. Р. АДИМОСЯН

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

Поступило 15 XII 1998

Подобраны условия, обеспечивающие образование мелких кристаллов гидроксида алюминия при проведении неполной карбонизации частично обескремненных калиевых и калий-натриевых алюминатных растворов с добавками веществ, понижающих свободную поверхностную энергию системы. При этом образуется гидроксид алюминия с дисперсностью, необходимой для производства корундовой керамики.

Табл. 3, библиограф. ссылок 30.

Качество корундовой керамики и возможные области ее применения в значительной степени зависят от дисперсности и чистоты исходного глинозема (в основном по вредным примесям кремнезема и щелочных металлов) [1,2]. Для получения малокремнеземистого малощелочного высокодисперсного альфа-глинозема (корунда) необходимо либо удалять образовавшиеся в  $Al(OH)_3$  соединения кремния и щелочных элементов путем подбора условий промывки технического гидроксида алюминия (ТГА), его кальцинации и измельчения  $Al_2O_3$  либо предотвращать образование крупных кристаллов  $Al(OH)_3$  и попадание в него  $SiO_2$  и  $R_2O$  на стадии синтеза – при обескремнивании и карбонизации щелочных алюминатных растворов ( $RAIO_2$ ).

В настоящее время процессы обескремнивания и карбонизации  $RAIO_2$ , способствующие получению крупнозернистого ТГА и крупнозернистого технического глинозема, используемого для производства первичного алюминия, хорошо изучены [2-7]. Исследований же, посвященных образованию мелкозернистого  $Al(OH)_3$  при карбонизации натриевых

алюминатных растворов, немного [8-11], а при карбонизации калиевых алюминатных растворов ( $\text{KAlO}_2$ ) или преимущественно калиевых алюминатных растворов ( $\text{KNaAlO}_2$ ), насколько нам известно, не существует.

В промышленных условиях карбонизацию  $\text{RAlO}_2$  осуществляют при температурах 70-80°C в течение 6-8 ч газо-воздушной смесью, содержащей 12-14%  $\text{CO}_2$ , с затравкой свежесажженного гидроксида алюминия при затравочном отношении 0,8-1,0 из обескремненных алюминатных растворов, содержащих 100-110 г/л  $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}}$ , (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 80-90 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,2-0,3 г/л  $\text{SiO}_2$  [2-7]. Из литературных данных [2-7] следует, что снижение температуры, увеличение скорости карбонизации, понижение концентрации  $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , повышение концентрации  $\text{SiO}_2$  и относительного содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  (от  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) в  $\text{RAlO}_2$  способствуют образованию мелкодисперсного гидроксида алюминия. Зависимость содержания примесей в гидроксида алюминия от глубины карбонизации может быть представлена кривыми, имеющими экстремальные точки, соответствующие минимальным значениям  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  и располагающиеся в узком интервале выходов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (59-61%) [2,12,13]. Установлено [2,3], что для  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{KNaAlO}_2$ , образующихся при переработке щелочными способами высококалиевого алюмосиликатного сырья, процесс обескремнивания проходит труднее, а карбонизация – легче, чем для натриевых и преимущественно натриевых алюминатных растворов.

Исходя из вышесказанного для  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{KNaAlO}_2$ , по-видимому, целесообразно проводить неполное обескремнивание [14], а карбонизацию частично обескремненных алюминатных растворов осуществлять после их разбавления, при пониженных температурах и небольших экспозициях при быстром пропускании газо-воздушной смеси в одну стадию с исключением бикарбонизации раствора.

Целью данной работы было определение оптимальных условий карбонизации частично обескремненных  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{KNaAlO}_2$ , промывки выделяющегося  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и его кальцинации, обеспечивающих получение малокремнеземистого малощелочного высокодисперсного корунда.

## Экспериментальная часть

Карбонизации подвергали  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{KNaAlO}_2$  (с массовым отношением  $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=8:2$ ), полученные после неполного обескремнивания [14] и разбавленные раствором щелочи до концентраций 20, 30, 50 и 60 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для формирования заданной структуры гидроксида алюминия к  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{KNaAlO}_2$  перед карбонизацией добавляли либо неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде раствора полиэтилированного изоктилфенола (ОП-7) (0,01-0,15 масс.%) либо соли  $\text{AlF}_3$  (3–9 г/л),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (5–12 г/л),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (7–15 г/л) реактивных квалификаций “ч.д.а.”.

Карбонизацию проводили в карбонизаторе емкостью 1 л, снабженном обратным холодильником, пробоотборником и якорной мешалкой (80 об/мин). Газо-воздушную смесь с содержанием 12-14% CO<sub>2</sub> пропускали через RAlO<sub>2</sub> со скоростью 30 л/ч. Карбонизацию осуществляли при температурах 20, 30, 40 и 50°C и постоянной глубине разложения раствора 60-62%. Пульпу отфильтровывали под вакуумом, гидроксид алюминия на фильтре отмывали от адсорбированных примесей маточного раствора трехкратной репульпацией горячей (60°C) дистиллированной водой при массовом отношении Т:Ж=1:1 до отрицательной реакции промывных вод на фенолфталеин. Промытый и высушенный Al(OH)<sub>3</sub> подвергали кальцинации при температурах (Т) 1050, 1075, 1100 и 1125°C при продолжительности (τ) 1, 2, 3 и 5 ч в присутствии минерализаторов AlF<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>F в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град/мин.

Таблица 1

**Характеристика гидроксида алюминия, полученного карбонизацией  
алюминатных растворов с добавкой ОП-7**

Условия карбонизации			Характеристика промытого гидроксида алюминия			
Т, °С	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в растворе, г/л	добавка ОП-7, масс.%	R <sub>2</sub> O (по K <sub>2</sub> O), %	SiO <sub>2</sub> , %	количество (%) фракций (мкм)	
					1-2	3-5
Калиевые алюминатные растворы						
30	30	0,01	0,20	0,038	85	15
		0,05	0,20	0,038	92	8
		0,10	0,19	0,036	100	—
	50	0,01	0,22	0,040	80	20
		0,05	0,22	0,040	92	8
		0,10	0,22	0,040	92	8
40	30	0,01	0,18	0,032	81	19
		0,05	0,17	0,031	87	13
		0,10	0,17	0,031	92	8
	50	0,01	0,20	0,035	76	24
		0,05	0,20	0,035	90	10
		0,10	0,20	0,035	90	10
Калий-натриевые алюминатные растворы (масс. отн. K <sub>2</sub> O:Na <sub>2</sub> O = 8:2)						
30	30	0,01	0,26	0,045	88	12
		0,05	0,26	0,045	98	2
		0,10	0,26	0,045	100	—
	50	0,01	0,29	0,050	84	16
		0,05	0,29	0,050	96	4
		0,10	0,29	0,050	96	4
40	30	0,01	0,21	0,041	86	14
		0,05	0,20	0,041	93	7
		0,10	0,20	0,040	98	2
	50	0,01	0,25	0,047	80	10
		0,05	0,25	0,047	93	7
		0,10	0,25	0,047	93	7

**Характеристика гидроксида алюминия, полученного карбонизацией  
алюминатных растворов с добавкой солей алюминия и аммония**

Условия карбонизации					Характеристика промытого гидроксида алюминия			
Т, °С	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в растворе, г/л	добавка, г/л			R <sub>2</sub> O (по K <sub>2</sub> O), %	SiO <sub>2</sub> , %	количество (%) фракций (мкм)	
		AlF <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (9H <sub>2</sub> O)			1-2	3-5
Калиевые алюминатные растворы								
30	30	5	—	—	0,19	0,037	86	14
		7	—	—	0,19	0,037	97	3
		—	7	—	0,20	0,038	88	12
		—	9	—	0,19	0,036	98	2
	50	7	—	—	0,23	0,041	93	7
		—	9	—	0,22	0,040	96	4
40	30	5	—	—	0,17	0,034	82	18
		7	—	—	0,16	0,034	93	7
		—	7	—	0,18	0,037	84	16
		—	9	—	0,17	0,036	95	5
	50	7	—	—	0,21	0,039	90	10
		—	9	—	0,20	0,037	92	8
Калий-натриевые алюминатные растворы (масс. отн. K <sub>2</sub> O:Na <sub>2</sub> O = 8:2)								
30	30	—	—	7	0,25	0,042	89	11
		—	—	9	0,25	0,041	92	8
		—	—	12	0,24	0,041	100	—
	50	—	—	7	0,29	0,047	84	16
		—	—	9	0,28	0,046	91	9
		—	—	12	0,28	0,046	95	5
40	30	—	—	9	0,21	0,039	90	10
	—	—	—	12	0,20	0,039	96	4
50	—	—	—	12	0,22	0,042	92	8

Исходные, промежуточные и конечные жидкие и твердые пробы исследовали химическими, фотометрическими и кристаллооптическими стандартными методами, практикуемыми в глиноземной промышленности. Фазовый состав гидроксидов и оксидов алюминия контролировали рентгенографическим анализом.

Проведенные исследования показали, что при снижении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходных растворах с 60 до 20 г/л при всех температурах размер частиц осаждаемого гидроксида алюминия уменьшается, но оптимальными можно считать концентрации 30 и 50 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При снижении температуры карбонизации с 50 до 30°С при всех концентрациях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидроксид алюминия измельчается. Самый мелкий гидроксид алюминия выделяется при температуре 30°С и содержании в растворах 30 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температуре 20°С вязкость

Таблица 3

**Кальцинация высокодисперсных гидроксидов алюминия, полученных в оптимальных условиях карбонизации частично обескремненных алюминатных растворов**

Характеристика гидроксида алюминия				Условия кальцинации при температуре 1075°C		Характеристика глинозема			
R <sub>2</sub> O (по K <sub>2</sub> O), %	SiO <sub>2</sub> , %	количество фракций (%) (мкм)		τ, ч	добавка, %	R <sub>2</sub> O (по K <sub>2</sub> O), %	SiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	размер частиц, мкм
		1-2	3-5						
Гидроксид алюминия выделен из калиевых алюминатных растворов									
получен при карбонизации с ОП-7									
0,17 – 0,22	0,031 – 0,040	92 – 100	8 – 0	3	0,3AlF <sub>3</sub> + 0,3NH <sub>4</sub> F	0,045	0,022	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "	2	0,5 AlF <sub>3</sub>	0,050	0,021	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "	2	0,9 NH <sub>4</sub> F	0,048	0,022	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
получен при карбонизации с AlF <sub>3</sub> и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>									
0,16 – 0,23	0,034 – 0,041	90 – 98	10 – 2	3	0,5AlF <sub>3</sub>	0,050	0,021	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "	3	0,9NH <sub>4</sub> F	0,050	0,023	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
Гидроксид алюминия выделен из калий-натриевых алюминатных растворов (масс. отн. K <sub>2</sub> O:Na <sub>2</sub> O=8:2)									
получен при карбонизации с ОП-7									
0,20 – 0,29	0,041 – 0,050	93 – 100	7 – 0	3	0,3AlF <sub>3</sub> + 0,3NH <sub>4</sub> F	0,055	0,030	100	0,7 – 1,5
получен при карбонизации с Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O									
0,20 – 0,28	0,039 – 0,046	90 – 100	10 – 0	2	0,9NH <sub>4</sub> F	0,058	0,030	100	0,7 – 1,5

алюминатных растворов повышается, что приводит к уменьшению скорости их разложения и увеличению размеров частиц. Оптимальными являются температуры 30 и 40°C.

Увеличение количества добавок ОП-7 и солей алюминия и аммония к  $\text{RAlO}_2$  способствует значительному измельчению осадков. Было установлено, что содержание в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  фракции 1-2 *мкм* в количестве 90-100% обеспечивают добавки 0,05-0,10% ОП-7, 7,0 г/л  $\text{AlF}_3$ , 9,0 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 9-12 г/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (табл. 1, 2). Образующийся в оптимальных условиях карбонизации тонкодисперсный гидроксид алюминия благодаря своей однородности и правильной форме кристаллов хорошо фильтруется – на его отмывку от примеси щелочи потребовалось столько же воды, сколько на отмывку  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , полученного в обычных условиях карбонизации (без добавок ПАВ и солей алюминия и аммония). Из алюминатных растворов другими способами [15,16] не удалось получить мелкодисперсный осадок, который можно было бы легко отделить от раствора фильтрованием.

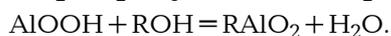
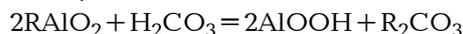
Согласно данным кристаллооптического и рентгенографического анализов, выделяющийся гидроксид алюминия представлен байеритом с показателями преломления  $N_p=1,565$  и  $N_g=1,581$  и межплоскостными расстояниями  $d=4,71, 4,35$  и  $2,215\text{E}$ .

При кальцинации высокодисперсных гидроксидов алюминия, выделенных в оптимальных условиях карбонизации  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{KNaAlO}_2$ , с добавкой  $\text{AlF}_3$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  хорошо кристаллизованный малокремнеземистый малощелочной высокодисперсный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется при температуре 1075°C (табл. 3), близкой к температуре Таммана ( $T_T \approx 0,53 T_{\text{пл. Al}_2\text{O}_3}$ ), при которой происходит интенсивная диффузия ионов и рекристаллизация оксида алюминия [17]. Присутствие  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на рентгенограммах глинозема отмечено первой сравнительно сильной ( $J=60$ ) линией с межплоскостным расстоянием  $d=3,48\text{E}$  и самыми интенсивными линиями ( $J=85, 100, 85$ ) с  $d=2,55, 2,09, 1,60\text{E}$ .

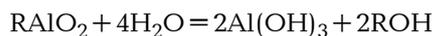
## Обсуждение результатов

С учетом современных представлений последовательность реакций в процессе карбонизации  $\text{RAlO}_2$  можно представить следующим образом [18].

В самом начале процесса углекислота нейтрализует алюминаты щелочных металлов с образованием рентгеноаморфной и псевдобемитовой фаз, которые растворяются в избытке каустической щелочи:



По мере снижения концентрации каустической щелочи на втором этапе карбонизации происходит гидролиз алюминатов с выделением в осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



При дальнейшей карбонизации углекислота расходуется на нейтрализацию вновь образующейся каустической щелочи и на синтез карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов.

Первичный осадок, выделяющийся из  $RAIO_2$ , состоит из смеси алюмокремневого геля и ассоциированных с ним дисперсного псевдобемита в скрыто-кристаллической форме и аморфного гидроксида алюминия. Такой осадок обладает развитой поверхностью и большим поверхностным натяжением. Он адсорбирует на своей поверхности из  $RAIO_2$  некоторое количество каустической, карбонатной и алюминатной щелочи, а его повышенная активность приводит при дальнейшей карбонизации к агломерации частиц кристаллизующегося  $Al(OH)_3$  и уменьшению его адсорбционной способности. Укрупнение частиц  $Al(OH)_3$  на втором этапе карбонизации сопровождается захватом им щелочного маточного раствора, который, внедряясь в межкристалльное пространство сростков и в кристаллическую структуру гидроксида алюминия, повышает содержание в нем  $R_2O$ ; содержание же  $SiO_2$  в  $Al(OH)_3$  в этот период снижается. В конце карбонизации после выделения в осадок основного количества кристаллического  $Al(OH)_3$  вновь выделяется тонкодисперсный  $Al(OH)_3$ , содержащий примесь  $R_2O$  и  $SiO_2$ .

При глубине карбонизации 60-62%, принятой в данной работе, образование карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов исключается, скорость изменения геометрической структуры первичных дисперсных гидроксидов алюминия и растворимость  $Al(OH)_3$  минимальны, а растворимость  $SiO_2$  мала [19].

Добавка к  $RAIO_2$  перед карбонизацией неионогенного ПАВ, обладающего значительной растворимостью в воде и большой поверхностной активностью, способствует измельчению гидроксида алюминия. Адсорбируясь на поверхности  $RAIO_2$  и гелеобразного первичного гидроксида алюминия, ОП-7 тем самым значительно понижает поверхностное натяжение на межфазных границах раздела и свободную поверхностную энергию дисперсных частиц осадка, формирует оболочки, образующие коагуляционные структурированные связи между частицами, в результате чего их структура разупорядочивается [20]. Диспергирующая способность ОП-7 заключается в торможении процесса совершенствования кристаллической структуры частиц гидроксида алюминия и понижении работы, требующейся для преодоления значительных по величине сил сцепления частиц в агрегаты [20,21]. В условиях массовой кристаллизации в алюминатных растворах в присутствии ОП-7 преобладает скорость образования зародышей гидроксида алюминия в сравнении со скоростью их роста и дальнейшей эволюции. Экспериментально было показано, что небольшие количества ПАВ (0,01-0,10 масс.%) могут значительно снижать большое поверхностное натяжение алюминатных растворов [15].

Добавляемые к  $RAIO_2$  соли алюминия и аммония также способствуют образованию мелкодисперсного  $Al(OH)_3$  [15,22]. При их взаимодействии со щелочью алюминатного раствора последний у поверхности кристаллов этих

солей локально нейтрализуется и из него выпадает коллоидный гидроксид алюминия с бемитовой структурой, частицы которого становятся центрами кристаллизации, ускоряющими разложение раствора. Продукты взаимодействия солей алюминия и аммония с  $\text{RAlO}_2$  ( $\text{KF}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) хорошо растворимы, они не образуют защитного слоя на поверхности зерен этих солей и остаются в  $\text{RAlO}_2$ . Катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{NH}_4^+$  сорбируются на поверхности частиц гидроксида алюминия, уменьшая их свободную поверхностную энергию, нарушая контакт между частицами и раствором, увеличивая их агрегативную устойчивость и повышая степень пересыщения системы. При повышении степени пересыщения  $\text{RAlO}_2$  снижается энергия активации образования мельчайших частиц гидроксида алюминия, обладающих большим количеством дефектов, на которых локализована избыточная свободная энергия [23].

Исходя из общих представлений о механизме роста кристаллов и теории кристаллизации [24,25] можно предположить, что ОП-7 и соли алюминия и аммония создают дополнительное сопротивление диффузионному переносу вещества к растущей грани кристалла  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и уменьшают энергию образования зародышей на гранях этих кристаллов. В результате скорость роста кристаллов снижается, т. к. адсорбционно блокируя места сцепления частиц, ОП-7 и соли алюминия и аммония препятствуют их сближению.

Наблюдаемый характер зависимости дисперсности осадка от температуры и концентрации раствора связан с условиями роста частиц. В более холодных и разбавленных растворах расстояние между частицами больше, диффузия происходит медленнее и, следовательно, условия для роста частиц менее благоприятны, чем в горячих и концентрированных растворах. Поэтому при пониженных температурах и концентрациях  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{RAlO}_2$  образование зародышей преобладает над ростом кристаллов. При снижении температуры и концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{RAlO}_2$  растворимость кремнезема в алюминатных растворах уменьшается, в результате чего раствор становится пересыщенным по  $\text{SiO}_2$ . Выделяющаяся из таких растворов в первый момент карбонизации кремнеземистая фаза как бы цементирует поверхность мельчайших частиц гидроксида алюминия, образовавшегося при гидролизе  $\text{RAlO}_2$ , задерживая рост кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из центра, а также откладывается между кристаллами  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , препятствуя их сближению и росту агрегатов [26].

Зависимость дисперсности гидроксида алюминия от содержания в  $\text{RAlO}_2$  кремнезема может быть объяснена тем, что повышенные количества  $\text{SiO}_2$  в растворах повышают степень их пересыщения мелкодисперсным  $\text{SiO}_2$ , что снижает энергию активации образования мельчайших частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [23]. При введении в калиевые алюминатные растворы натриевой щелочи повышается равновесная концентрация  $\text{SiO}_2$  в  $\text{RAlO}_2$ , которая в  $\text{NaAlO}_2$  устанавливается быстрее, чем в  $\text{KAlO}_2$  [14], повышается пересыщенность растворов по  $\text{SiO}_2$ , что способствует образованию дисперсного гидроксида алюминия.

Меньшее содержание примесей  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  в  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , выделяемом из  $\text{KAlO}_2$ , по сравнению с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , выделяемом из  $\text{KNaAlO}_2$ , объясняется различиями в поведении химических соединений калия и натрия [2,3].

Содержание отмываемой щелочи в виде адсорбированных осадком соединений щелочных металлов из маточного раствора в  $Al(OH)_3$ , осажденном из  $KAlO_2$ , меньше, чем в  $Al(OH)_3$ , выделенном из  $KNaAlO_2$ , благодаря лучшей растворимости в воде химических соединений калия, чем натрия [3]. Содержание неотмываемой щелочи, включенной в кристаллическую структуру  $Al(OH)_3$ , осажденного из  $KAlO_2$ , меньше, чем в  $Al(OH)_3$ , выделенном из  $KNaAlO_2$ , т. к. ион  $K^+$  с большим радиусом (1,33Е) внедряется в кристаллическую решетку  $Al(OH)_3$  в меньших количествах, чем ион  $Na^+$  с меньшим радиусом (0,98Е). Из  $KAlO_2$  выделяется  $Al(OH)_3$  также с меньшим, чем из  $KNaAlO_2$ , содержанием  $SiO_2$  и нерастворимой щелочи в виде щелочных гидроалюмосиликатов, благодаря большей растворимости в  $KAlO_2$  и более замедленному выпадению в осадок гидроалюмосиликата калия по сравнению с гидроалюмосиликатами натрия [2,3].

При кальцинации  $Al(OH)_3$  все происходящие изменения его физико-химических свойств связаны с двумя процессами: дегидратацией  $Al(OH)_3$  и его дальнейшими структурными преобразованиями. На частицах высокодисперсного исходного  $Al(OH)_3$  имеется большое количество дефектов, на которых локализована избыточная свободная энергия и создаются активные центры, в результате чего начальная энергия активации процесса массопереноса и образования оксидов алюминия уменьшаются [23]. Так, с уменьшением размера частиц  $Al(OH)_3$  с 60-80 до 1-2  $\mu m$  энергия активации процесса дегидратации  $Al(OH)_3$  уменьшается с 40-50 до 9-10  $kJ \cdot mol^{-1}$  [27]. Введение в процесс термического разложения  $Al(OH)_3$  минерализаторов –  $AlF_3$  и  $NH_4F$  – снижает температуру, повышает скорость фазовых превращений  $Al(OH)_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ , способствует уменьшению содержания  $R_2O$  и  $SiO_2$  в образующемся глиноземе. Под действием паров воды  $AlF_3$  при нагревании частично гидролизуетсся с образованием  $HF$ , а  $NH_4F$  при 120-160°C разлагается на  $NH_3$  и  $HF$ . Механизм действия  $AlF_3$  и  $NH_4F$  на процесс образования  $\alpha-Al_2O_3$  при кальцинации  $Al(OH)_3$  обсужден в работах [2,28]. При повышении скорости удаления из  $Al(OH)_3$  структурной воды увеличивается диффузия примесных ионов  $R_2O$  из объема кристаллов  $Al(OH)_3$  на их поверхность [29]. Ионы щелочи, мигрировавшие из объема на поверхность  $Al(OH)_3$ , взаимодействуют с молекулами  $HF$ , сорбированными на активных поверхностях  $Al(OH)_3$ ,  $AlOOH$  и  $\gamma-Al_2O_3$ , с образованием  $KF$  и  $NaF$ . При температурах кальцинации эти соли улетучиваются [30], способствуя уменьшению содержания примеси щелочи в образующемся корунде. В присутствии  $AlF_3$  и  $NH_4F$  происходит также снижение содержания  $SiO_2$  в глиноземе благодаря образованию кремнефторида алюминия и фторида кремния, испаряющихся при температурах кальцинации [2].

Итак, путем карбонизации частично обескремненных калиевых и преимущественно калиевых алюминатных растворов в подобранных условиях получен мелкодисперсный гидроксид алюминия, при кальцинации которого образуется малокремнеземистый малощелочной высокодисперсный альфа-глинозем, пригодный для производства корундовой керамики без дополнительной очистки и измельчения.

**ՄԱՍՆԱԿԻՈՐԵՆ ՍԻԼԻԿԱԶԵՐԾՎԱԾ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՍՅԻՆ  
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԱՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ ԿՈՐՈՒՆԴՍԻՆ  
ԽԵՑԵՂԵՆԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ ՕԳՏԱԳՈՐԾՎՈՂ ԳԵՐՄԱՆԸ  
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻՂՐՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

**Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ**

Ընտրվում են պայմաններ մասնակիորեն սիլիկազերծված կալիումական և առավելապես կալիումական այրումինատային լուծույթների ոչ լրիվ կարբոնացման համար, որոնք վերահսկում են  $Al(OH)_3$ -ի խոշոր բյուրեղների առաջացումը համակարգի մակերևույթային էներգիան իջեցնող նյութերի ավելացման դեպքում: Արդյունքում ստացվում է կորունդային խեցեղենի համար անհրաժեշտ մանրության այրումինի հիդրօքսիդ:

Բարձրակալիումական այրումոսիլիկատային հումքի վերամշակման տեխնոլոգիայի պարզեցումը ի հաշիվ սիլիկազերծման գործողության մասնակի բացառման և կարբոնացման գործընթացի ընտրված պայմաններում կիրառման՝ հնարավորություն է տալիս պարզեցնել և էժանացնել սակավահիմնային սակավասիլիկահողային գերմանր կորունդի արտադրությունը:

**OBTAINING HIGH-DISPERSED ALUMINUM HYDROXIDE  
TO PRODUCTION CORUNDUM CERAMICS AT THE TIME  
OF CARBONIZATION PARTIALLY DISILICONIZED  
ALUMINUM SOLUTIONS**

**A. A. KHANAMIROVA, L. P. APRESYAN and A. R. ADIMOSYAN**

There have been sorted out conditions, which control the formation of large  $Al(OH)_3$  crystals in the time of conducting imperfect carbonization of partially disiliconized potassium and mainly potassium aluminate solutions with additions of substances that reduce free surface energy of the system. As a result it's being obtained aluminum hydroxide with necessary for corundum ceramics production dispersion.

The production of low-alkaline and low-silicon high-dispersed corund can be made easier and cheaper by means of simplifying the technology of processing high-potassium aluminosilicate stuff, owing to partial exclusion of disiliconization operation and conducting the carbonization process in selected conditions.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, с. 167.
- [2] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1983, с. 243.
- [3] *Манвелян М.Г., Ханамирова А.А.* Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1973, с. 300.
- [4] *Лилеев И.С.* // Труды ГИПХ, Л., ОНТИ-Химтеорет. 1936, №2, с. 103.
- [5] *Мазель В.А.* Производство глинозема. М., Metallurgizdat, 1955, с. 430.
- [6] *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М., Metallurgizdat, 1961, с. 619.
- [7] *Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З.* Производство глинозема. М., Металлургия, 1978, с. 344.
- [8] *Строков Ф.Н.* // Труды ВАМИ, 1940, №20, с. 61.
- [9] *Арандаренко Г.Т., Лайнер А.И.* // Изв. вузов (цветн. металл.), 1959, №2, с.80.
- [10] *Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С.* // ЖПХ, 1968, т. 41, №9, с. 1905.
- [11] *Мальцев Г.З.* // ЖПХ, 1977, т. 50, №9, с. 1938.
- [12] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В.* // Цветные металлы, 1976, №8, с. 44.
- [13] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №11, с. 954.
- [14] *Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Адимосян А.Р.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 53.
- [15] *Кузнецов С.И., Деревянкин В.А.* Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера. М., Metallurgizdat, 1964, с. 282.
- [16] *Kotera V.* // Intergeram., 1977, Bd. 28, №1, s. 14.
- [17] *Tatman G.* // Z. anorg. Chem., 1925, Bd. 149, H. 1, с. 61.
- [18] *Липин В.А.* // Цветные металлы, 1998, №7, с. 40.
- [19] *Мейсон Б.* Основы геохимии. М., Недра, 1971, с. 322.
- [20] *Ребиндер П.А.* // Хим. наука и промышленность, 1959, т. 4, №5, с. 554.
- [21] *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1981, с. 304.
- [22] *Волохов Ю.А., Волкова Р.С., Тесля В.Г.* Совершенствование и интенсификация процессов глиноземного производства. Л., ВАМИ, 1982, с. 40.
- [23] *Рогинский С.З.* // ЖФХ, 1941, т. 15, №1, с. 1.
- [24] *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов. М., Химия, 1968, с. 304.
- [25] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1975, с. 592.
- [26] *Шварцман Б.Х., Аракелян О.И.* // Цветные металлы, 1964, №4, с. 35.
- [27] *Zivkovič Z.D.* // Metallurgija, 1979, v. 18, №3, p. 7.
- [28] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №2, с. 11.
- [29] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В., Апресян Л.П., Симонян Б.Н.* // Комплексное использование минерального сырья, 1985, №2, с. 56.
- [30] *Торопов Н.А., Сычев М.М.* // Труды ЛТИ, 1955, №34, с. 23.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.12.038.122.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В СИСТЕМЕ  $MgCl_2-NaOH-Na_2SiO_3-H_2O$  ПРИ  $20^\circ C$

Н. О. ЗУЛУМЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, Р. Б. ТОВМАСЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

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

Поступило 7 VII 1999

Исследована система  $MgCl_2-NaOH-Na_2SiO_3-H_2O$  при  $20^\circ C$  методами “остаточных концентраций”, растворимости, определением рН фильтратов. Показано, что в зависимости от исходного мольного отношения  $MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$  при  $Na_2O/SiO_2 = 1$  образуются гидросиликаты переменного состава. При составе  $MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$  образуется гидроортосиликат магния. Проведены термографическое, рентгенометрическое и ИК спектроскопическое исследования выделенных гидросиликатов и их прокаленных образцов.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Силикаты магния, в особенности ортосиликат магния – форстерит, находят большое применение в качестве основных компонентов в производстве особых сортов керамики, люминафоров, огнеупоров [1]. Известны синтезы при высоких температурах ортосиликата магния из смеси  $MgO$  и  $SiO_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении [2], из энстатита [3]. Изучена система  $MgO-SiO_2$ . Получен метасиликат магния,  $SiO_2$ , а также форстерит [4]. Исследование взаимодействий в системе  $MgCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  показало образование только гидратированного метасиликата магния [5]. С другой стороны, в диаграмме растворимости четверной взаимной системы  $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-NaOH-KOH-H_2O$  при  $15^\circ C$  были найдены ветви кристаллизации, отвечающие сосуществованию  $Na_3HSiO_4 \cdot 5H_2O$  и  $NaOH \cdot H_2O$  [6]. Основываясь на эти исследования, был синтезирован гидроортосиликат магния из водных растворов  $MgCl_2$ ,  $NaOH$  и  $Na_2SiO_3$  [7].

Цель данного исследования – изучить систему  $MgCl_2-NaOH-Na_2SiO_3-H_2O$  при  $20^\circ C$  в широком интервале соотношений  $MgO/Na_2O+SiO_2$  при  $Na_2O/SiO_2 = 1$ , что позволит определить области образования гидроортосиликата магния.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходными веществами для исследования указанной системы были  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NaOH$  и  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  марки "х.ч.". Для упрощения подхода условно принимаем, что в исходном растворе  $NaOH$  и  $Na_2SiO_3$ , в разрезе молярного отношения  $Na_2O/SiO_2=1$ , представляют собой один компонент, являющийся постоянной величиной, к которому прибавляется увеличивающееся от опыта к опыту количество раствора  $MgCl_2$ , исходя из различных мольных отношений  $MgO/Na_2O+SiO_2= 0,2-4$ . После установления равновесия (~7 дней) между жидкой и твердой фазами при  $20^\circ C$  твердая фаза отделялась от жидкой и проводился химический анализ обеих фаз.  $SiO_2$  определялось солянокислым методом,  $Mg$  – комплексометрическим титрованием трилоном-Б,  $Na$  – титрованием с помощью соляной кислоты.

Результаты химического анализа фильтратов и осадков системы  $MgCl_2-NaOH-Na_2SiO_3-H_2O$  при постоянной концентрации  $NaOH+Na_2SiO_3$  в исходном растворе при мольном отношении  $Na_2O/SiO_2=1$  показывают, что в зависимости от исходного мольного отношения  $MgO/Na_2O+SiO_2$  образуются гидросиликаты переменного состава. Так, в пределах отношения  $0,2 \leq MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$  имеет место образование осадков переменного состава. При  $MgO/Na_2O+SiO_2=1$  осаждается гидроортосиликат магния состава  $2MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ . Дальнейшее повышение концентрации хлорида магния приводит к образованию  $Mg(OH)_2$ , реагируя с существующим в растворе  $NaOH$ , не влияя на состав гидроортосиликата магния (таблица).

На кривой ДТА гидросиликата магния состава  $2MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  наблюдаются эндотермические эффекты с максимумами  $120$  и  $340^\circ C$ , которые

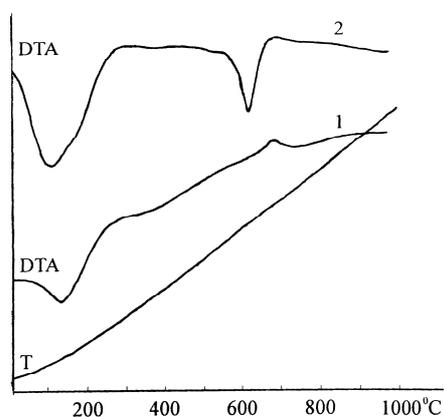


Рис. 1. Дериwаtоrаmма гидросиликатов магния: 1– $2MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ , 2– $2MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + Mg(OH)_2$ .

связаны со ступенчатым удалением адсорбционной воды (рис.1). Экзотермический эффект при  $640^\circ C$ , который не сопровождается потерей массы, следует приписать началу кристаллизации ортосиликата магния. На кр. 2 гидросиликата магния состава  $2MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + Mg(OH)_2$ , кроме вышесказанных эффектов, наблюдается также ярко выраженный эндотермический эффект при  $490^\circ C$ , соответствующий разрушению  $Mg(OH)_2$  на  $MgO$  и  $H_2O$ .

Таблица

**Взаимодействие в системе  $MgCl_2-NaOH-Na_2SiO_3-H_2O$  при постоянной концентрации  $NaOH+Na_2SiO_3$  в исходном растворе при мольном отношении  $Na_2O/SiO_2=1$**

Молярное отношение исходных компонентов $MgO/Na_2O+SiO_2$	Исходный раствор, г/л			Фильтрат, г/л			pH фильтратов	Осадок, %			Расчетный состав осадка
	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>		MgO	SiO <sub>2</sub>	влажность	
0,2	1	3,87	3,75	не обн.	3,87	не обн.	11,5	13,0	41,1	45,8	0,4MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,4	2	3,87	3,75	"	3,87	"	11,3	25,3	38,2	36,5	0,8MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,6	3	3,87	3,75	"	3,87	"	11,2	29,0	35,1	35,6	1,2MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,8	4	3,87	3,75	"	3,87	"	11,0	32,0	30,0	37,7	1,6MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
1,0	5	3,87	3,75	"	3,87	"	10,9	32,7	24,4	42,6	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
1,2	6	3,87	3,75	"	2,32	"	9,5	32,9	15,5	51,3	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>
1,4	7	3,87	3,75	"	0,77	"	7,5	34,0	17,1	48,5	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>
1,6	8	3,87	3,75	"	не обн.	"	6,9	33,9	16,5	49,6	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>
2,0	10	3,87	3,75	0,5	не обн.	"	5,5	34,1	16,9	48,8	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>
3,0	15	3,87	3,75	2,5	"	"	4,2	33,9	15,9	50,0	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>
4,0	20	3,87	3,75	7,5	"	"	3,8	34,1	16,3	49,5	2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>
				12,5	"	"					2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Mg(OH) <sub>2</sub>

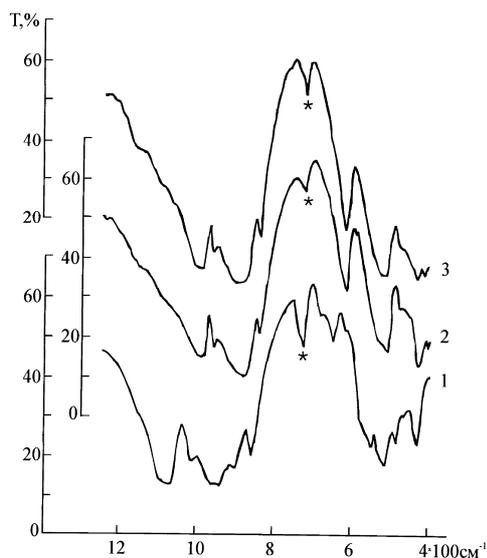


Рис. 2. ИК спектры образцов состава  $m\text{MgO}\cdot n\text{SiO}_2$  (\*в вазелине) спеченного при  $1200^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 представлены инфракрасные спектры этих же образцов (2, 3, соответственно), прокаленных до  $1200^\circ\text{C}$ . При прокаливании вышеприведенных гидросиликатов синтезируется только форстерит без побочных образований других силикатов магния. На это указывают максимумы поглощения  $\nu(\text{SiO}^-)$  с частотами 840, 882, 966,  $990\text{ см}^{-1}$  [8, 9]. В спектре второго образца (1), прокаленного также до  $1200^\circ\text{C}$ , с мольным соотношением  $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 < 1$  в области частот симметричного валентного колебания  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в участке  $740-620\text{ см}^{-1}$  наблюдаются 4-5 максимумов, указывающих на образование моноклинного

пироксена – клиноэнстатита [10].

Рентгенометрические исследования указанных образцов (рис. 3) показали схожесть дифрактограмм 2 и 3, которые относятся к кристаллической структуре форстерита. Однако отметим, что на дифрактограмме 3 отчетливо наблюдаются пики, относящиеся к кристаллическому  $\text{MgO}$  (они отмечены звездочками). На дифрактограмме 1 максимумы с соответствующими межплоскостными расстояниями ( $d/\alpha$ ) указывают на существование главным образом клиноэнстатита моноклинной сингонии, а также следов кристаллических  $\text{SiO}_2$  [11, 12].

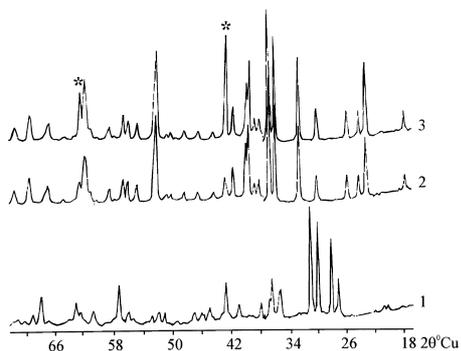


Рис. 3. Дифрактограммы образцов состава  $m\text{MgO}\cdot n\text{SiO}_2$  спеченного при  $1200^\circ\text{C}$ .

**MgCl<sub>2</sub>-NaOH-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°C-ՈՒՄ**

**Ն. Ն. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,  
Ռ. Բ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ**

“Մնացորդային կոնցենտրացիաների”, լուծելիության, ֆիլտրատների pH-ի որոշման եղանակներով ցույց է տրված, որ  $MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$   $Na_2O/SiO_2 = 1$  դեպքում առաջանում են հիդրոսիլիկատներ փոփոխական բաղադրությամբ: Սկսած  $MgO/Na_2O+SiO_2 \geq 1$  զոյանում է մագնեզիումի հիդրոօրթոսիլիկատ: Որոշ հիդրոսիլիկատները և նրանց շիկացված նմուշները ենթարկվել են թերմոգրաֆիկ, ռենտգենումետրիկ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրությունների:

**INVESTIGATION OF THE MgCl<sub>2</sub>-NaOH-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O SYSTEM AT 20°C**

**N. O. ZULUMYAN, E. B. HOVHANNISYAN,  
R. B. TOVMASYAN and S. S. KARAKHANYAN**

It has been shown by solubility method, by measurements of the filtrate pH and by "residual concentrations" method that at molar ratio  $MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$  and at  $Na_2O/SiO_2 = 1$  hydroxysilicates variable compositions have been formed. The magnesium hydroxyorthosilicate was obtained in the case of molar ratio of  $MgO/Na_2O+SiO_2 \geq 1$ .

Some hydroxysilicates and their anealed samples has been subjected to thermographical, X-ray and IR-spectral studies.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Костянян К.А., Геворкян Х.О.* Керамические и стеклянные диэлектрики в электронной технике. Ереван, изд. АН Арм ССР, 1984, 203 с.
- [2] *Bowen N.L., Tuttle O.F.* // Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, Bd. 60, p. 38.
- [3] *Марков В.К.* //Изв. АН СССР, сер. геол. наук, 1965, т. 30, №7, с. 38.
- [4] *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ляпин В.В., Курцева Н.И.* Диаграмма состояния силикатных систем. Справочник, вып. 1, АН СССР, Л., Наука, 1969, с. 34.
- [5] *Саямян Э.А., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г. Башутян Д.П., Мирзоян Г.Т.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №11, с. 921.
- [6] *Бабаян Г.Г., Гюнашян А.П., Оганесян Э.Б., Саямян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1966, т. 19, №3, с. 174.
- [7] *Саямян Э.А., Наджарян А.К., Оганесян Э.Б., Мирзоян Г.Т., Егиазарян Дж. П., Галстян В.Д., Карапетян Т.И., Шахназарян Ф.С., Григорян С.А.* А.с. 1490076 (1989) //Б.И. 1991, №4.
- [8] *Moенke Н.* // Mineralspectren, Acad. Verl. Berlin, 1962.
- [9] *Зулумян Н.О.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №6, с. 465.
- [10] *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 347 с.
- [11] *Михеев Я.Л.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Картфабрика гос. геол. тех. издата, 1957, 869 с.
- [12] *Powder Diffraction File Search Manual(JCPDS).*, U.S.A., Pennsylvania, 1973, 604 p.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 546.546.6.666.546.776;33

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ГИДРОМОЛИБДАТОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. Г. НЕРСИСЯН, Г. Г. БАБАЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 2001

Синтезированы и изучены свойства простых Ln-гидромолибдатов. В качестве основной методики исследования гидромолибдатных систем  $\text{Ln}^{+3}\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln}=\text{Er}$ , применен метод остаточных концентраций И.В. Тананаева.

Синтез Er-гидромолибдата из водных растворов в системе  $\text{ErCl}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$  осуществлен сливанием исходных водных растворов соли  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{ErCl}_3$  при  $20^\circ\text{C}$ . Простые гидромолибдаты  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  образованы при соотношении  $\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 1:1,5$ , ( $\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 0,66$ ). Синтезирован  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Снята его рентгенограмма и показано, что она имеет моноклинную сингонию. Определены параметры элементарной ячейки  $a=14,424$ ,  $b=11,108$ ,  $c=14,116$ ,  $\beta=115,16^\circ$ ,  $V=1621,3\text{\AA}^3$ . Сняты ИК спектры и получены дериватограммы.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Благодаря высокой ионной и электронной проводимости, сегнетопьезо-свойствам, люминисцентным и каталитическим свойствам, молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют широкое применение в современной технике. Известны твердофазовые синтезы молибдатов РЗЭ при высоких температурах ( $1075^\circ\text{C}$ ), где в качестве исходных компонентов служила смесь оксидов РЗЭ и триоксида молибдена ( $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ ) при разных соотношениях [1].

В этих же условиях при добавлении к исходной смеси ( $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ ) КОН или NaOH получаются двойные молибдаты РЗЭ ( $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ) [2].

Известен также водно-солевой синтез двойных молибдатов РЗЭ ( $\text{Me}^I\text{R}^{\text{III}}(\text{ЭO}_4)_2$  ( $\text{Me}=\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{R}=\text{Ln}$ ,  $\text{Э}=\text{Mo}$ ), где исходными компонентами служили 3М растворы соли РЗЭ ( $\text{LnX}_3$ ,  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) и молибдата щелочно-земельного элемента  $\text{Me}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{Me}=\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) [3].

Введение избытка  $\text{Me}_2\text{MoO}_4$  способствует образованию двойного молибдата. Последний вариант синтеза считали менее надежным вследствие

гидролиза соли РЗЭ, а при определенном рН мог привести к синтезу полимолибдатов [4-5].

Данная работа является продолжением ранее проведенных исследований по жидкофазному синтезу простых молибдатов РЗЭ. Цель работы – синтезировать простые гидромлибдаты РЗЭ с использованием в качестве исходных компонентов 0,3 М растворы соли РЗЭ и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . В качестве основной методики исследования гидромлибдатных систем  $\text{Ln}^{3+} - \text{Me}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{Ln} - \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Me} - \text{Na}^+$ ) в работе был принят метод остаточных концентраций И.В. Тананаева.

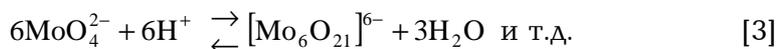
Синтез простых гидромлибдатов РЗЭ из водных растворов в системе  $\text{LnX}_3 - \text{Me}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{Ln} - \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$ ,  $\text{X} - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Me} - \text{Na}^+$ ) осуществляется сливанием исходных водных растворов соли  $\text{Me}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LnX}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при 20°C. Простые гидромлибдаты  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  образуются при соотношении  $\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 1:1,5$

$$\left( \frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 0,66 \right).$$

Состав и количество образующихся соединений зависят в значительной степени от температуры, концентрации, рН растворов исходных компонентов и других факторов [1-5].

При рН (6,5 в водной фазе преобладают ионы  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , понижение рН вызывает образование полимерных соединений [4-5].

В щелочных растворах устойчивы простые молибдаты  $\text{Me}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$ ), содержащие только ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ , при понижении рН до 6,5-5,5 простые молибдаты находятся в равновесии с гексомолибдатами.



Водные растворы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$  теоретически могут подвергаться гидролизу, в результате которого может образоваться молибденовая кислота ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) [3], которая может быть получена только при обработке концентрированных растворов простых молибдатов ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре 60-90°C разбавлением раствором минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при рН 2-3. Она существует в двух модификациях – лимонно-желтая, плохо растворимая в воде, и растворимая голубовато-белая [3].

Исходя из литературных данных синтез простых гидромлибдатов РЗЭ нами осуществляется при рН > 6,5, вследствие чего в водной фазе преобладают  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -ионы.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходные 0,3 М растворы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при температуре 18-20°C имели рН 8,5-7,5, чем обеспечивалась устойчивость  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -ионов. Во избежание

гидролиза исходных растворов солей РЗЭ ( $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) к исходному раствору  $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  добавлялся 0,01Н раствор соляной кислоты. Состав растворов контролировался химическим анализом и уточнялась концентрация растворов. В  $\text{LnCl}_3$   $\text{Ln}^{3+}$ -ион определялся весовым методом,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  – комплексометрическим титрованием.

В данной работе методом кажущихся объемов осадков нами исследована система  $\text{ErCl}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при мольном соотношении исходных компонентов.

$$n = \frac{\text{ErCl}_3}{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 0,1 - 1,4 \quad (0,33 \text{ M ErCl}_3, 0,31 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4).$$

В мензурки объемом 25 мл отбирали равное количество (10 мл) раствора молибдата натрия и прибавляли все возрастающее количество хлорида эрбия так, чтобы охватить область мольных отношений  $n=0,1 \div 1,4$  с интервалом в 0,1. Наступление равновесия в системе устанавливали периодическим проведением химического анализа растворов контрольных проб. После установления равновесия фильтраты отделяли от твердых фаз и проводили химический анализ фильтрата.

На основании данных химического анализа равновесных и исходных растворов рассчитаны составы осадков для всех  $n$  [6]. Из расчетов следует, что в исследуемой системе, начиная с мольного отношения исходных компонентов, равного 0,66, образуется химическое соединение состава  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) – гидромolibдат эрбия (табл. 1).

Таблица 1

**Данные химического анализа системы  $\text{ErCl}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $n=0,6; 0,66$  и  $0,7$**

n	$\text{MoO}_3$ , г/л		$\text{MoO}_3$ в осадке		$\text{Er}^{3+}$ , г/л		$\text{Er}^{3+}$ в осадке		Состав осадка $\text{Er}_T\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$
	в исходной смеси	в фильтрате	г/л	моль/л	в исходной смеси	в фильтрате	г/л	моль/л	
0,6	17,856	1,96	16,66	0,15	14,39	—	14,39	0,744	1:3,1
0,66	17,856	0,44	17,1	0,13	13,6831	—	13,6831	0,818	1:3,01
0,7	17,856	—	17,856	0,14	14,184	1,095	13,199	0,80	1:3,093

### Анализ осадка

#### ИК спектр гидромolibдата эрбия

ИК спектр  $\text{Er}(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2) был получен на спектрофотометре «SPECORD 75 ИК» в области  $\text{NaCl}$  в интервале волновых чисел от 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Образцы чистых компонентов готовились в виде пасты в вазелиновом масле.

ИК спектры молибдатов РЗЭ имеют полосы поглощения с корреляцией, вытекающей из тетраэдрического строения  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  в области полос поглощения  $630\text{-}650\text{ см}^{-1}$  [7-11].

Таблица 2

#### ИК спектры гидромolibдата эрбия

Соединение		$\nu, \text{см}^{-1}$
$\text{MoO}_4^{2-}$	лит. данные	950, 936, 875, 780, 365, 220
$\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	эксперимент	3450, 2600, 1680, 960, 910, 830, 716, 690

Спектры полос поглощения следующие:  $3450\text{-}2600\text{ см}^{-1}$  валентные колебания соответствуют ассоциированным гидроксильным ионам (кристаллизационная вода);  $1680\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям молекул воды;  $960, 910, 830\text{ см}^{-1}$  – высокочастотным колебаниям аниона  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ;  $960 - 910\text{ см}^{-1}$  высокочастотное колебание  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  – колебаниям тетраэдрического аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$ ;  $830, 716, 690\text{ см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{Mo} - \text{O}$  – колебаниям искаженного тетраэдрического аниона  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  типа фергюсита [7-11].

#### Дериватографический анализ

Дериватографический анализ воздушно-сухого образца осадка  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , включающий термогравиметрический (ТГА И ДТГ) и дифференциально-термический (ДТА) методы, осуществлен на дериватографе “ОД-103” при нагревании в интервале температур  $25\text{-}1200$  ( $1380$ )°C со скоростью нагрева  $15^\circ/\text{мин}$  (внутренний стандарт  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , навеска  $\sim 0,15\text{-}0,182\text{ г}$ ) и при охлаждении – в режиме остывания печи. По данным термического анализа (ДГА-ДТА), процесс дегидратации соединений  $\text{Er}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3(y\text{H}_2\text{O}))$  достаточно сложен. Хотя процесс потери  $\text{H}_2\text{O}$  образцом и протекает в одну стадию, но он достаточно продолжителен по времени и температуре.

Образец теряет воду ( $\Delta m \sim 9,95\text{ масс}\%$ ), в интервале температур  $60^\circ\text{-}423^\circ\text{C}$  (сопровождается эндо-эффектом на кривой ДТГ с максимумом при  $200^\circ\text{C}$ ), что соответствует расчетной формуле  $5\text{H}_2\text{O}$ . По данным ДТА, при повышении температуры ( $\sim 1000^\circ$ ) образец осадка плавится. Температура плавления образца равна  $1065^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{max}} = 1093^\circ\text{C}$ ). В режиме охлаждения на кривых ДТА дериватограмм отмечены экзо-эффекты, отвечающие процессу кристаллизации расплава в интервале температур  $1093^\circ\text{-}1075^\circ\text{C}$ . (Эксперименты и обработка данных выполнены в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова).

## Рентгенофазовый анализ молибдата эрбия ( $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ )

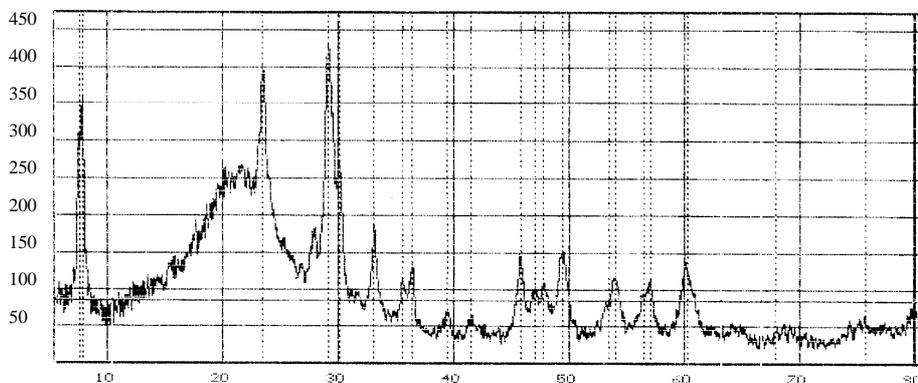
Идентификацию фаз в образце молибдата РЗЭ проводили на основе анализа дифракционной картины, полученной при исследовании образца методом порошка. Съемка проводилась в кварцевой кювете на модернизированной установке "URD-6" на  $\text{Cu-K}$ -излучении (никелевый фильтр) в режиме интегрального счета с определением межплоскостных расстояний на компьютере 486. Режим работы рентгеновской трубки: 35 кВ, 25 мА, щель анода 1,08 мм, щель приемника 0,36 мм, скорость съемки 1,8°/мин, скорость вращения образца 1 об/с, интервал 0,03° (рисунок).

Дифрактограммы образцов системы  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  не соответствуют имеющимся данным для  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (карточки 30-0534, 19-0448 и 20-0272). Следует отметить, что исходные продукты в образцах практически отсутствуют. (Работа выполнена на кафедре химии и физики высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова).

Проводилось индицирование рефлексов и обработка спектров порошковой диаграммы образца по компьютерной программе "POWTOOL". Показано, что молибдат эрбия имеет моноклинную сингонию, параметры элементарной ячейки равны  $a=11,424$ ,  $b=11,108$ ,  $c=14,116$ ,  $\beta=115,16^\circ$ ,  $V=1621,3 \text{ \AA}^3$ .

Рентгенографическое исследование свидетельствует о том, что действительно был синтезирован молибдат эрбия, гидратированный молекулами воды.

Очевидно, что для определения полной структуры этого соединения, количества и местонахождения воды в кристаллической структуре (решетка) и расчета его кристаллографических характеристик необходимо привлечение монокристаллических данных.



#	Угол (2θ)	Интенсивность (%)	D (hkl)
1	7,540	193(82,8)	11,7250
2	7,820	233(100)	11,3058
3	23,460	182(78,1)	3,7921
4	29,160	227(97,8)	3,0625
5	30,080	74(32,0)	2,9709
6	33,060	121(52,2)	2,7096
7	35,500	38(16,4)	2,5288
8	36,380	66(28,4)	2,4696
9	39,320	33(14,2)	2,2915
10	41,480	23(9,8)	2,1770
11	45,720	84(36,3)	1,9845
12	46,960	26(11,1)	1,9349
13	47,680	36(15,3)	1,9074
14	48,440	42(18,1)	1,8435
15	53,440	41(17,6)	1,7146
16	54,000	3(1,4)	1,6981
17	56,460	30(12,7)	1,6298
18	57,000	42(18,1)	1,6157
19	60,180	43(18,6)	1,5377
20	75,620	25(10,7)	1,2576
21	79,780	19(8,0)	1,2021

Р ис. Рентгенограмма образца осадка.

**ՀԱԶՎԱՀՈՂԱՅԻՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՊԱՐԶ ՀԻԴՐՈՍՈԼԻԲՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲՅԱՆ և Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

Հազվահողային կամ լանթան հիդրոնոլիբրատների սինթեզը կատարվել է ջրային լուծույթներից:  $Ln^{3+}-Na_2MoO_4-H_2O$  (որտեղ  $Ln=Er$ ) համակարգի ուսումնասիրությունը կատարվում է Ի.Վ. Տանանանի թվացող ծավալների մեթոդով:

$ErCl_3-Na_2MoO_4-H_2O$  համակարգի ուսումնասիրության համար պատրաստվել են համապատասխան ելային աղերի 0,31 M  $Na_2MoO_4$  և  $ErCl_3-0,33$  M ջրային լուծույթները: Ուսումնասիրությունը կատարվել է 20°C-ում և  $Na_2MoO_4$  pH 8-7,5 պայմաններում:

Այս համակարգի ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ  $\frac{LnX_3}{Me_2MoO_4} = 1:1,5$  մոլյար հարաբերությամբ սինթեզվել է  $Er_2(MoO_4)_3 \cdot yH_2O$  միացությունը:

Կատարվել է ռենտգեն ուսումնասիրություն և ապացուցվել է, որ  $Er_2(MoO_4)_3 \cdot yH_2O$ -ը ունի մոնոկլինիկ կառուցվածք: Որոշվել են էլեմենտար բջջի տարրերը  $a=14,424$ ,  $b=11,114$ ,  $\beta=115, 16^\circ$ ,  $V=1621,3$  ժ<sup>3</sup>. Հանված է ԻԿ սպեկտրը, որում 960, 910, 830, 716, 690 սմ<sup>-1</sup> կլանման շերտը համապատասխանում է  $[MoO_4^{2-}]$ -իոնին: 3450-1600 սմ<sup>-1</sup>- կլանման շերտը համապատասխանում է սառցված OH-խմբերին (բյուրեղաջրին):

Կատարվել է դերիվատագրաֆիկ ուսումնասիրություն, որի հիման վրա պարզվել է ջրազրկման ջերմաստիճանը 60-423 °C ( $T_{max}=200^\circ$ ) ((m=9,95% զանգ.),

որը համապատասխանում է  $5\text{H}_2\text{O}$ -ի և անջուր Er-ի մոլիբդատի հալման ջերմաստիճանին՝  $1080^\circ\text{C}$ :

## SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF SIMPLE HYDROMOLIBDATS OF RARE EARTH ELEMENTS

L. G. NERSISYAN, H. G. BABAYAN and S. K. GRIGORYAN

The sedimentation of simple hydromolibdats of rare earth elements or Ln-hydromolibdats obtained from water solution in the system of  $\text{LnX}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$  [where (Ln-Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Er) X-Cl] was carried out by pouring (together) out arioxinately 0,3 mol of water solution of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{LnCl}_3$  by  $20^\circ\text{C}$ . Simple Ln-hydromolibdats  $[\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  formed by the molecular correlation of initial salt

$\frac{\text{LnX}_3}{\text{Me}_2\text{MoO}_4} = 1:1,5$ , by the pH 8-7,5  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . The Tananaev method of residual concentration was used as the basic method of study of  $\text{Er}^{3+}\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$  hydromolibdate systems. The results of physico-chemical analysis of solutions and residues showed that there was synthesised  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  compound.

X-ray research showed that  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  have monoclinic singony. The parametres of elementary cell have been determined  $a=14,424$ ,  $b=11,114$ ,  $\beta=115, 16^\circ$ ,  $V=1621,3 \text{ \AA}^3$ .

IK spectres of the residue of the stripe absorption  $3450\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to associated hydroxyls (crystallised water).  $960, 910, 800, 716, 690 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -ions.

Derivotographic research showed that the vaporising of water corresponds to ( $60^\circ\text{-}423^\circ\text{C}$ ), during which excessive moisture starting, from 200 to  $423^\circ\text{C}$  ( $\Delta m=9,95\%$  mass) there takes place removal of crystallised water which corresponds to  $5\text{H}_2\text{O}$ .

The melting temperature of waterless Er-molibdates  $1080^\circ\text{C}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ref; *Torardi, C.* // J. Solid State chem., 1985, v. 60, p. 332.
- [2] *Сафроненко М.Г., Богатов Ю.Э., Ткаченко Е.А., Сохаева О.В.* // Журнал неорганической химии, 1997, т. 42, № 4, с. 519.
- [3] *Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.П.* Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск, Наука, 1981, с. 14.
- [4] *Бусев А.Н.* Аналитическая химия молибдена. М., АН СССР, Наука. 1962, с. 6.
- [5] *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. М., Мир, 1972, т. 2, с. 279.
- [6] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия Армении, 2001, №2, с. 109.
- [7] *Накамото К.* Инфракрасные спектры КР неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966, с. 151
- [8] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1991, с. 526.
- [9] *Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодные Ю.А.* Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л., Наука, 1986, с. 176.
- [10] *Фомичев В.В., Хайкина Е.Г.* // Журнал неорганической химии, 1998, т. 43, №11, с. 1889.
- [11] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джуринский В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №1, с. 156.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42.062:546.882

КОНСТАНТЫ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСНЫХ  
АССОЦИАТОВ МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ НИОБИЯ (У)  
И ТАНТАЛА (У) С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

А. А. КАРАПЕТЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

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

Поступило 21 VI 2000

Представлен химизм образования комплексных ассоциатов молибденовых гетерополикислот ниобия (У) и тантала (У) с основными органическими красителями тиазинового ряда: метиленовым голубым (МГ), метиленовым зеленым (МЗ), толуидиновым голубым (ТГ) и триметилтионином (ТМТ). Рассчитаны условные константы двухфазного равновесия образования комплексных ассоциатов (КА), значения которых лежат в пределах  $n \cdot 10^{-17} / n \cdot 10^{-30}$ , в зависимости от природы реагента-красителя и состава внешней координационной сферы образующихся КА.

Табл. 2, библиографических ссылок 12.

Молибденовые гетерополикислоты (ГПК) ниобия и тантала (У) мало изучены. Молибдониобиевая ГПК (МНК) впервые описана в работе [1]. Она в отличие от соответствующих гетерополикислот кремния, фосфора и мышьяка бесцветна и поэтому не нашла применения в анализе. В дальнейшем сделана попытка использовать ее восстановленную форму – гетерополисинь [2]. Однако низкая селективность и жесткость условий проведения реакции, а также недостаточная устойчивость окраски гетерополисини препятствовали аналитическому использованию этой формы ГПК.

Позже было показано, что тантал (У) также образует желтую 12-молибдотанталовую ГПК (МТК), которая однако не применима для количественных определений [3]. Соответствующая гетерополисинь, полученная восстановлением желтой формы дихлоридом олова в достаточно

жестких концентрационных условиях, также не представляет практического интереса из-за низких селективности и чувствительности реакции [3].

Нами впервые было показано, что эффективность реакций резко повышается, если молибденовые (невосстановленные) ГПК ниобия и тантала сочетать с основными красителями и определение вести по окраске образующихся при этом соединений [4-9].

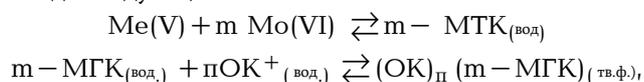
Использование катионных красителей триазинового ряда: ди- и три-метилтионинов (ДМТ и ТМТ, соответственно), метиленового зеленого (МЗ), толуидинового голубого (ТГ) и метиленового голубого (МГ) позволило выделить и использовать комплексные ассоциаты с 2(5 ассоциированными катионами красителей. Это резко повышает чувствительность реакций –  $\epsilon = 3.3 \cdot 10^5$  [8,9], которая по сравнению с так называемыми “желтыми” формами соответствующих ГПК повышается более, чем на два порядка. Достигнутая при этом чувствительность более, чем на порядок превышает также известную наиболее чувствительную реакцию образования молибдофосфорнониобиевой гетерополисини ( $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$ ) [10].

Важно отметить, что использование указанных твердофазных комплексных ассоциатов дает возможность на практике реализовать высокую чувствительность соответствующих реакций. Очевидно, этому способствует высокая устойчивость и весьма малая растворимость в воде образующихся комплексных ассоциатов, количественных данных по которым не имеется.

Нами сделана попытка частичного решения вопроса, а именно, рассчитаны условные константы двухфазного равновесия образования комплексных ассоциатов.

Количественная характеристика реакций ГПК с ОК весьма затруднена сложностью равновесий, имеющих в растворах как основных красителей, так и самих ГПК, а также особенностями реакций образования соответствующих комплексных ассоциатов. Как показано нами, в зависимости от условий проведения реакций, и особенно от природы ОК, стабилизируются и выделяются комплексные ассоциаты, которые отличаются составами как внутренней, так и внешней координационных сфер, а именно, 6-го по молибдену ряда соединений состава МНК·2ТМТ [4], МТК·3МЗ [7], МТК·5ТМТ [7], 8-го ряда соединений МНК·5ТМТ [4], МНК·3МГ [8] и МТК·3МГ [9], 10-го ряда соединений МНК·3МЗ [10], и 12-го ряда соединений МНК·5ТГ [5] и МТК·5ТГ [6].

Процесс образования комплексных ассоциатов условно может быть представлен в виде следующей схемы:



где Me(V) – это Nb (У) или Ta (У), m – МГК-МГК ряда m по молибдену.

Как установлено нами, в растворах сосуществуют различные формы МГК [4-9], о сравнительной устойчивости которых не имеется данных. Вследствие избирательного взаимодействия с ОК одна из форм количественно выделяется

в виде соответствующего малорастворимого соединения. Последнее обстоятельство позволяет условно принять, что равновесная концентрация  $m$ -МГК<sub>(вод)</sub> равна концентрации  $Me(Y)$ , не связанного в соединении МГК-ОК. Равновесную концентрацию  $Me(Y)$ , связанного в соединении МГК-ОК, определяли по оптической плотности (ОП) ацетоновых растворов. Условные константы двухфазного равновесия рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{услов.}} = [OK^+]^n [МГК_{(\text{своб})}]$$

$[OK^+]$  принимается равной  $C_{OK^+}$  [11,12].

Условные данные и результаты  $K_{\text{услов.}}$  при числе единичных определений, равном 5, сведены в табл. 1,2.

Таблица 1

**Исходные данные и результаты расчета  $K_{\text{услов.}}$  для соединений МНК-ОК**

$$C_{\text{Нб}}=1 \cdot 10^{-5} \text{ М}; C_{\text{MeO}_4^{2-}}=2,95 \cdot 10^{-3} \text{ м}; V=10 \text{ мл}; P=0,95;$$

$$p_{\text{Нк}^*}=1,3; p_{\text{Нс}^{**}}=0,55$$

МНК-ОК	$C_{OK} \cdot 10^5 \text{ М}$	$A_x$	$p_{K_{\text{услов.}}}$
	3,13	0,190	18,71
МНК-3МГ ( $A_{\text{max}}=0,33$ )	6,26	0,250	18,81
	7,82	0,275	18,59
	9,39	0,300	18,57
	$p_{K_{\text{услов.}}} = 18,67 \pm 0,09$		
	10,96	0,070	17,30
МНК-3МЭ ( $A_{\text{max}}=0,160$ )	13,70	0,110	17,31
	19,18	0,130	17,05
	21,91	0,145	17,01
	$p_{K_{\text{услов.}}} = 17,17 \pm 0,14$		
	5,4	0,080	27,49
МНК-5ТГ ( $A_{\text{max}}=0,210$ )	6,75	0,110	27,24
	9,45	0,160	26,87
	10,48	0,180	26,88
	$p_{K_{\text{услов.}}} = 27,12 \pm 0,24$		
	3,27	0,020	26,73
МНК-5ТМТ ( $A_{\text{max}}=0,260$ )	6,54	0,050	26,36
	9,81	0,080	26,86
	13,08	0,110	26,88
	16,35	0,135	26,61
	$p_{K_{\text{услов.}}} = 26,69 \pm 0,16$		

\*  $p_{\text{Нк}}$  -  $p_{\text{H}}$  при получении ГПК, \*\*  $p_{\text{Нс}}$  -  $p_{\text{H}}$  при получении ГПК · ОК

Таблица 2

**Исходные данные и результаты расчета  $K_{услов.}$  для соединений МТК-ОК**

$C_{та} = 1 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C_{мо о 4^2} = 2,95 \cdot 10^{-3} M$ ;  $V = 10$  мл;  $P = 0,95$ ;

$p^{Hк} = 2,3$ ;  $p^{Hс} = 0,50$

МТК-ОК	$C_{ок} \cdot 10^5 M$	$A_x$	$pK_{услов.}$
	6,26	0,200	18,46
МТК-3МГ	9,39	0,250	18,06
( $A_{max} = 0,330$ )	12,52	0,300	18,07
	15,65	0,315	18,02
			$pK_{услов.} = 18,15 \pm 0,15$
	2,74	0,205	19,29
МТК-3МЗ	3,29	0,250	19,77
( $A_{max} = 0,440$ )	3,84	0,290	19,70
	4,38	0,330	19,72
	4,93	0,380	19,60
			$pK_{услов.} = 19,76 \pm 0,1$
	1,308	0,035	30,45
МТК-5ТМТ	1,962	0,050	30,46
( $A_{max} = 0,225$ )	2,616	0,065	30,27
	3,270	0,085	29,50
			$pK_{услов.} = 30,17 \pm 0,33$
	5,4	0,105	27,99
МТК-5ТГ	6,76	0,130	27,61
( $A_{max} = 0,210$ )	8,10	0,170	27,68
	10,80	0,200	27,53
			$pK_{услов.} = 27,70 \pm 0,14$

Весьма малые значения  $K_{услов.}$  свидетельствуют о высокой устойчивости соединений МНК-ОК и МТК-ОК, что позволяет выделять их при достаточно низких концентрациях ниобия (У) и тантала (У) ( $n \cdot 10^{-7} / n \cdot 10^{-5}$ ) моль/л.

**ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ ՆԻՈՒԲԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՏԱՆՏԱԼԻ (V) ՀԵՏԵՐՈՂՈՒԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱՏ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՏՆԵՐԻ ԵՐԿՖԱԶ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ:**

**Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է թիագինային շարքի հիմնային օրգանական ներկանյութեր՝ մեթիլենային կապույտի, մեթիլենային կանաչի, սոլուիդինային կապույտի եւ տրիմեթիլթիոնինի հետ նիոբիումի (v) եւ

տանտալի (v) մոլիբդենային հետերոպոլիթթիոնների կոմպլեքսային ասոցիատների առաջացման քիմիզմը: Հաշվարկվել են կոմպլեքսային ասոցիատների (ԿԱ) երկֆազ հավասարակշռական պայմանական հաստատունները, որոնց արժեքները ընկած են  $nq10^{-17}$ : $nq10^{-30}$  միջակայքում, կախված ներկանյութի բնույթից և ԿԱ-ի արտաքին կոորդինացիոն ոլորտի բաղադրությունից:

**THE BIPHASE BALANCED CONSTANTS OF COMPLEX ASSOCIATES  
FORMED BY THE THIAZINE DYES AND HETEROPOLIACIDS NIOBIUM  
(V) AND TANTALIUM (V)**

**A. A. KARAPETYAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISYAN**

It is shown, that for high-sensitivity photometric determinations niobium (v) and tantalium (v) represent significant interest complex associates  $(KA)_x$  molybdenic heteropolyacids (HPA) with basic organic dyes.

The use of basic dyes of the thiazine series, such as di- and trimethylthionine, methylen green, toluidine blue and methylene blue, has allowed to allocate and to use complex associates dyes with 2x5 associates. It raises the sensitivity of reactions sharply –  $\varepsilon = (2,1\cdot3,3)\cdot10^5$ , which in comparison with the so-called „yellow” forms corresponding HPA, raises more than two orders about. The sensitivity achieved before that, is more than one order higher than the most sensitive reaction of the formation of molybdophosphor-niobium heteropolibblue acid ( $\varepsilon = 2,1\cdot10^4$ ) known before that.

The use of specified insoluble complex associates enables to realize high sensitivity of corresponding reactions in practice and determine small concentration. The high stability and rather little solubility of complex associates in water promotes this, about which there are no quantitative data.

The conditional balanced constants of biphasic complex associates are for the first time designed, whose values are within the limits of  $n\cdot10^{-17} \div n\cdot10^{-30}$ , depending on a nature of dye and the composition of the outer coordination sphere of CA.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Guyon I. C., Wallace G. W., Mellon M. G.* // Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 640.
- [2] *Забоева М. И., Сурин И. Г., Серкова А. В.* // ЖАХ, 1973, т. 28, №9, с 1736.
- [3] *Gayon I. C.* // Anal. Chim. Acta, 1964, v. 20, №4, p. 395.
- [4] *Мирзоян Ф. В., Карапетян А. А.* // ЖАХ, 1985, т. 40, №9, с. 1649.
- [5] *Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А.* // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №10, с. 630.
- [6] *Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №7, с. 401.
- [7] *Мирзоян Ф. В., Карапетян А. А., Карапетян З. А.* // ЖАХ, 1986, т. 41, №10, с. 1836.
- [8] *Карапетян А. А., Мирзоян Ф. В.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №46, с. 362.
- [9] *Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А.* // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №10, с. 461.
- [10] *Забоева М. И., Саврулина В. И.* // Изв. вузов, химия и хим технология, 1968, т. 11, №5, с. 524.
- [11] *Раманаускас Э. И., Невердаускене З. П., Буникене Л. В., Маргелите Ю. В.* // Научные труды вузов Лит. ССР. Химия и хим. технология, 1974, т. 16, с. 111.
- [12] *Раманаускас Э. И., Рачюкайтис Р. П.* // Тезисы докладов I научной конференции химиков-аналитиков Прибалтийских республик и Белорусской ССР, Химия и хим. технология, Вильнюс, 1974, с. 2058.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 543.258

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В  
АНАЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**М. А. СИРАКАНЯН и К. Л. ХУРШУДЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 24 V 2000

Электрогенерированные титранты йод и Рb (IV) использованы для кулонометрического титрования некоторых лекарственных препаратов в водной и неводной средах. Установлены оптимальные условия определений. Показана возможность анализа лекарственных препаратов методом кулонометрического титрования. Разработанные методики рекомендуются для контроля качества лекарств.

Табл. 4, библиографических ссылок 4.

Контроль качества лекарств взамен классических методов требует разработки и применения точных и экспрессных методов анализа. В связи с этим в последние годы физико-химические методы прочно вошли в практику количественных определений не только индивидуальных лекарственных веществ, но и их смесей [1,2].

Однако в фармакопейном анализе метод кулонометрического титрования не применяется, несмотря на его известные преимущества – отсутствие необходимости приготовления титрованных растворов реагентов, их стандартизации и хранения, возможность проведения нескольких последовательных титрований без смены фонового электролита, а также простота расчета количества определяемого вещества, обеспечивающие экспрессность и точность определений. Поэтому представлялось целесообразным исследовать возможность применения метода кулонометрического титрования в анализе лекарств.

Цель настоящей работы – разработка методов кулонометрического титрования некоторых фармацевтических препаратов генерированными йодом и Рb(IV).

## Экспериментальная часть

Электрохимическую генерацию йода проводили на платиновом электроде на фоне 0,1М раствора КJ [3]. Генераторным электродом для электроосаждения Pb (IV) служил анод из двуокиси свинца, электроосажденной на никелевой пластинке. Электроосаждение Pb (IV) осуществлено в ранее установленных условиях [4].

Кулонометрическое титрование проводили в ячейке с генераторным Pt-анодом или анодом из двуокиси свинца, индикаторным Pt-электродом (при потенциометрической индикации конечной точки титрования) или двумя индикаторными Pt-электродами (при индикации амперометрически с двумя поляризованными электродами) и Pt-катодом, помещенным в камеру, разделенную пористой стеклянной перегородкой. Конечную точку титрования определяли потенциометрически с автоматической записью кривых потенциал (E) - время генерации ( $\tau$ ) на электронном самопишущем потенциометре "КСП-4", или амперометрически с двумя поляризованными электродами (напряжение на индикаторных электродах 200 мВ).

Использовали реактивы "х.ч." и "ч.д.а.". Точную концентрацию лекарственных веществ определяли по известным методикам [1].

**Кулонометрическое титрование электрогенерированным йодом.** Электрогенерированный йод давно и успешно применяется при кулонометрическом определении многих соединений и благодаря электрогенерации непосредственно в ячейке с анализируемой пробой и контролю за скоростью генерации титранта позволяет получать более точные результаты анализа, чем при обычном йодометрическом титровании. Несмотря на это в фармакопейном анализе многие лекарственные препараты в основном определяют обычным йодометрическим методом (титрованием стандартным раствором йода)[1].

С целью разработки нового, экспрессного и точного метода контроля качества лекарств исследована возможность кулонометрического титрования некоторых лекарственных веществ на примере унитиола. Результаты предварительного кулонометрического титрования стандартного  $10^{-3}$  М раствора унитиола характеризуются хорошей сходимостью, что позволяет сделать вывод о возможности определения меркаптогрупп предложенным методом. Однако при уменьшении генераторного тока до 0,1 мА отмечено появление значительной систематической погрешности, зависящей от генераторного тока. В связи с этим исследовали зависимость выхода по току электрогенерации йода от величины генераторного тока титрованием одного и того же количества унитиола при различных значениях генераторного тока. Установлено, что оптимальным является интервал генераторных токов от 0,3 до 8 мА, в котором выход по току 100%.

В установленных условиях проводилось кулонометрическое титрование эталонных растворов унитиола. Конечную точку титрования устанавливали потенциометрически с автоматической записью кривых потенциал (E)– время генерации ( $\tau$ ). Результаты определений содержания растворов унитиола потенциометрическим титрованием стандартным раствором йода и кулонометрическим титрованием электросинтезированным  $J_2$  представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты определения унитиола генерированным  $J_2$  и стандартным раствором йода: V=50 мл, n=5; P=0,95**

Введено, мг	Найдено $\bar{C}_x \pm \delta$ , мг	
	кулонометрическим титрованием	потенциометрическим титрованием
10,90	10,92 $\pm$ 0,02	10,80 $\pm$ 0,01
5,45	5,43 $\pm$ 0,03	5,38 $\pm$ 0,02
0,70	0,68 $\pm$ 0,02	–
0,14	0,13 $\pm$ 0,03	–
0,07	0,065 $\pm$ 0,003	–

Из полученных данных следует, что предлагаемая методика кулонометрического титрования позволяет определять до 1,4 мкг/мл унитиола.

Разработанный метод применяли для анализа инъекционного раствора на содержание унитиола, Д-пенициламина на содержание 3,3-диметилцистеина.

Целесообразно было также выяснить возможность определения некоторых других лекарственных препаратов, таких, как анальгин, аскорбиновая кислота в соответствующих лекарственных препаратах (анализ которых проводят обычно визуально йодометрическим титрованием). Проверку правильности результатов анализа лекарственных препаратов по предлагаемой методике проводили способом введено-найденно (табл. 2).

**Кулонометрическое титрование электрогенерированным Pb(IV).** Pb(IV) генерируется из диацетата свинца со 100% эффективностью тока на аноде из двуокиси свинца в среде безводной уксусной кислоты. Оптимальным является интервал плотностей тока генерации 0,025-0,5 мА/см<sup>2</sup>. Электросинтезированный титрант Pb(IV) ценен при анализе органических соединений и, в частности, лекарственных веществ, не растворяющихся в воде. Генерированный Pb(IV) использован нами для кулонометрического определения некоторых мало растворимых в воде сульфаниламидных препаратов (норсульфазол, сульфадиметоксин, сульфамонетоксин, сульфадимезин). Конечную точку титрования определяли амперометрически с двумя поляризованными электродами при наложении  $\Delta E = 200$  мВ.

Результаты кулонометрического титрования перечисленных лекарственных препаратов приведены в табл. 3.

Таблица 2

**Результаты анализа некоторых лекарственных препаратов методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом:  
 $I_{ген}=1-5 \text{ мА}; n=5; P=0,95.$**

Лекарственный препарат	Состав, г	Определяемое лекарственное вещество	Введено, мг (добавка)	Найдено $\bar{C}_x \pm \delta$ , мг
Таб. "Д-пенициллин-амин"	3,3-диметилцистеин 0,25	3,3-диметилцистеин	Без добавки (0,25)	$0,30 \pm 0,01$ $0,53 \pm 0,02$
Раствор "Унитиол"	Унитиол 0,25	Унитиол	Без добавки (0,20)	$0,13 \pm 0,03$ $0,35 \pm 0,04$
Таб. "Аскорбиновая кислота"	Аскорбиновая кислота 0,025	Аскорбиновая кислота	Без добавки (0,20)	$0,22 \pm 0,02$ $0,40 \pm 0,01$
Таб. "Аскорутин"	Аскорбиновая кислота 0,05 Рутин 0,05	Аскорбиновая кислота	Без добавки (0,15)	$0,35 \pm 0,03$ $0,48 \pm 0,04$
Таб. "Анальгин"	Анальгин 0,5	Анальгин	Без добавки (0,20)	$0,46 \pm 0,03$ $0,60 \pm 0,06$
Таб. "Темпалгин"	Анальгин 0,5 Темпидон 0,02	Анальгин	Без добавки (0,30)	$0,30 \pm 0,03$ $0,62 \pm 0,02$

\*Остальное – вспомогательные вещества.

Таблица 3

**Результаты кулонометрического титрования  $10^{-6}$  моль/л некоторых сульфаниламидных соединений электрогенерированным Pb(IV) с амперометрической индикацией конечной точки титрования:  
 $V_{яч.}=50 \text{ мл}; \Delta E=200 \text{ мВ}; n=5; P=0,95.$**

Определяемое соединение	Введено, мкг	Найдено $\bar{C}_x \pm \delta$ , мкг
Норсульфазол	19,3	$19,6 \pm 0,5$
Сульфадиметоксин	15,5	$15,8 \pm 0,6$
Сульфамонетоксин	14,0	$13,8 \pm 0,4$
Сульфадимезин	13,9	$14,2 \pm 0,5$

Предела определения этой группы соединений составляет  $0,01 \text{ мкг/мл}$ .

Разработанную методику применяли для анализа соответствующих лекарственных препаратов на содержание указанных в таблице соединений.

Таблица 4

**Результаты анализа некоторых сульфаниламидных лекарственных препаратов методом кулонометрического титрования электрогенерированным Pb(IV).**

$I_{ген}=1-5 \text{ мА}; \Delta E=200 \text{ мВ}; n=5; R=0,95.$

Лекарственный препарат	Определяемое лекарственное вещество	Введено, мг (добавка)	Найдено $\bar{C}_x \pm \delta, \text{ мг}$
Таб. "Норсульфазол"	Норсульфазол	Без добавки (0,25)	0,20 ± 0,05 0,43 ± 0,03
Таб. "Сульфадимезин"	Сульфадимезин	Без добавки (0,15)	0,40 ± 0,02 0,52 ± 0,01
Таб. "Сульфадиметоксин"	Сульфадиметоксин	Без добавки (0,20)	0,35 ± 0,03 0,50 ± 0,02
Таб. "Сульфамонетоксин"	Сульфамонетоксин	Без добавки (0,20)	0,45 ± 0,04 0,63 ± 0,03

Исходя из полученных данных можно заключить, что разработанные методики кулонометрического титрования генерированным йодом и Pb(IV) можно применять для точного, селективного и экспрессного анализа указанных лекарственных препаратов. Рекомендуется использовать их для контроля качества указанных лекарств.

**Методика определения.** Точную навеску растертых таблеток лекарственного препарата растворяют в соответствующем растворителе в мерной колбе, раствор доводят растворителем до метки. Титруемую часть раствора переносят в анодную камеру ячейки с соответствующим электролитом, необходимым для генерации  $J_2$  или Pb(IV), и кулонометрически титруют с потенциометрической (автоматической записью кривых потенциал (E) – время генерации ( $\tau$ )) или амперометрической (с двумя поляризованными электродами при  $\Delta E=200 \text{ мВ}$ ) индикацией конечной точки титрования.

**ԿՈՒՆԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ՄԵԹՈՂԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ԴԵՂԱՊՐԵՊԱՐԱՏՆԵՐԻ ԱՆԱԼԻԶՈՒՄ**

**Ս. Ա. ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ և Զ. Լ. ԽՈՒՐՇՈՒԴՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է կուլոնաչափական տիտրման մեթոդի կիրառման հնարավորությունը դեղաբանական քանակական անալիզում: Հաստատված օպտիմալ պայմաններում էլեկտրասինթեզված յոդով և Pb(IV)-ով որոշվել է որոշ դեղանյութերի պարունակությունը համապատասխան դեղապրեպարատներում: Էլեկտրասինթեզված յոդով իրականացվել է «Պենիցիլամին», «Ասկորբինաթթու», «Ասկորբուտին», «Անալգին», «Տեմպալգին» դեղահաբերի և «Ունիթիոլ» լուծույթի անալիզը: Էլեկտրասինթեզված Pb(IV)-ով որոշվել է որոշ սուլֆանիլամիդային միացությունների պարունակու-

թյունը դեղապրեպարատներում՝ “Նորսուլֆազոլ”, “Սուլֆադիմեզին”, “Սուլֆադիմետոկսին”, “Սուլֆամոնոմետոկսին”:

Առաջարկվում է սերոդը կիրառել նշված դեղապրեպարատների որակական հսկողության գործընթացում:

## THE APPLICATION OF COULONOMETRIC TITRATION METHOD IN THE ANALYSIS OF SOME PHARMACEUTICALS

M. A. SIRAKANYAN and Ch. L. KHURSHUDYAN

The electrogenerated titrometric standard  $J_2$  and Pb(IV) is used for coulometric definition of some pharmaceuticals in water and waterless environment.

The optimal conditions of the definitions are established. The final point of titration is established potentiometrically with automatic record of curved of potential – electrogeneration time, or amperometrically with two polarized electrodes.

The method of coulometric titration by means of electrosynthesised  $J_2$  is utilized for analysis of injectional solution to determine the contents of unithiol, d-Pen-sillamine to determine the contents of 3,3-bimethylcistein. The amount of ascorbic acid in the pharmaceuticals Tab. Acidi Ascorbinici, Tab. Ascorutinum and the amount of analgin in Tab. Analgini and Tab. Tempalgini are also defined.

The electrogenerated Pb(IV) is used for definition of some sulfanilamid preparations, which are less insoluble in water (norsulfazol, sulfadimethoxin, sulfamonomethoxin, sulfadimezin), in corresponding pharmaceuticals: Tab. Norsulfazoli, Tab. Sulfadimezini, Tab. Sulfadimethoxini and Tab. Sulfamonomethaxini. On account of the results we can conclude that the worked out techniques of coulometric titration by means of electrogenerated  $J_2$  and Pb(IV) can be used for exact, selective and express analysis of the above mentioned pharmaceuticals.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Государственная фармакопея, 11-ое издание. М., Медицина, 1990.
- [2] *Погодина Л.М.* Анализ многокомпонентных форм. Минск, Высшэйшая школа, 1985.
- [3] *Басов В.Н., Джафарова Т.А.* Кулонометрическое титрование. Ашхабад, 1990.
- [4] *Агасян П. К., Сиракян М. А.* //ЖАХ, 1971, т. 26, №5, с. 992.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 543.25

КОСВЕННОЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВ МОЛИБДЕНА И МЕДИ

М. А. СИРАКАНЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 24 V 2000

Разработаны методы косвенного кулонометрического титрования микроколичеств молибдена (в присутствии вольфрама) и меди электрогенерированным Pb(IV). Проведено осаждение указанных катионов тионалидом, растворение осадков в органических растворителях и кулонометрическое титрование стехиометрического количества тионалида электрохимически генерированным Pb(IV). Минимальное определяемое количество молибдена и меди составляет 1 и 0,1 мкг/мл, соответственно. Показана возможность селективного и точного определения этих металлов в различных объектах.

Табл. 3, библиографических ссылок 5.

Ранее изучением электрохимического поведения (по кривым  $E=f(i)$ ) редокс-системы Pb(IV)/Pb(II) на разных электродах и фоновых растворах нами установлены оптимальные условия, обеспечивающие электрогенерацию Pb(IV) со 100% выходом по току [1]. Было выявлено, что использование электрохимически синтезированного Pb(IV) в качестве кулонометрического титранта делает возможным определение микроколичеств органических веществ, растворимых в органических растворителях, что является преимуществом метода с целью выяснения ряда практических вопросов [2,3]. Кулонометрическое титрование гидрохинона электросинтезированным Pb(IV) в безводной уксусной кислоте было применено для изучения процесса гидрогенизации хинона водородом при каталитическом действии Os, Ru, Pd, Rh, Pt и Th. Разработанный метод определения тиолов использовали для контроля чистоты препаратов и определения числа меркаптогрупп в некоторых высокомолекулярных соединениях.

Определение с высокой точностью органических соединений, содержащих меркаптогруппы, кулонометрическим титрованием генерированным Pb(IV) [2],

на наш взгляд, представляет практический интерес также и для разработки методов косвенного кулонометрического определения металлов, способных образовывать с тиолами труднорастворимые соединения, экстрагируемые органическими растворителями. Это позволило бы заложить основы новых методов определения микроколичеств тяжелых металлов.

В данной работе предложены методы определения микроколичеств молибдена и меди после их осаждения тионалидом с последующими растворением осадков в органических растворителях и кулонометрическим титрованием генерированным Pb(IV) тионалида, ранее входящего в состав тионалидатов этих металлов.

### Экспериментальная часть

Электрохимическую генерацию Pb(IV) проводили на аноде из двуокиси свинца, электроосажденной на никелевой пластинке, на фоне безводной уксусной кислоты, содержащей 0,6 М ацетата калия, 0,1 М диацетата свинца и 10% по объему уксусного ангидрида. Конечную точку титрования устанавливали амперометрически с двумя поляризованными (200 мВ) платиновыми электродами или потенциометрически с автоматической записью кривых потенциал (E) – время генерации ( $\beta$ ) на электронном самопишущем потенциометре "КСП-4".

**Определение молибдена (6+).** Количественное осаждение молибдена (6+) тионалидом происходит в минеральнокислом растворе при pH 1-3 [4]. Предложен метод [5] отделения тионалидом молибдена (6+) от вольфрама (6+) при определении вольфрама в бинарных сплавах этих элементов. Метод основан на предварительном удалении тионалидата молибдена с последующим определением вольфрама (6+) в фильтрате гравиметрически  $\beta$ -нафтохинолином или полярографически после разрушения тионалидата на фоне соляной кислоты.

Разработанная нами методика дает возможность после отделения молибдена (6+) от вольфрама (6+) определять молибден по следующей схеме: осаждают Mo(6+) избытком уксуснокислого раствора тионалида, фильтруют через стеклянный фильтр. Осадок промывают горячей водой до отрицательной реакции на тионалид (проба раствором йода), растворяют в ацетоне. Полученный раствор переносят в анодную камеру ячейки с соответствующим электролитом, необходимым для генерации Pb(IV), и кулонометрически титруют тионалид, ранее входящий в состав осадка, с потенциометрической (автоматической записью кривых потенциал (E) – время ( $\tau$ )) или амперометрической (с двумя поляризованными электродами при  $\Delta E = 200$  мВ) индикацией конечной точки титрования.

Результаты косвенного кулонометрического определения Mo (6+) в модельных растворах представлены в табл. 1. Минимальное определяемое количество молибдена составляет 1 мкг/мл.

Таблица 1

Результаты определения молибдена (6+):  $V_{\text{яч}}=60$  мл,  $n = 6$ ,  $P = 0,95$

Введено молибдена, мг	Найдено молибдена $\bar{C}_x \pm \delta$ , мг	Коэффициент вариации $\frac{\delta}{\bar{C}_x} \cdot 100\%$
2,80	2,76 ± 0,01	0,36
0,70	0,72 ± 0,02	2,78
0,28	0,30 ± 0,01	3,33
0,070	0,072 ± 0,003	4,17

Для проверки пригодности разработанной методики анализировали стандартные образцы на содержание молибдена. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения молибдена в стандартных образцах:  
 $n=6$ ;  $P=0,95$

Объект	Состав, %	Содержание молибдена, мг		Коэффициент вариации $\frac{\delta}{\bar{C}_x} \cdot 100\%$
		введено	найдено $\bar{C}_x \pm \delta$	
Сталь 79 НМ	Ni 79,0; Mo 4,0; остальное железо	0,80	0,82 ± 0,02	2,43
Сталь 26-г	W 17,78; Cr 4,13; V 1,23; Mo 0,34; Ni 0,15; Si 0,37; Mn 0,22; C 0,79; P 0,026; S 0,009	0,68	0,67 ± 0,02	3,00
Образец № 689-525	C 0,05; S 0,05; Mn 1,25; Ni 79,6; Mo 5,0; Ti 2,9; Ce 0,003; остальное железо	1,00	1,05 ± 0,01	0,95

**Определение меди.** Медь количественно осаждается тионалидом в разбавленных азотной и сернокислых растворах с максимальной кислотностью 0,5  $n$  в виде внутрикомплексного соединения. Известны гравиметрический и объемный методы определения. В объемном методе определяют количество тионалида, эквивалентное содержанию меди обычным йодометрическим методом [4].

Нами разработана более чувствительная, точная и экспрессная методика определения меди косвенным кулонометрическим способом осаждением

свежеприготовленным 1% спиртовым или уксуснокислым раствором тионалида. Во избежание возможного растворяющего действия применяемого растворителя на комплекс тионалида с медью количество органического растворителя, вводимого в раствор, должно быть таким, чтобы после осаждения комплекса концентрация его составляла бы 10–15%. После осаждения тионалидата меди осадок отфильтровывали бумажным фильтром, предварительно увлажненным горячей водой, промывали горячей водой, растворяли в ледяной уксусной кислоте. Выделившийся тионалид титровали электрогенерированным Pb(IV) аналогично определению молибдена. Минимальное определяемое количество составляет  $0,10 \pm 0,03$  мкг/мл.

Определению не мешают щелочные и щелочно-земельные металлы, Al, Cr (III), Co, Fe(II), Pb, Mn(II), Tl, Ni, и Zn. Мешающие ионы могут быть удалены перед определением.

Разработанная методика применена для определения меди в стандартных образцах. Результаты анализов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты определения меди в стандартных образцах: n=6; P=0,95**

Объект	Состав, %	Содержание молибдена, мг		Коэффициент вариации $\frac{\delta}{\bar{C}_x} \cdot 100\%$
		введено	найдено $\bar{C}_x \pm \delta$	
Образец № 47	Cu 0,24; SiO <sub>2</sub> 35,60; Fe 30,56; CaO 5,32	1,20	1,22 ± 0,03	2,46
Сплав SRM-629 NBS	Al 5,15; Pb 0,013; Fe 0,017; Sn 0,012; Cd 0,015; Mn 0,0017; Cr 0,0008; Si 0,078; Ni 0,0075; Mg 0,094; Cu 1,50	7,50	7,45 ± 0,03	0,41

Полученные данные свидетельствуют о приемлемой точности результатов.

Предлагаемые методики высокочувствительны, их можно рекомендовать для косвенного кулонометрического экспрессного определения микроколичеств молибдена (в присутствии вольфрама) и меди.

**Методика определения молибдена и меди в стандартных образцах.**

Навеску стандартного образца растворяют при нагревании в 10-15 мл конц. HCl с добавкой 0,5 мл конц. HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор упаривают практически досуха; в ряде случаев к остатку добавляют 10 мл конц. HCl. Раствор разбавляют водой, фильтруют, переносят в мерную колбу и доводят водой до метки. Необходимый объем раствора переносят для анализа в стакан и далее проводят определение по вышеуказанной схеме.

**ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՆՈՒՂՂԱԿԻ  
ԿՈՒԼՈՆԱԶՍՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ**

**Մ. Ա. ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ**

Մշակվել են մոլիբդենի (վոլֆրամի ներկայությամբ) և պղնձի միկրոքանակների անուղղակի կուլոնաչափական տիտրման որոշման եղանակներ: Առաջարկված է որոշումների հետևյալ սխեման՝ նշված մետաղները նստեցնում են թիոնալիդով, անջատում են նստվածքը և լուծում օրգանական լուծիչում: Թիոնալիդի տարրաչափական քանակությունը որոշում են կուլոնաչափական տիտրումով էլեկտրասինթեզված Pb(IV)-ով: Որոշումների արդյունքների ճշտությունը ստուգվել է ստանդարտ նմուշների անալիզը զուգահեռաբար կատարելու միջոցով: Առաջարկված մեթոդները հնարավորություն են տալիս մեծ ճշտությամբ որոշել մոլիբդենը և պղինձը:

**THE INDIRECT COULONOMETRIC DEFINITION OF MICROQUANTITIES  
OF MOLYBDEN AND CUPROUS**

**M. A. SIRAKANYAN**

The methods of indirect coulometric titration are worked out by electrogenerated Pb(IV) of microquantities of Mo (in present of Wo) and Cu. The sedimentation of the indicated cations by means of thionalid, the dissolution of sediments in organic dissolvants and coulometric titration of stoichiometric amount of thionalid for the lead (IV) electrogeneration are carried out. Electrosynthesis of Pb(IV) is accomplished on the anode from PbO<sub>2</sub>, which is electrodeposited on the nickel plate. On the background of non-aqueous acetic acid containing 0,6M potassium acetate and 0,1M lead diacetate.

The final point of titration is established potentiometrically with automatic record of curves of potential (E) -electrogeneration time ( $\tau$ ), or amperometrically with two polarized electrodes.

The minimum defined quantity of Mo is 1 $\mu$ /ml and 0,1 $\mu$ /ml for cuprous.

The possibility of selective and exact definition of these metals in different objects are shown.

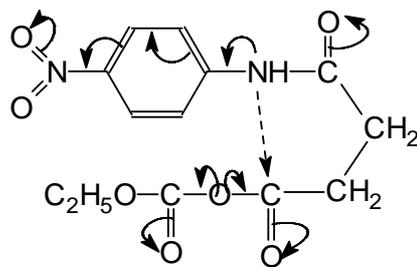
**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Агасян П. К., Сираканын М. А. // ЖАХ, 1971, т. 26, №5, с. 992.*
- [2] *Агасян П. К., Сираканын М. А. // ЖАХ, 1971, т. 26, №7, с. 1404.*
- [3] *Агасян П. К., Сираканын М. А. // ЖАХ, 1971, т. 26, №8, с. 1599.*
- [4] *Яковлев П.Я., Малинина Р.Д. Тионалид в анализе металлов. М., Металлургия, 1969.*
- [5] *Мухина З.С., Ильина Л.И. Методы анализа металлов и сплавов. М., ОНТИ, 1966, с. 156.*



На примере синтеза N-фенилсукцинимиды (IIIa) исследована реакция моноанилида янтарной кислоты (IIa) с реагентом I в различных условиях (табл. 1). Согласно полученным данным, выход сукцинимиды IIIa заметно повышается при увеличении количества триэтиламина до двух эквивалентов (оп. 1 и 2 в табл.1). Исходя из данных опыта можно предположить, что синтез сукцинимиды IIIa при комнатной температуре в основном завершается через 15 ч. Однако в среде ацетонитрила в условиях кипящей водяной бани целевой сукцинимид IIIa с высоким выходом образуется в течение 3 ч (оп. 5 и 6 в табл.1). Та же реакция осуществлена в среде хлороформа, этилацетата и ацетона. Данные опытов 2, 7-9 табл.1 свидетельствуют о том, что для синтеза сукцинимиды IIIa с помощью реагента I наилучшей средой является ацетонитрил. Нам не удалось осуществить взаимодействие кислоты IIa с реагентом I в среде бензола из-за плохой растворимости реагентов в этой среде.

Синтез ряда N-замещенных сукцинимидов IIIб-ж осуществлен в среде ацетонитрила в присутствии двух эквивалентов триэтиламина (табл.2). Как видно из таблицы, выходы синтезированных сукцинимидов высокие. Необходимо отметить, что выход N-л-ацетилфенилсукцинимиды (IIIв), в случае осуществления синтеза при комнатной температуре, сравнительно низкий, тогда как в условиях кипящей водяной бани вещество IIIв получается с 73,9% выходом. Нам не удалось осуществить циклизацию моно-п-нитроанилида янтарной кислоты (IIг). Сравнительно отрицательные результаты циклизации реагентом I анилидов янтарной кислоты, содержащих электроакцепторные группы в бензольном кольце, вероятно, можно объяснить сравнительно малой нуклеофильностью атома азота в анилидах IIв, IIг. Очевидно, что наличие электроакцепторной нитрогруппы в моноанилиде IIг, уменьшая электронную плотность на атоме азота, препятствует его внутримолекулярной атаке на активированную карбонильную группу согласно структуре IV.



IV

Наблюдаемое явление согласуется с литературными данными [3], согласно которым, моноанилиды малеиновой кислоты, содержащие электроакцепторные группы, также не циклизуются. В ИК спектрах синтезированных сукцинимидов IIIа-ж наблюдаются поглощения при 1785-

1769 и 1705-1730  $cm^{-1}$ , соответствующие карбонильным группам. Таким образом, показана пригодность реагента I для синтеза сукцинимидов из амидокислот.

### Экспериментальная часть

Химическую чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Силуфол UV-254” в системах эфир-бензол, 1:1 (А); обнаружение проводили УФ спектром и парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре “Spercord IR-75”, спектры ПМР – на приборе “Bruker 300”. Синтез соединения I описан в работе [4]. Амидокислоты II синтезированы аналогично методу [5].

**N-Замещенные сукцинимиды (III).** К раствору 0,0026 моля амидокислоты II и 0,0052 моля (или 0,0026 моля) триэтиламина в 15 мл органического растворителя (ацетонитрил, этилацетат, хлороформ или ацетон) добавляют 0,0026 моля реагента I. Смесь нагревают на водяной бане 3 ч (или оставляют при комнатной температуре на 24 ч). В случае ацетонитрила или ацетона растворитель удаляют, остаток растворяют в 100 мл хлороформа (при проведении взаимодействия в среде хлороформа или этилацетата реакционная смесь разбавляется соответствующим растворителем), промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2x20 мл), водой (20 мл), разбавленной соляной кислотой (2x20 мл), водой (3x20 мл) и сушат хлористым кальцием. После удаления растворителя на роторной установке остаток перекристаллизовывают. Данные выходов и т.пл. соединений IIIа-ж приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

#### Зависимость выхода N-фенилсукцинимида от соотношения реагентов, растворителя, температуры и продолжительности реакции

Опыты	Соотношение кислоты II и NEt <sub>3</sub>	Растворитель	Температура, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
1	1 : 1	CH <sub>3</sub> CN	25	24	68,1
2	1 : 2	CH <sub>3</sub> CN	25	24	89,9
3	1 : 2	CH <sub>3</sub> CN	25	15	80,9
4	1 : 2	CH <sub>3</sub> CN	80	1	70,3
5	1 : 2	CH <sub>3</sub> CN	80	2	82,6
6	1 : 2	CH <sub>3</sub> CN	80	3	89,4
7	1 : 2	CCl <sub>4</sub>	25	24	76,9
8	1 : 2	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	24	54,9
9	1 : 2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	25	24	57,1

Таблица 2

Данные N-замещенных сукцинимидов III,  
синтезированных с помощью реагента I

Опыты	Соединение No	R	Температура, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	Т. пл., °C
1	IIIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25	24	89,9	153 – 154 <sup>a</sup>
2	IIIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	3	89,4	152 – 154 <sup>a</sup>
3	IIIб	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25	24	85,9	102 – 103 <sup>б</sup>
4	IIIб	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	3	80,4	101 – 103 <sup>б</sup>
5	IIIв	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> – 4	25	24	54,4	140 – 142 <sup>в</sup>
6	IIIв	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> – 4	80	3	73,9	141 – 143 <sup>в</sup>
7	IIIг	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> – 4	25	24	0	–
8	IIIг	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> – 4	80	3	0	–
9	IIIд	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> – 4	25	24	82,7	158 <sup>г</sup>
10	IIIд	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> – 4	80	3	78,9	155 – 156 <sup>г</sup>
11	IIIе	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> – 4	25	24	86,1	163 <sup>д</sup>
12	IIIе	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> – 4	80	3	85,2	163 – 164 <sup>д</sup>
13	IIIж	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup>	25	24	81,0	174 – 175
14	IIIж	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup>	80	3	77,8	175 – 177

\* – нафтил; а – по лит. данным [6] т. пл. 158°C; б – по лит. данным [6] т. пл. 104°C; в – по лит. данным [7] т. пл. 143-144°C; г – по лит. данным [6] т. пл. 157°C; д – по лит. данным [6] т. пл. 166°C.

IIIa, ПМР спектр (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2,80 с (4H 2xCH<sub>2</sub>); 7,20-7,60 (5H ароматические протоны).

IIIж, ПМР спектр (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2,85 с (4H 2xCH<sub>2</sub>); 7,38-8,00 (5H ароматические протоны).

ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

3-(ԷԹՕՔՄԻԿԱՐԲՈՆԻԼ)ԲԵՆԶՍՏՐԻԱԶՈՒ-1-ՕՔՄԻԴԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ և Գ. ՅՆԼ. ԽԱՉՎԱՆՔՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-(էթօքսիկարբոնիլ)բենզատրիագոլ-1-օքսիդի օգնությամբ սուկցինիմիդների սինթեզի հնարավորությունը: Բացահայտված է լուծիչի, ջերմաստիճանի, ինչպես նաև տրիէթիլամինի քանակի ազդեցությունը սաթաթթվի մոնոանիլիդների ցիկլման ռեակցիայի վրա:

**SYNTHESIS OF THE SUCCINIMIDES BY  
THE 3-(ETHOXYCARBONYL)BENZOTRIAZOL-1-OXIDE**

**V. O. TOPUZYAN and G. Yu. KHACHVANKYAN**

The synthesis of N-substituted succinimides by the 3-(ethoxycarbonyl)benzotriazol-1-oxid has been realized. Investigated effect of the solvent, temperature as well as of triethylamine on the cyclisation reaction of monoanilides of succinic acid.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю.* // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 81.
- [2] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Котоликян А.С., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2001, т. 37, вып.3. с. 379.
- [3] *Mehta N.B., Phillips A.P., Lui F.F.* // J. Org. Chem., 1960, v.25, №6, p.1012.
- [4] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Карапетян А.А., Терзян С.С., Куртикян Т.С.* // ЖОрХ, 1997, т. 33, вып.10, с. 1537.
- [5] *Глузман М.Х., Мильнер З.С.* // Изв. высших учебных заведений, хим. и хим. технология, 1960, т. III, №2, с. 305.
- [6] *Matsuo T.* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v.37, №12, p. 1844.
- [7] *Albertson N.F.* // J. Am. Chem. Soc., 1951, v.73, №1, p. 452.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.787

СИНТЕЗ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ 3-(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ОКСИДА

В. О. ТОПУЗЯН, Г. Ю. ХАЧВАНКЯН и М. В. МКРТЧЯН

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

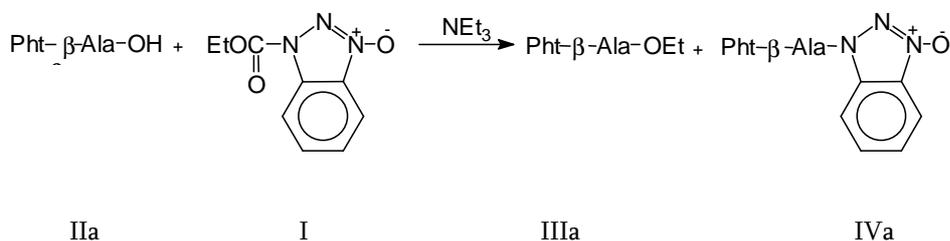
Поступило 10 XII 1999

Изучена возможность применения 3-(этоксикарбонил)бензотриазол-1-оксида для синтеза этиловых эфиров N-замещенных аминокислот. Исходя из возможного механизма взаимодействия этого реагента с карбоновыми кислотами разработаны оптимальные условия получения целевых этиловых эфиров.

Табл. 2, библиографических ссылок 10

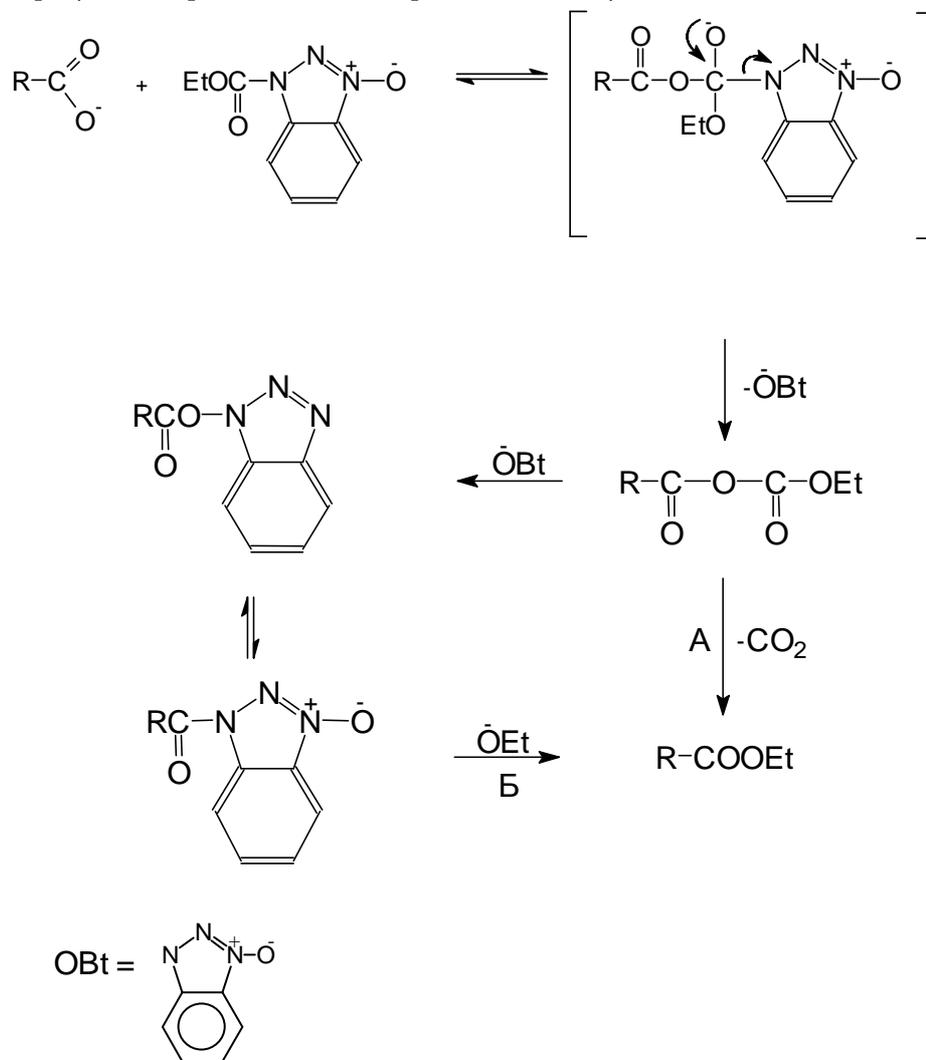
Ранее нами была исследована возможность применения 3-(этоксикарбонил)бензотриазол-1-оксида (I) для этоксикарбонилирования аминов, фенолов [1] и синтеза ненасыщенных 5(4H)-оксазолонов [2]. Настоящая работа посвящена изучению возможности применения реагента I для синтеза этиловых эфиров N-замещенных аминокислот.

Взаимодействие реагента I с фталил-β-аланином (IIa) в присутствии эквимолярного количества триэтиламина в среде ацетонитрила в течение 1 ч приводит к образованию смеси этилового эфира фталил-β-аланина (IIIa) и 3-(фталил-β-аланил)бензотриазол-1-оксида (IVa) с выходом 36,8 и 25,2%, соответственно.

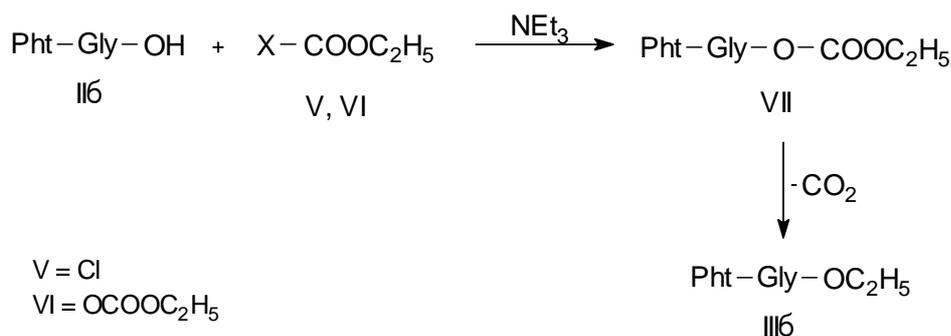


Увеличение продолжительности реакции до 48 ч приводит к образованию этилового эфира IIIa с 57,6% выходом. В случае же кипячения реакционной смеси в присутствии двух эквивалентов триэтиламина и этанола выход эфира IIIa составил 62,5%.

Исходя из этих результатов, а также литературных данных [3] можно предположить, что взаимодействие N-замещенных аминокислот с реагентом I в присутствии третичного амина протекает по следующей схеме:

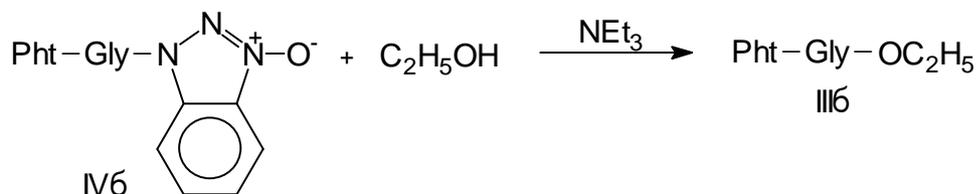


Известно, что как этиловый эфир хлоругольной кислоты (V) [4], так и диэтилкарбонат (VI) [4] с карбоновыми кислотами образуют смешанный ангидрид типа VII. С целью выяснения возможности протекания исследуемого нами процесса путем А изучена реакция взаимодействия фталилглицина (IIб) с реагентами V и VI.



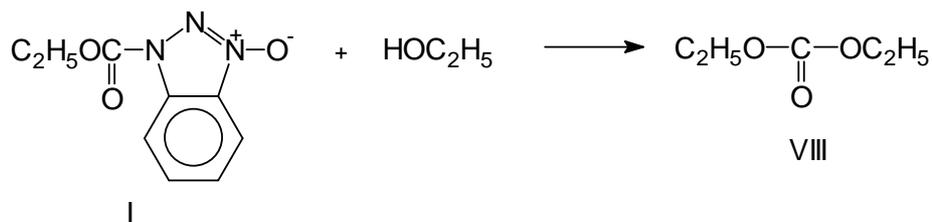
При этом установлено, что продуктом этих реакций является этиловый эфир фталилглицина (IIIб) с выходом 48,4 и 44,0%, соответственно.

По данным [5], оксисбензотриазоловые эфиры карбоновых кислот в присутствии третичных аминов легко реагируют с алкиловыми спиртами. Нами установлено, что фталилглициновое производное 1-гидроксисбензотриазола IVб реагирует с этанолом в присутствии триэтиламина, образуя этиловый эфир IIIб с 90% выходом.



Такой результат подтверждает возможность протекания исследуемой реакции по пути Б.

На примере синтеза этилового эфира IIIб взаимодействием кислоты IIб и реагента I были исследованы различные условия проведения реакции. Как видно из табл. 1, кипячение реакционной смеси от 1 до 5 ч не приводит к существенному увеличению выхода целевого продукта IIIб (оп.1-4). Однако в присутствии двух эквивалентов этанола выход этилового эфира IIIб увеличивается на 10% (оп.5). Дальнейшее увеличение количества этанола до реакционной среды отрицательно влияет на выход конечного продукта (оп. 7,8). Очевидно, что при этом происходит побочная реакция между реагентом I и этанолом с образованием диэтилового эфира угольной кислоты (VIII).



Замена триэтиламина на пиридин тоже не приводит к существенному увеличению выхода ожидаемого эфира IIIa (оп.13,14). Исходя из данных табл. 1 можно заключить, что наилучший выход этилового эфира N-замещенной аминокислоты получается при двухчасовом кипячении смеси карбоновой кислоты и реагента I в присутствии одного эквивалента триэтиламина и двух эквивалентов этанола.

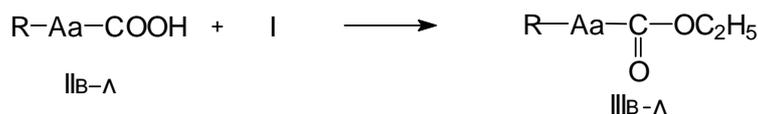
Таблица 1

**Влияние условий реакции фталилглицина (IIб) и реагента I на выход этилового эфира фталилглицина (IIIб)**

Опыты	Соотношение реагентов			Условия реакции		Выход, %
	NEt <sub>3</sub>	Py	EtOH	Температура, °C	Время, мин	
1	1	—	—	80	90	51,2
2	1	—	—	80	120	53,1
3	1	—	—	80	180	53,7
4	1	—	—	80	300	55,1
5	1	—	2	80	120	63,2
6	2	—	2	80	120	65,9
7	2	—	4	80	120	45,4
8	1	—	*	80	120	30,7
9	2	—	*	80	120	22,5
10	2	—	4	25	60	40,4
11	2	—	4	25	120	48,5
12	2	—	*	25	240	13,3
13	—	1	2	80	120	61,0
14	—	2	2	80	120	59,2
15	—	*	2	25	1200	48,1
16	—	2	*	25	3600	39,1

\* — применен в качестве реакционной среды.

Этим способом нами синтезирован ряд этиловых эфиров N-замещенных (Вос-, Сво- и Pht-) аминокислот IIIв-л.



- в R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCO; Aa = NHCH<sub>2</sub>  
 г R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCO; Aa = NHCHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 д R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OCO; Aa = NHCH<sub>2</sub>  
 е R = o-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO; Aa = NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>  
 ж R = o-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO; Aa = NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 з R = o-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO; Aa = NCHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 к R = p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO; Aa = NHCHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 л R = p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH; Aa = NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

Отметим, что в случае синтеза этилового эфира Вос-L-фенилаланина (IIIг) была применена дициклогексиламмониевая соль соответствующей кислоты IIIг. Выходы синтезированных с помощью реагента I этиловых эфиров колеблются в пределах 48-65% (табл.2).

Таблица 2

**Этиловые эфиры N-замещенных аминокислот (IIIа-л)**

№	Выход, %	Т.пл., °С	Rf(A)	ПМР спектр (HCCl <sub>3</sub> ), δ, м.д.
IIIа	68,5	66-68	0,38	1,21τ(3H CH <sub>3</sub> ); 2,27τ(2H α-CH <sub>2</sub> -(-Ala)); 3,81κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 4,00τ(2H β-CH <sub>2</sub> -β-Ala); 7,73 д(4H C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIб	69,8	111 – 113*	0,44	1,23τ(3H CH <sub>3</sub> ); 3,81κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 4,86с(2H CH <sub>2</sub> -Gly); 7,71 д(4H C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIв	43,1	масло	0,49	1,35τ(3H CH <sub>3</sub> ); 1,50 с(9H 3x CH <sub>3</sub> ); 3,90д(2H CH <sub>2</sub> -Gly); 4,30κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 5,40 ш.с.(1H NH)
IIIг	72,1	масло	0,52	1,13τ(3H CH <sub>3</sub> ); 1,36с(9H 3xCH <sub>3</sub> ); 3,60д(2H β-CH <sub>2</sub> -Phe); 4,03κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 5,08τ(1H α- CH-Phe); 7,16с(5H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7,56ш.с.(1H NH).
IIIд	59,1	масло**	0,48	1,40τ(3H CH <sub>3</sub> ); 4,00д(2H CH <sub>2</sub> -Gly); 4,27κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 5,25с(2H CH <sub>2</sub> OCO); 5,56ш.с.(1H NH) 7,43с(5H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).
IIIе	86,8	59 – 61	0,40	1,18τ(3H CH <sub>3</sub> ); 1,98 м(2H (-CH <sub>2</sub> -γ-Abu); 2,06 τ(2H γ-CH <sub>2</sub> -γ-Abu); 3,65τ(2H α-CH <sub>2</sub> -γ-Abu); 4,01κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 7,88с(4H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> );
IIIж	71,4	масло	0,50	0,85 и 1,00 д(6H 2xCH <sub>3</sub> ); 1,06τ(3H CH <sub>3</sub> ); 2,58 м(1H (-CH-Val); 4,12κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 4,58τд(1H α-CH-Val); 7,91д(4H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).
IIIз	75,0	184 – 186	0,46	1,10τ(3H CH <sub>3</sub> ); 3,50д(2H β-CH <sub>2</sub> -Phe); 4,08κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 5,08τ(1H α- CH-Phe); 7,02с(5H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7,66ш.с.(4H C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ).
IIIк	81,0	86 – 88	0,18	1,20τ(3H CH <sub>3</sub> ); 3,16д(2H (-CH <sub>2</sub> -Phe); 3,77с(3H CH <sub>3</sub> O); 4,15κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 5,00κ(1H α- CH-Phe); 6,66д(1H NH); 6,76-7,73м(9H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ).
IIIл	83,9	58 – 60	0,43	1,16τ(3H CH <sub>3</sub> ); 2,55κ(2H α-CH <sub>2</sub> -(-Ala); 3,60κ(2H (-CH <sub>2</sub> -(-Ala); 3,75с(3H CH <sub>3</sub> O); 4,08κ(2H OCH <sub>2</sub> ); 6,23д(1H CH); 6,50д(1H CH); 6,70-7,75 κ(4HC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

\* - в литературе [10] т.пл. 105 °С, \*\* - в литературе [7] т.пл. 35-35,5°С

Таким образом, разработан метод синтеза этиловых эфиров N-замещенных аминокислот с помощью реагента I. Синтез этиловых эфиров III этим методом имеет то преимущество, что дает возможность синтезировать этиловые эфиры аминокислот с различными N-замес-тителями. В этом ряду особенно выделяется кислотолabileная Вос-группа. Отметим, что с этой защитной группой затруднен синтез эфиров аминокислот в кислых условиях – с помощью кислот Льюиса [6], *p*-толуолсульфо кислоты [7] или серной кислоты [8].

### Экспериментальная часть

Химическую чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Силуфол UV-254” в системах эфир-бензол, 1:1 (А); обнаружение проводили УФ спектром и парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре “Specord IR-20”, спектры ПМР – на приборе “Bruker 300”. Синтез соединения I описан в работе [9].

**Этиловый эфир N-фталил-β-аланина (IIIa) и 3-(фталил-β-аланил)бензотриазол-1-оксид (IVa).** К раствору 1,05 г (0,00482 моля) N-фталил-β-аланина и 0,67 мл (0,48 г, 0,00482 моля) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют 1,0 г (0,00482 моля) реагента I. Последний быстро растворяется и из реакционной смеси начинает выпадать белый осадок. Через час осадок отфильтровывают, промывают эфиром (3x20 мл) и сушат на воздухе. Получено 0,41 г (25,40%) соединения IVa. Т.пл. 198-200°C. R<sub>f</sub> (А) 0,51. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1645, 1700, 1755 (C=O). Найдено, %: С 60,50; Н 3,38; N 16,80. С<sub>17</sub>Н<sub>12</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 60,71; Н 3,59; N 16,66.

Объединенный эфирный экстракт и ацетонитрильный раствор промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2x25 мл), водой (25 мл), разбавленным раствором соляной кислоты (2x20мл), водой до нейтральной реакции и сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток – кристаллическое вещество. Таким образом получено 0,45 г (37,80%) эфира IIIa, физико-химические данные которого приведены в табл.2.

**Этиловый эфир N-фталил-(β-аланина (IIIa))** получен аналогично предыдущему опыту в условиях поддержания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 48 ч. При этом выход соединения IIIa составил 57,61%. Физико-химические данные совпадают с данными IIIa, полученными в предыдущем опыте.

**Этиловый эфир фталилглицина (IIIб).** А) К смеси 1,0 г (0,00487 моля) фталилглицина и 0,68 мл (0,49 г, 0,00487 моля) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила прикапывают 0,47 мл (0,52 г, 0,00487 моля) этилового эфира хлоругольной кислоты и реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 2 ч. После чего растворитель отгоняют и остаток растворяют в хлороформе. Хлороформный раствор промывают 5% раствором бикарбоната

натрия (2x25 мл), водой (25 мл), разбавленным раствором соляной кислоты (2x20мл), водой до нейтральной реакции и сушат хлористым кальцием. После удаления растворителя под пониженным давлением получено белое аморфное вещество. Выход 0,55 г (48,40%).

Б) К смеси 1,0 г (0,00487 моля) фталилглицина и 0,68 мл (0,49 г, 0,00487 моля) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила добавляют 0,72 мл (0,78 г, 0,00487 моля) диэтилдикарбоната и смесь нагревают на водяной бане 2 ч. Обработку осуществляют согласно опыту А. В этом случае выход соединения IIIa составил 0,50 г (44,01%).

В) К раствору 0,5 г (0,00155 моля) 3-(фталил-β-аланил)бензотриазол-1-оксида в 5 мл ацетонитрила добавляют смесь 0,43 мл (0,0031 моля) триэтиламина и 0,18 мл (0,0031 моля) этанола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 1 ч и обрабатывают аналогично предыдущему опыту. Выход 0,34 г (94,4%).

Г) К смеси 1,0 г (0,00482 моля) фталилглицина и 0,67 мл (0,49 г 0,00482 моля) триэтиламина или 0,00482 моля пиридина в 20 мл ацетонитрила добавляют 1,0 г (0,00482 моля) реагента I и смесь нагревают на водяной бане в течение 2 ч. Обработку осуществляют согласно опыту А. Выход 1,0 г (63,5%).

Аналогичный опыт в присутствии двух эквивалентов этанола приводит к образованию эфира IIIб с выходом 65,9%. Этиловый эфир IIIб, полученный всеми вышеописанными путями, имеет одинаковые физико-химические данные (табл.2).

**Этиловые эфиры N-замещенных аминокислот (IIIв-л).** К смеси 0,0019 моля N-замещенной аминокислоты, 0,27 мл (0,0019 моля) триэтиламина и 0,23 мл (0,0019 моля) этанола в 10 мл ацетонитрила добавляют 0,4 г (0,0019 моля) реагента I. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 2 ч, растворитель удаляют, остаток растворяют в 100 мл хлороформа и обрабатывают аналогично предыдущему опыту. В случае Вос-аминокислот вместо соляной кислоты применяют раствор лимонной кислоты. Данные выходов и физико-химических свойств этиловых эфиров IIIв-л приведены в табл.2.

### **N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ 3-(ԷԹՕՔՄԻԿԱԼԲՈՆԻԼ)ԲԵՆԶՍՏՐԻԱԶՈՒԼ-1-ՕՔՄԻՂԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ**

**Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ, Գ. ՅՈՒ. ԽԱԶՎԱՆՔՅԱՆ և Մ. Վ. ՄԿՐՏԶՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է N-տեղակալված ամինաթթուների էթիլ էսթերների սինթեզը 3-(էթօքսիկարբոնիլ)բենզատրիազոլ-1-օքսիդի օգտագործմամբ: Ելնելով թթուների հետ նշված ռեագենտի ենթադրյալ մեխանիզմից մշակված են օպտիմալ պայմաններ նպատակային էթիլ էսթերների սինթեզի համար:

**SYNTHESIS OF ETHYL ESTERS OF N-SUBSTITUTED AMINO ACIDS  
BY USING 3-(ETHOXYCARBONYL)BENZTRIAZOL-1-OXIDE**

**V. O. TOPUZYAN, G. Ju. KHACHVANKYAN and M. V. MKRTCHYAN**

Investigated the reaction of the 3-(ethoxycarbonyl)-benztriazol-1-oxide with carboxylic acids. The synthesis of ethyl esters of N-substituted amino acids by using of the 3-(ethoxycarbonyl)-benztriazol-1-oxide has been realized.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю.* // Хим. ж. Армении, 1991, т. 44, №5, с. 316.
- [2] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю.* Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 81.
- [3] *Гершкович А.А., Серебрянный С.Б.* // Биоорг. химия, 1985, т. 11, №7, с. 869.
- [4] *Sokolowska T., Kupryszewski G.* // Acta Biochem.Polon., 1957, v. 4, p. 85.
- [5] *Itoh M., Hagiwara D., Notani J.* // Synthesis, 1975, №7, p. 456.
- [6] *Yamada T., Isono N., Inui A., Miyazawa T., Kuwata S., Watanabe H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1978, v. 51, №6, p. 1897.
- [7] *Synge R.L.M.* // Biochem.J., 1948, v.42, p.99.
- [8] *Taschner E., Wasielewski Cz., Liberek B., Biernat J.* // Angew. Chem., 1959, Bd.71, №21, s.743.
- [9] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Карапетян А.А., Терзян С.С., Куртикян Т.С.* // ЖОрХ, 1997, т. 33, вып.10, с. 1537.
- [10] *Nagase V.T.* // Dull.Chem.Soc.Japan, 1964, v. 37, №8, p. 1175.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԽԱՏԱՆ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

НОВЫЙ ПОДХОД К АСИММЕТРИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ (2S,4S), (2S,4R),  
(2R,4S) И (2R,4R) СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 4-АМИНО-ГЛУТАМИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ

А. С. САГИЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЫН, Л. Г. МИНАСЯН, Л. Л. МАНАСЯН,  
Р. В. ОВСЕПЯН и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Научно-исследовательский институт “Биотехнология”, Ереван

Поступило 29 V 2001

Разработан новый подход к асимметрическому синтезу всех четырех стереоизомеров 4-аминоглутаминовой кислоты, основанный на асимметрической конденсации по Михаэлю нуклеофильного остатка глицина и электрофильного остатка дегидроаланина в хиральных Ni(II) комплексах оснований Шиффа с (S)- и (R)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном, с образованием димерных комплексов, содержащих фрагменты 4-аминоглутаминовой кислоты.

Стереоселективность асимметрической конденсации превышает 96%. Конденсацией нуклеофильных и электрофильных комплексов в четырех возможных комбинациях получены димерные комплексы всех четырех стереоизомеров 4-аминоглутаминовой кислоты – (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) и (2R,4R). После разложения димерных комплексов выделены оптически активные стереоизомеры 4-аминоглутаминовой кислоты с высокой оптической чистотой (>99%).

Рис.4, табл.1, библиографические ссылки 15.

Оптически активные аминокислоты небелкового строения успешно применяются в медицине и фармакологии для синтеза физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1-4]. В этом аспекте особый интерес представляют аминокислоты, содержащие в боковом радикале  $\beta$ -аминокислоты, являющиеся важными компонентами противораковых препаратов [5,6]. К числу таких соединений относятся также 4-аминоглутаминовая кислота и ее производные, которые физиологически активны только в виде оптически активных стереоизомеров. Следует отметить, что в литературе до настоящего времени отсутствуют методы

асимметрического синтеза всех четырех стереоизомеров 4-аминоглутаминовой кислоты и других диастереотопных аминокислот.

Ранее нами был разработан метод асимметрического синтеза  $\beta$ -замещенных  $\alpha$ -аминокислот (S)- и (R)-абсолютной конфигурации присоединением нуклеофилов (аминов, тиолов, алколюлят ионов) к электрофильному остатку дегидроаланина в хиральных комплексах иона  $Ni^{2+}$  его основания Шиффа с хиральными индуцирующими реагентами (S)- и (R)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном ((S)-BBP и (R)-BBP) [7-10]. В аналогично построенных комплексах глицина и аланина был осуществлен также асимметрический синтез (S)- и (R)- $\alpha$ -замещенных  $\alpha$ -аминокислот путем C-алкилирования нуклеофильных аминокислотных остатков комплексов алкилгалоидами [11,12]. При этом, как было показано, хиральный реагент (S)-BBP индуцирует (S)-абсолютную конфигурацию у вновь образованного асимметрического углеродного атома, а (R)-BBP – (R)-абсолютную конфигурацию. Разложением продуктов нуклеофильной и электрофильной конденсации были выделены оптически активные  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенные  $\alpha$ -аминокислоты с высокой оптической чистотой.

В настоящей работе, принимая за основу наличие высоких энантиоселективных эффектов, а также высокую электрофильность дегидроаланинового и нуклеофильность глицинового остатков в их Ni(II) комплексах оснований Шиффа с хиральными реагентами (S)-BBP и (R)-BBP, исследовались асимметрические реакции конденсации по Михаэлю комплексов глицина [(S)-BBP-Gly]Ni(II) (**1**) и [(R)-BBP-Gly]Ni(II) (**2**) с комплексами дегидроаланина [(S)-BBP- $\Delta$ -Ala]Ni(II) (**3**) и [(R)-BBP- $\Delta$ -Ala]Ni(II) (**4**) во всех четырех возможных вариантах. Структуры комплексов **1**, **2**, **3** и **4** представлены на рис 1.

Асимметрическая конденсация комплексов **1** и **2** с комплексами **3** и **4** происходит в условиях основного катализа в среде  $CH_3CN$  в присутствии  $K_2CO_3$  при 25-50°C. Исследовалась реакция конденсации комплексов также в среде диметилформамида в присутствии NaOH, однако наилучшие результаты были получены в случае использования системы  $CH_3CN/ K_2CO_3$ . На схеме 1 представлена реакция асимметрической конденсации комплексов [(S)-BBP-Gly]Ni(II) (**1**) с комплексом [(S)-BBP- $\Delta$ -Ala] Ni(II) (**3**).

За ходом реакции удобно следить методом ТСХ на  $SiO_2$  в системе растворителей  $CH_3COCH_3-CHCl_3$  (1:5) или  $CHCl_3-CH_3COOC_2H_5$  (1:3), по исчезновению следов исходного комплекса дегидроаланина.

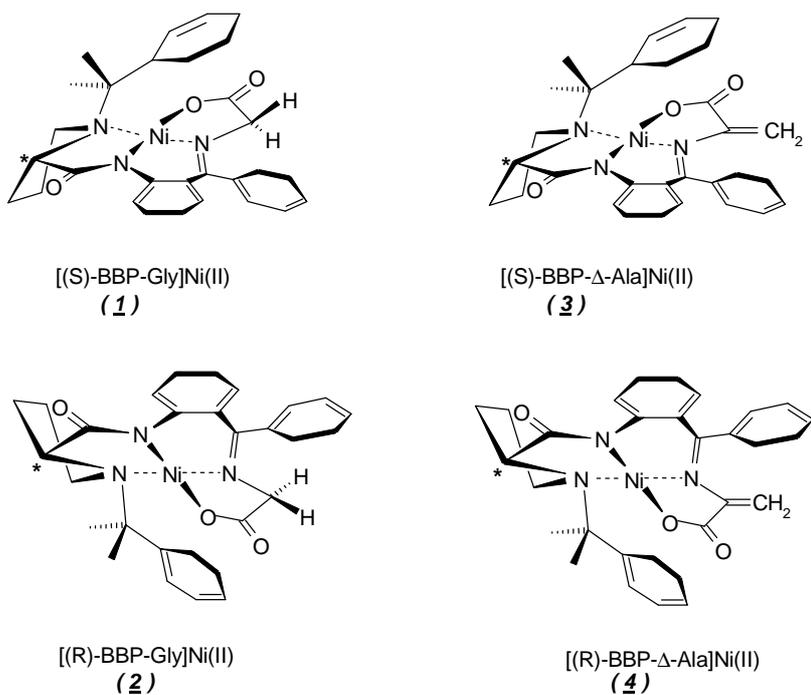
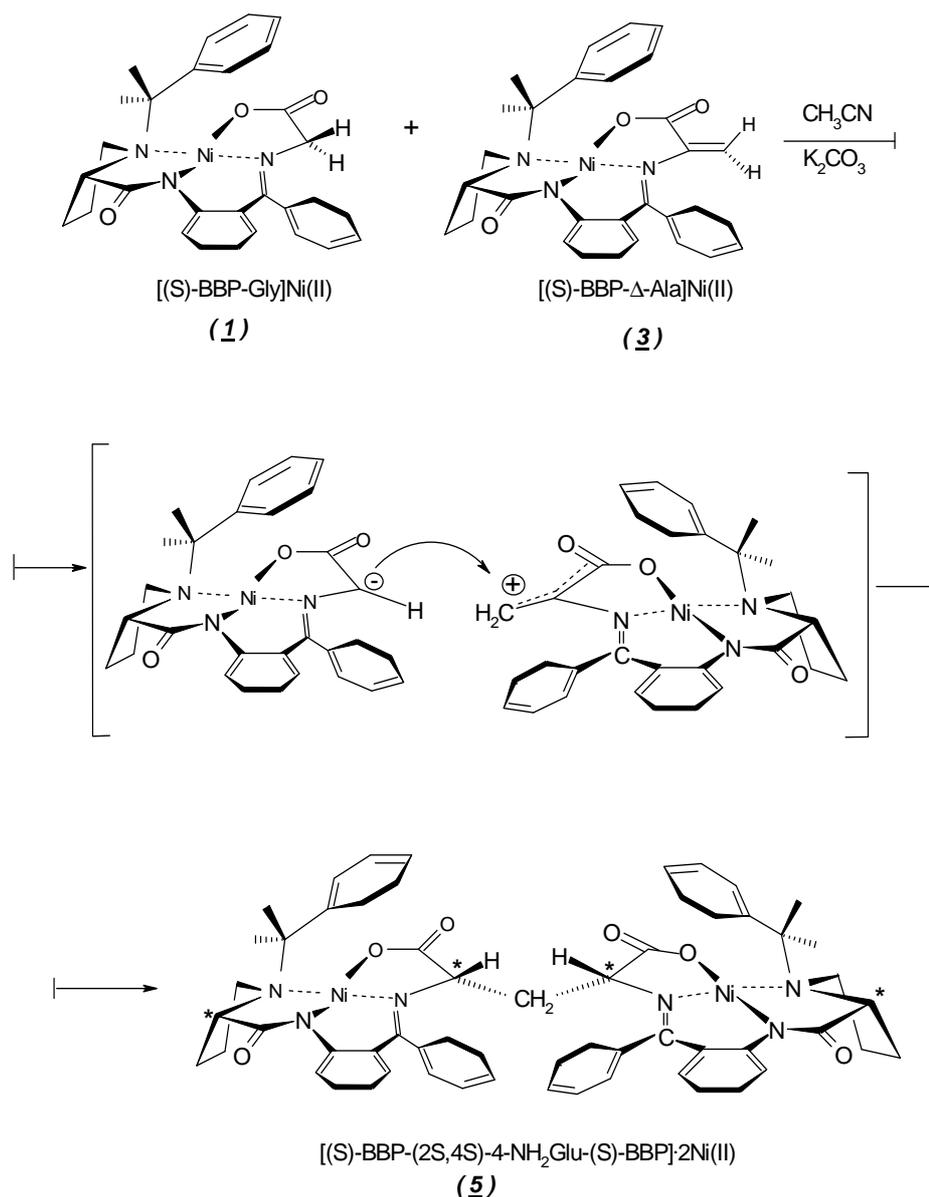


Рис.1 Структура комплексов **1**, **2**, **3** и **4**.

Реакция происходит в условиях основного катализа через промежуточное образование плоских карбаниона и карбокатиона, конденсация которых предпочтительно происходит со *si* стороны плоскости основания Шиффа с образованием (S,S,S,S)-диастереоизомера димерного комплекса с большим избытком, содержащего 4-аминоглутаминовую кислоту (2S,4S)-абсолютной конфигурации. Так как в процессах химического превращения аминокислотных фрагментов комплексов конфигурация асимметрического углеродного атома пролинового остатка исходных хиральных реагентов (S)-BBP и (R)-BBP не меняется [7-12], можно было ожидать образование четырех стереоизомеров димерного комплекса. Суммарное содержание неосновных стереоизомеров димерного комплекса ((S,S,R,S), (S,R,S,S) и (S,R,R,S)) не превышает 2-3%, что свидетельствует о высокой стереоселективности асимметрической конденсации комплексов (d.e.  $\geq 95\%$ ). После завершения конденсации и удаления основания основной диастереоизомер сразу кристаллизуется из смеси с высокой оптической чистотой (>99%).

Аналогичным образом исследовались реакции асимметрической конденсации других глициновых и дегидроаланиновых комплексов – [(S)-BBP-Gly]Ni(II) (**1**) с [(R)-BBP- $\Delta$ -Ala]Ni(II) (**4**), [(R)-BBP-Gly]Ni(II) (**2**) с [(S)-BBP- $\Delta$ -Ala]Ni(II) (**3**), [(R)-BBP-Gly]Ni(II) (**2**) с [(R)-BBP- $\Delta$ -Ala]Ni(II) (**4**). Структуры полученных соответствующих димерных комплексов [(S)-BBP-(2S,4R)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(R)-BBP]·2Ni(II) (**6**), [(R)-BBP-(2R,4S)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(S)-BBP]·2Ni(II) (**7**) и [(R)-BBP-(2R,4R)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(R)-BBP]·2Ni(II) (**8**) представлены на рис. 2.

Схема 1



Абсолютные конфигурации синтезированных основных диастереоизомеров были установлены поляриметрическими методами. Сравнение спектра кругового дихроизма (КД) димерного комплекса **5** со спектром КД ранее полученного аналогично построенного димерного комплекса (2S,3S)-аминоянтарной кислоты свидетельствует о (2S,4S)-абсолютной конфигурации аминокислотного фрагмента в этом диастереоизомере – (S,S,S,S) (рис.3). Об этом свидетельствует наличие аналогичных отрицательных эффектов Коттона в спектрах КД этих комплексов в интервале 375-500 нм. Таким образом, как и следовало ожидать, хиральные углеродные атомы исходных комплексов [(S)-

BBP-Gly]Ni(II) (**1**) и [(S)-BBP-  $\Delta$ -Ala]Ni(II) (**3**) индуцируют (S)-абсолютную конфигурацию у C<sub>2</sub> и C<sub>4</sub> атомов остатка 4-NH<sub>2</sub>Glu. Зеркальное изображение спектра КД комплекса **8** по отношению к спектру КД комплекса **5** свидетельствует о (R,R,R,R)-абсолютной конфигурации комплекса **8** с содержанием фрагмента (2R,4R)-4-NH<sub>2</sub>Glu (рис. 3).

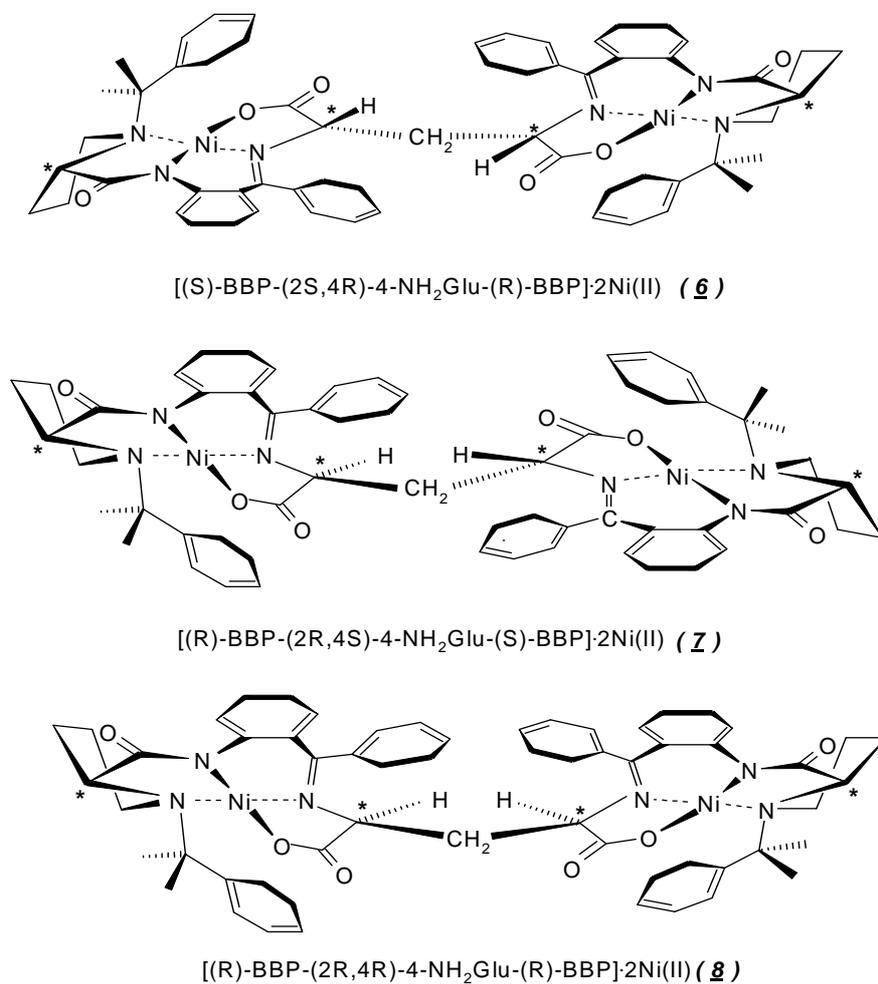


Рис.2 Структура димерных комплексов **6**, **7**, **8**.

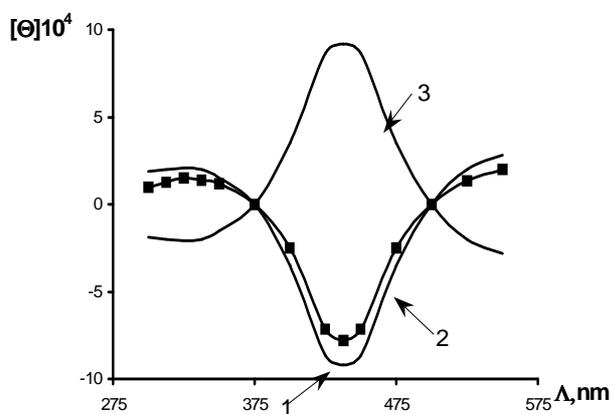
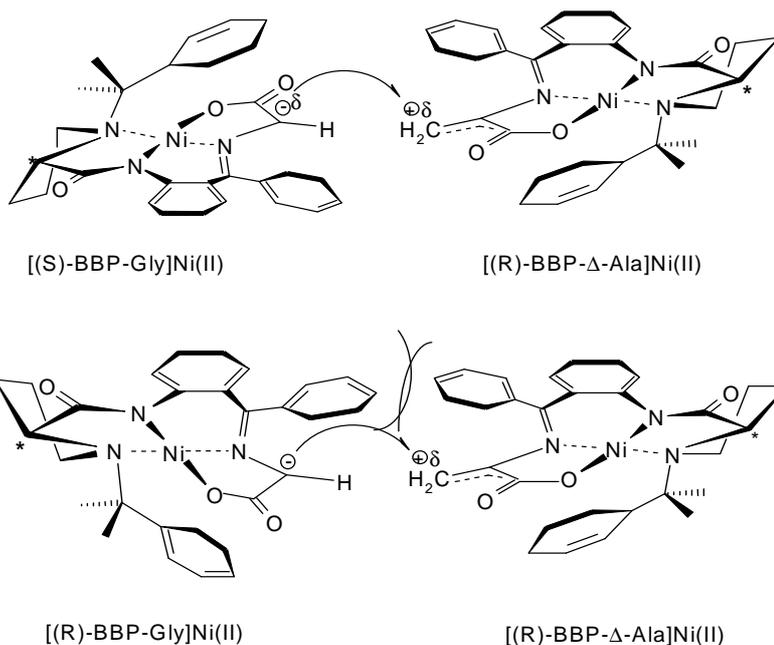


Рис. 3. Спектры кругового дихроизма (КД) комплексов в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . 1) комплекс (2S,3S)-диаминоянтарной кислоты; 2) **5**; 3) **8**.

Об этом свидетельствуют также их одинаковые значения  $R_f$  на  $\text{SiO}_2$ . В этом случае хиральные центры пролинового остатка исходных комплексов **2** и **4** индуцируют (R)-абсолютную конфигурацию у атомов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_4$  остатка 4- $\text{NH}_2\text{Glu}$  димерного комплекса **8**.

Нулевое значение удельного вращения димерных комплексов **6** и **7** свидетельствует об их (S,S,R,R) и (R,R,S,S) абсолютной конфигурации с содержанием остатков (2S,4R)- и (2R,4S)-4- $\text{NH}_2\text{Glu}$ , соответственно. В этом случае в процессе конденсации комплексов хиральные центры остатков (S)-пролина и (R)-пролина исходных комплексов индуцируют (S)-абсолютную конфигурацию у  $\text{C}_2$  и (R)-абсолютную конфигурацию у  $\text{C}_4$  атомов фрагмента 4- $\text{NH}_2\text{Glu}$  димерного комплекса **6** и, наоборот, (R)-абсолютную конфигурацию у  $\text{C}_2$  и (S)-абсолютную конфигурацию у  $\text{C}_4$  атомов фрагмента 4- $\text{NH}_2\text{Glu}$  димерного комплекса **7**.

Кинетическое исследование показало, что в случае конденсации комплексов с содержанием хиральных реагентов обратной конфигурации (**1** и **4** или **2** и **3**) скорость конденсации примерно в 4-5 раз превышает скорости конденсации комплексов, содержащих хиральные реагенты одинаковой конфигурации (**1** и **2** или **3** и **4**). Это объясняется пространственными факторами, обусловленными относительно высокими стерическими несвязывающими взаимодействиями между объемистыми фенильными заместителями аминокислотных остатков двух комплексов в случае их одинаковой конфигурации (рис. 4).



Ри

с. 4. Пространственные затруднения при конденсации комплексов [(R)-BBP-Gly]Ni(II) и [(R)-BBP-Δ-Ala]Ni(II).

Результаты асимметрической конденсации комплексов представлены в таблице.

Разложение димерных комплексов и выделение оптически активных целевых аминокислот проводили по стандартной методике [7-12] (схема 2).

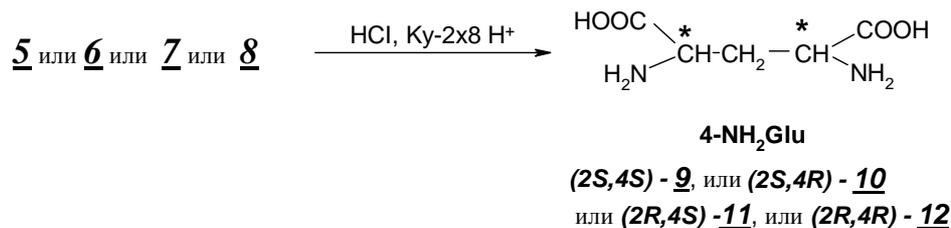
Таблица

**Результаты асимметрической конденсации нуклеофильных комплексов глицина и электрофильных комплексов дегидроаланина в CH<sub>3</sub>CN в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре 25°С**

Исходный комплекс		Димерный комплекс		Время, (ч)	Аминокислоты 4-NH <sub>2</sub> -Glu		
нуклеофил	электрофил	основной диастерео-изомер	с.у. *, (%)		конфигурация	е.е. **, (%)	с.у. ***, (%)
[(S)-BPB-Gly]Ni(II) ( <b>1</b> )	[(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) ( <b>3</b> )	(S,S,S,S)	90	40-48	(2S,4S)	>99	71
[(S)-BPB-Gly]Ni(II) ( <b>1</b> )	[(R)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) ( <b>4</b> )	(S,S,R,R)	95	12-18	(2S,4R)	–	80
[(R)-BPB-Gly]Ni(II) ( <b>2</b> )	[(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) ( <b>3</b> )	(R,R,S,S)	94	12-18	(2R,4S)	–	78
[(R)-BPB-Gly]Ni(II) ( <b>2</b> )	[(R)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) ( <b>4</b> )	(R,R,R,R)	93	36-44	(2R,4R)	>99	75

Примечания: \* – химический выход кристаллов (с.у.), \*\* – энантиомерная чистота (е.е.), \*\*\* – химический выход кристаллов после выделения (с.у.)

## Схема 2



Синтезированные стереоизомеры 4-аминоглутаминовой кислоты были перекристаллизованы из водных растворов. Получены все четыре стереоизомера 4-аминоглутаминовой кислоты (2S,4S) (**9**), (2S,4R) (**10**), (2R,4S) (**11**) и (2R,4R) (**12**) абсолютной конфигурации с высокой оптической чистотой (>99%).

## Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота “Reanal” (Будапешт), силикагель L-40/100μ “Chemapol Praha” (Прага), ионообменная смола Ky-2 (8, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>4</sub>OH, HCl, «Реахим». CH<sub>3</sub>CN и CH<sub>3</sub>OH перед использованием очищали согласно [13]. Спектры ПМР снимали на приборах “Mercury-300 Varian” (300 МГц), кривые КД – на спектрополяриметре “Jasco J-20”, оптическое вращение [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> измеряли на поляриметре “Perkin Elmer-341”. Исходные комплексы [(S)-BPB-Gly]Ni(II) (**1**), [(R)-BPB-Gly]Ni(II) (**2**), [(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) (**3**) и [(R)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) (**4**) были синтезированы согласно [14, 15].

**Общая методика асимметрической реакции конденсации комплексов 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4.** 10 г (19,6 ммоль) комплекса **3** (или **4**) растворяли в 100 мл CH<sub>3</sub>CN при перемешивании добавляли 8,12 г (58,8 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 11,71 г (24 ммоль) **1** (или **2**). Реакционную смесь перемешивали при 40-50°C 5-8 ч (или 12-24 ч). За ходом конденсации комплексов следили методом ТСХ на SiO<sub>2</sub> в системе растворителей CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (2:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **3** (или **4**). После завершения реакции реакцию смесь фильтровали. Полученный димерный комплекс **5** (или **6, 7, 8**) из фильтрата кристаллизовался. Структуру димерного комплекса **5** (или **6, 7, 8**) исследовали методом ПМР. Было получено 17,82 г комплекса **5** (или 18,81 г комплекса **6**, 18,61 г комплекса **7** и 18,41 г комплекса **8**), что соответствует 90% химическому выходу (или 95, 94 и 93%, соответственно).

Спектры кругового дихроизма (КД) диастереоизомеров приведены на рис.3.

Целевые аминокислоты **9, 10, 11** и **12** выделяли из реакционной смеси по следующей методике: сухой остаток димерного комплекса **5** (17,82 г) (или **6**

(18,81 г), **7** (18,61 г), **8** (18,41 г) растворяли в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и медленно добавляли к 50 мл нагретого до  $50^\circ\text{C}$  2 N раствора  $\text{HCl}$ . После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный хиральный реагент (S)-BPB (или (S,R)-BPB, или (R)-BPB). Для полного отделения (S)-BPB (или (S,R)-BPB, или (R)-BPB) водный экстракт экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3x20 мл). Из водного слоя выделяли стереоизомер 4-амино-глутаминовой кислоты **9** (или **10**, **11** и **12**) с помощью катионита Ку-2(8 в  $\text{H}^+$  форме, используя в качестве элюента 8% водный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали из воды. Получено 2,03г (с.у. 71%) (2S,4S)-4-аминоглутаминовой кислоты (**9**), (или 2,42 г (с.у. 80%) (2S,4R)-4-аминоглутаминовой кислоты (**10**), или 2,33 г (с.у. 78%) (2R,4S)-4-аминоглутаминовой кислоты (**11**), или 2,22 г (с.у. 75%) (2R,4R)-4-аминоглутаминовой кислоты (**12**)).

**Физико-химические константы и спектральные данные синтезированных комплексов (5, 6, 7 и 8) и целевых аминокислот (9, 10, 11 и 12):**

**[(S)-BPB-(2S,4S)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(S)-BPB]·2Ni(II) (5):** Т<sub>пл.</sub> 226-228(С. Найдено, %: С 65,54; Н 5,08; N 8,48.  $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_2$ . Вычислено, %: С 65,52; Н 4,96; N 8,34. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 1,92-3,48 м ( $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -H, Pro, 12H); 2,38 и 2,60 2м ( $\text{CH}_2$ , 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,70 м ( $\alpha$ -H, Pro, 2H); 3,81 и 4,19 2м ( $\alpha$ -H, 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,41 и 4,38 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (I), 2H, J=12 Hz); 3,44 и 4,38 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (II), 2H, J=12 Hz); 6,32-8,40 м (Aromatic, 28H).  $[\alpha]_D^{20} = 117,67^\circ$  (с= 0,1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**[(S)-BPB-(2S,4R)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(R)-BPB]·2Ni(II) (6):** Т<sub>пл.</sub> 213-215(С. Найдено, %: С 65,50; Н 5,03; N 8,39.  $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_2$ . Вычислено, %: С 65,52; Н 4,96; N 8,34. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 2,00-3,38 м ( $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -H, Pro, 12H); 2,58 м ( $\text{CH}_2$ , 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,64 м ( $\alpha$ -H, Pro, 2H); 3,92 м ( $\alpha$ -H, 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,44 и 4,32 2 д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (I), 2H, J=12 Hz); 3,46 и 4,32 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (II), 2H, J=12 Hz); 6,48-8,30 м (Aromatic, 28H).  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  (с= 0,1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**[(R)-BPB-(2R,4S)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(S)-BPB]·2Ni(II) (7):** Т<sub>пл.</sub> 214-216(С. Найдено, %: С 65,49; Н 4,99; N 8,37.  $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_2$ . Вычислено, %: С 65,52; Н 4,96; N 8,34. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 1,98-3,38 м ( $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -H, Pro, 12H); 2,56 м ( $\text{CH}_2$ , 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,66 м ( $\alpha$ -H, Pro, 2H); 3,92 м ( $\alpha$ -H, 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,42 и 4,32 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (I), 2H, J=12 Hz); 3,44 и 4,32 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (II), 2H, J=12 Hz); 6,48-8,24 м (Aromatic, 28H).  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  (с= 0,1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**[(R)-BPB-(2R,4R)-4-NH<sub>2</sub>-Glu-(R)-BPB]·2Ni(II) (8):** Т<sub>пл.</sub> 223-225(С. Найдено, %: С 65,55; Н 5,06; N 8,45.  $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ni}_2$ . Вычислено, %: С 65,52; Н 4,96; N 8,34. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 1,90-3,50 м ( $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -H, Pro, 12H); 2,40 и 2,6 2м ( $\text{CH}_2$ , 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,68 м ( $\alpha$ -H, Pro, 2H); 3,80 и 4,18 2м ( $\alpha$ -H, 4-NH<sub>2</sub>-Glu, 2H); 3,40 и 4,37 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (I), 2H, J=12 Hz); 3,46 и 4,38 2д ( $\text{CH}_2$ , N-BzPro (II), 2H, J=12 Hz); 6,40-8,60 м (Aromatic, 28H).  $[\alpha]_D^{20} = -119,33^\circ$  (с= 0,1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**(2S,4S)-4-NH<sub>2</sub>-Glu (9):** Т<sub>пл.</sub> 351-353(С. Найдено, %: С 37,04; Н 6,17; N 17,28.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 37,03; Н 6,17; N 17,10. Спектр ПМР

(D<sub>2</sub>O+CF<sub>3</sub>COOD, δ, м.д.): 2,11м (CH(1), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=16,5 Hz); 2,41м (CH(3), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=16,5 Hz); 4,07т (CH<sub>2</sub>, 2H, J=6,9 Hz). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>=4,25° (с=0,1; 2N HCl).

**(2S,4R)-4-NH<sub>2</sub>-Glu (10):** Т<sub>пл.</sub> 342-344(С. Найдено, %: С 37,04; Н 6,17; N 17,28. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 37,06; Н 6,14; N 17,25. Спектр ПМР (D<sub>2</sub>O+CF<sub>3</sub>COOD, δ, м.д.): 1,89м (CH(1), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=15,6 Hz); 2,20м (CH(3), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=15,6 Hz); 3,85т (CH<sub>2</sub>, 2H, J=6,9 Hz). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>=0° (с=0,1; 2N HCl).

**(2R,4S)-4-NH<sub>2</sub>-Glu (11):** Т<sub>пл.</sub> 332-334(С. Найдено, %: С 37,04; Н 6,17; N 17,28. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 37,02; Н 6,19; N 17,21. Спектр ПМР (D<sub>2</sub>O+CF<sub>3</sub>COOD, δ, м.д.): 1,92м (CH(1), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=15,6 Hz); 2,23м (CH(3), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=15,6 Hz); 3,89т (CH<sub>2</sub>, 2H, J=6,9 Hz). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>=0° (с=0,1; 2N HCl).

**(2R,4R)-4-NH<sub>2</sub>-Glu (12):** Т<sub>пл.</sub> 352-354(С. Найдено, %: С 37,04; Н 6,17; N 17,28. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 37,06; Н 6,15; N 17,19. Спектр ПМР (D<sub>2</sub>O+CF<sub>3</sub>COOD, δ, м.д.): 1,98м (CH(1), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=15,3 Hz); 2,29м (CH(3), 1H, AB, J<sub>AB</sub>=15,3 Hz); 3,94т (CH<sub>2</sub>, 2H, J=6,9 Hz). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>=-4,60° (с=0,1; 2N HCl).

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (Грант ISTC № А-356).

#### **4-ԱՄԻՆԱԳԼՈՒԻՏԱՄԻՆԻԹՔՎԻ (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) ԵՎ (2R,4R) ՍՏԵՐԵՈՒԶՈՍԵՐՆԵՐԻ ԱՄԻՍԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ՄԵԹՈՂ**

**Ա. Ս. ՍԱՂՑԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈՂԶԱՆՑԱՆ, Լ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ,  
Լ. Լ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Յու. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ**

Մշակված է 4-ամինազլուտամինաթթվի բոլոր չորս ստերեոիզոմերների սսիմետրիկ սինթեզի նոր մեթոդ:

Մեթոդը հիմնված է Ni(II) իոնի հետ գլիցինի կամ դեհիդրոալանինի և (S)-կամ (R)-2N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինոբենզոֆենոն քիրալային ռեագենտների Շիֆֆի հիմքերի հետ առաջացրած կոմպլեքսների գլիցինի նուկլեոֆիլ մնացորդի և դեհիդրոալանինի էլեկտրոֆիլ մնացորդի սսիմետրիկ կոնդենսացման վրա՝ ըստ Միքայելի, որի արդյունքում առաջանում են 4-ամինազլուտամինաթթվի ֆրագմենտ պարունակող դիմեր կոմպլեքսներ:

Ասիմետրիկ կոնդենսացիայի ստերեոսելեկտիվությունը գերազանցում է 96%: Նուկլեոֆիլային և էլեկտրոֆիլային կոմպլեքսների բոլոր չորս հնարավոր տարբերակներով կոնդենսացումը բերում է 4-ամինազլուտամինաթթվի բոլոր չորս ստերեոիզոմերների՝ (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) և (2R,4R) դիմեր կոմպլեքսների ստացմանը: Դիմեր կոմպլեքսների քայքայմամբ անջատվել են բարձր օպտիկական մաքրությամբ 4-ամինազլուտամինաթթվի ստերեոիզոմերները:

# A NEW APPROACH TO THE ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) AND (2R,4R) STEREOISOMERS OF 4-AMINOGLUTAMIC ACID

A. S. SAGHIYAN, A. V. GEOLCHANYAN, L. G. MINASYAN, L. L. MANASYAN,  
R. V. HOVSEPYAN and Yu. N. BELOKON'

A new original method for asymmetric synthesis of the whole four stereoisomers of 4-aminoglutaric acid has been elaborated by as based on asymmetric Michael type condensation of nucleophilicity glycine and electrophilicity dehydroalanine moiety in their Ni(II) chiral complexes of a Schiff's base derived from (S)- and (R)-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone. The asymmetric condensation of these complexes proceeds with high diastereoselectivity (d.e.>96%) to give the corresponding dimeric complexes, containing 4-aminoglutaric acid moiety.

Dimeric complexes of the whole four stereoisomers of 4-aminoglutaric acid - (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) and (2R,4R), have been obtained by means of condensation of nucleophilic and electrophilic complexes in four possible combination. After decomposition of corresponding dimeric complexes (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) and (2R,4R) stereoisomers of 4-aminoglutaric acid have been isolated with high optical purity (e.e.  $\geq 99\%$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сафонова Э.Н., Беликов В.М. // Успехи химии, 1974, т. 43, №9, с. 1575.
- [2] Чипенс Г.И., Славинская В.А., Силе Д.Е., Крейле Д.П., Корчагова Э.Х., Страутиня А.К. // Изв. АН Латв.ССР, сер. хим., 1985, с. 259.
- [3] Grootson L.H., Honigberger J.H., Lehman J.J., Burton W.H. // J.Org.Chem., 1960, v. 25, p. 1920.
- [4] Radahhismar A.N. // J.Biochem., 1970, p. 117.
- [5] Morii Y., Tsuboi M., Fukushima K., Arai T. // J.Chem.Comm., 1982, p.94.
- [6] Toshima T., Nomoto S., Wakamiya T., Shiba T. // J. Antibiot., 1976, v.27, p.1076.
- [7] Сагиян А.С., Геолчянян А.В., Джамгарян С.М., Вардапетян С.М., Тараров В.И., Кузьмина Н.А., Иконников Н.С., Белоконов Ю.Н., Норт М. // Изв.РАН, сер.хим., 2000, №8, с. 1467.
- [8] Сагиян А.С., Аветисян А.Э., Джамгарян С.М., Джилаван Л.Р., Даниелян Л.Б., Григорян С.К., Белоконов Ю.Н. // Ученые записки ЕГУ, 1996, №2 (185), с. 48.
- [9] Сагиян А.С., Аветисян А.Э., Джамгарян С.М., Гюлумян Э.А., Даниелян Л.Б., Григорян С.К., Белоконов Ю.Н. // Хим.ж.Армении, 1996, т. 49, №1-3, с. 146.
- [10] Сагиян А.С., Аветисян А.Э., Джамгарян С.М., Джилаван Л.Р., Гюлумян Э.А., Тараров В.И., Григорян С.К., Белоконов Ю.Н. // Ученые записки ЕГУ, 1997, №1 (186), с. 53.
- [11] Сагиян А.С., Савельева Т.Ф., Джамгарян С.М., Белоконов Ю.Н. // Хим.ж. Армении, 1997, т.50, №1, с.136.
- [12] Сагиян А.С., Джамгарян С.М., Григорян Г.Л., Каграманян С.Р., Овсепян Г.Ц., Григорян С.К., Белоконов Ю.Н. // Хим.ж.Армении, 1996, т. 49, №1-3, с. 75.
- [13] Walter M., Ramaley L. // Analyt.Chem., 1973, v. 45, p. 307.
- [14] Белоконов Ю.Н., Черноглазова Н.И., Гарбалинская Н.С., Сапоровская М.Б., Кочетков К.А., Беликов В.М. // Изв.АН СССР, сер.хим., 1986, №10, с. 2340.
- [15] Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Vakhtutov V.I., Belikov V.M. // Tetrahedron., 1988, v. 44, №17, p. 5507.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ (R)-S-3-(3-ГИДРОКСИ)ПРОПИЛ-4-АЛЛИЛ-  
1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ИЛ-ЦИСТЕИНА И (R)-S-3-ПРОПИЛ-4-АЛЛИЛ-1,2,4-  
ТРИАЗОЛ-5-ИЛ-ЦИСТЕИНА ЧЕРЕЗ ХИРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС Ni(II)  
ОСНОВАНИЙ ШИФФА ДЕГИДРОАЛАНИНА

А. С. САГИЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЯН, Н. Р. МАРТИРОСЯН, С. А. ДАДАЯН,  
В. И. ТАРАРОВ, Ю. Н. БЕЛОКОНЬ, Т. В. КОЧИКЯН,  
В. С. АРУТЮНЯН и А.А.АВЕТИСЯН

Научно-исследовательский институт «Биотехнология», Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 25 II 2001

Исследовалась реакция асимметрического нуклеофильного присоединения по Михаэлю гетероциклических меркаптанов 3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазола и 3-пропил-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазола к электрофильной двойной С=C связи комплекса Ni(II) оснований Шиффа дегидроаланина с хиральным карбонильным соединением (S)-2-N(N'-бензилпролил)аминобензофеноном. После установления термодинамического равновесия (e.e. ≥ 97%) реакционную смесь подвергали кислотному гидролизу и выделяли целевые s-гетероциклически замещенные цистеины (R)-абсолютной конфигурации. Разработан высокоселективный метод асимметрического стехиометрического синтеза (R)-s-3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеина и (R)-s-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеина, обеспечи-вающий высокий выход и оптическую чистоту (o.ч. ≥ 99%) целевых продуктов.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Оптически активные производные цистеина являются важными компонентами многих лекарственных препаратов [1,2], а также успешно применяются в микробиологии для селекции высокоактивных штамм-продуцентов белковых аминокислот в качестве их аналогов [3,4].

Ранее нами были разработаны методы асимметрического синтеза ряда производных цистеина — s-фенил-, s-бензил-, s-t-бутил-, s-t-амил-, s-бутилцистеинов путем присоединения соответствующих меркаптанов к хиральному

комплексу дегидроаланина и последующего разложения полученных комплексов и выделения целевых аминокислот [5-7].

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе других гетероциклически замещенных производных (R)-цистеина — (R)-s-3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил- (2) и (R)-s-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеинов (10). Для этого был синтезирован исходный хиральный плоско-квадратный комплекс Ni(II) оснований Шиффа дегидроаланина и (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона  $[(S)\text{-BPB-}\Delta\text{-Ala}]\text{Ni(II)}$  (1) по ранее разработанному методу [7].

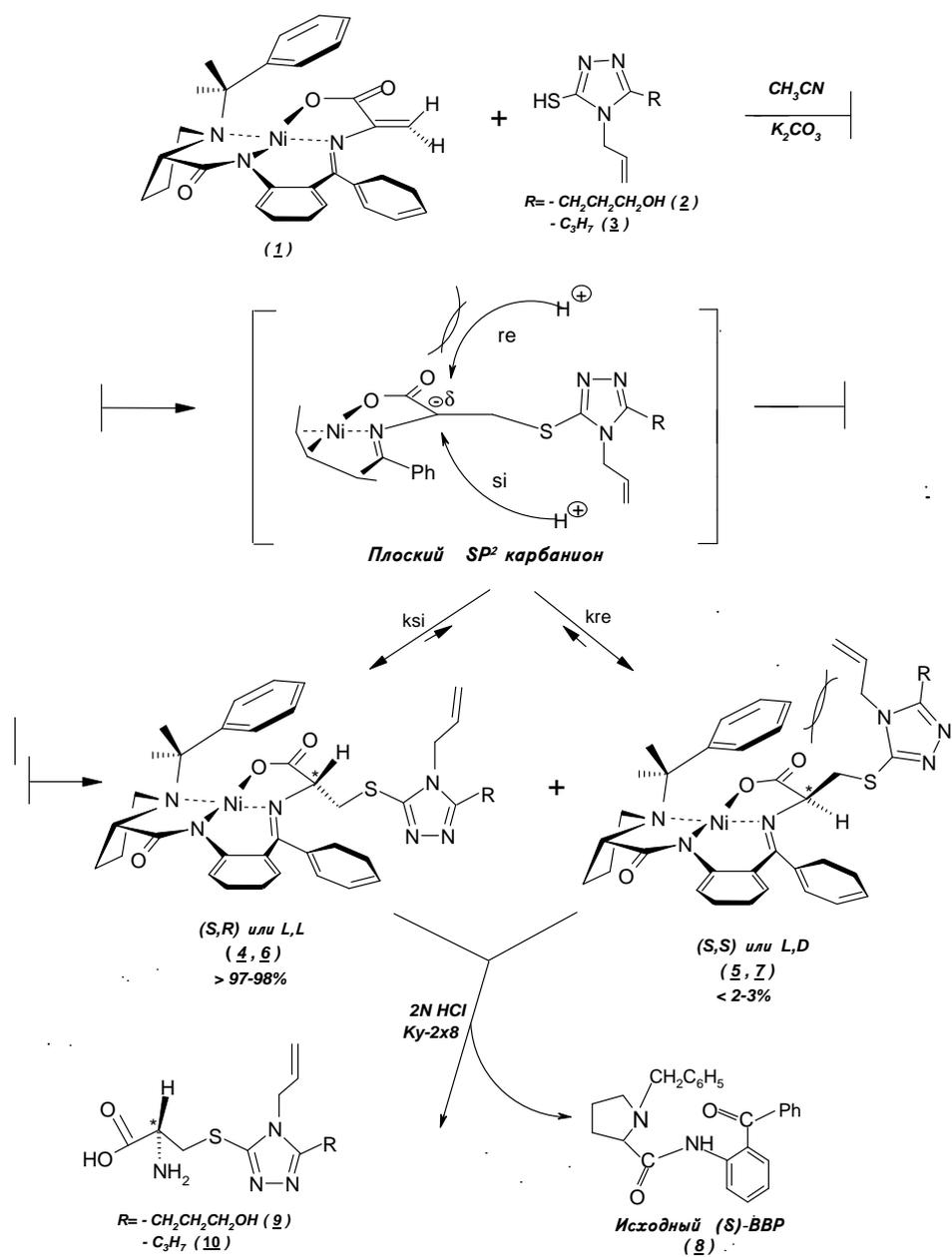
Гетероциклические меркаптаны — (3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазол (2) и 3-пропил-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазол (3)) были синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ.

Асимметрическое нуклеофильное присоединение 2 и 3 к активной электрофильной двойной C=C связи дегидроаланинового фрагмента комплекса 1 проводили в среде ацетонитрила в присутствии безводного поташа при температуре 25 °C (схема).

Стереоселективность синтеза контролируется термодинамическими факторами; по ходу установления равновесия между диастереоизомерными комплексами термодинамически менее стабильный диастереоизомер постепенно превращается в более стабильный (S,R)-абсолютной конфигурации. Термодинамическая нестабильность диастереоизомера (S,S)-абсолютной конфигурации обусловлена расположением объемистого гетероциклического радикала аминокислотного фрагмента в сторону фенильной группы N-бензилпролинового фрагмента хирального реагента. Такое расположение является термодинамически невыгодным из-за стерического несвязывающего взаимодействия между этими фрагментами, что приводит к увеличению стерического напряжения и энергии этого диастереоизомера. Термодинамически более выгодным является противоположное расположение этой группы в плоскости основания Шиффа, что наблюдается в случае диастереоизомера (S,R)-абсолютной конфигурации. За ходом реакции присоединения гетероциклических тиолов следили методом ТСХ на SiO<sub>2</sub> в системе растворителей CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (2:1) по исчезновению пятна исходного комплекса 1 и установлению равновесия между диастереоизомерами 4, 6 и 5, 7. Соотношения диастереоизомеров и химические выходы на стадии нуклеофильного присоединения представлены в таблице.

Присоединение нуклеофилов к комплексу 1 и установление термодинамического равновесия между (S,R)- и (S,S)-диастереоизомерами происходят гораздо быстрее при нагревании до 50 °C. Однако при этом процесс сопровождается образованием побочных продуктов (~10 %) с меньшим значением R<sub>f</sub> на SiO<sub>2</sub>.

Схема



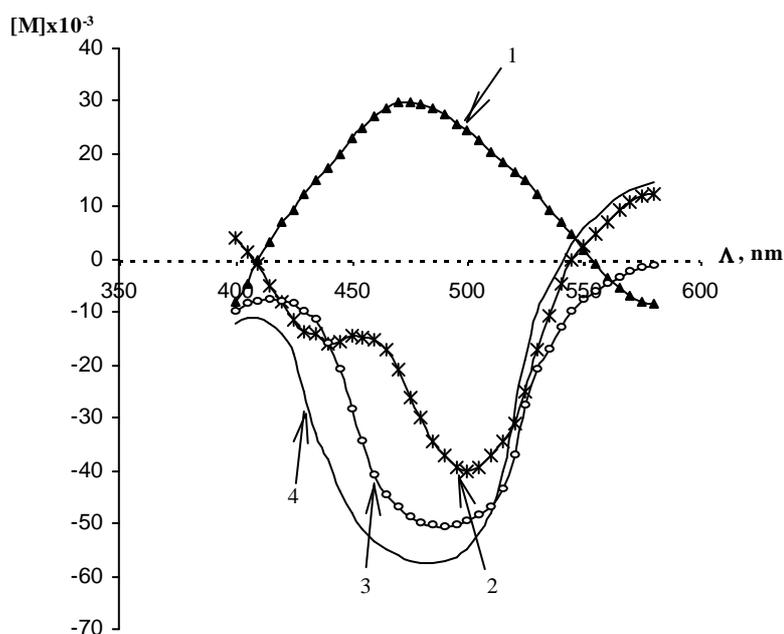


Рис.1 Кривые ДОВ комплексов в  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $25^\circ\text{C}$ ): 1) [(S)-BPB-s-Benzyl-(S)-Cys]Ni(II) [8]; 2) [(S)-BPB-s-Benzyl-(R)-Cys]Ni(II) [8]; 3) 3; 4) 4.

Таблица

**Химический выход и соотношение полученных диастереоизомеров на стадии нуклеофильного присоединения гетероциклических тиолов 2 и 3 к комплексу 1**

	Нуклеофил	Т, °С	Соотношение, %*		Продолжительность установления термодинамического равновесия (ч)	Химический выход, %**
			97	3		
1	3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-5-меркапто-1,2,4-триазол	25	97	3	7	≥ 94
2	— " —	50	98	2	2	≥ 82
3	3-пропил-4-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазол	25	97	3	5	≥ 96
4	— " —	50	97	3	1	≥ 90

Примечания: \* – соотношение диастереоизомеров определено спектрофотометрическим методом при  $\lambda=360-400 \text{ нм}$ , после их разделения; \*\* – химический выход на стадии присоединения определен методом ТСХ

С целью установления абсолютной конфигурации диастереоизомеров небольшую часть реакционной смеси (~2 г) после завершения реакции присоединения хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$  (20(2 см) в системе

растворителей  $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{COCH}_3$  (2:1) и исследовали спектрополяриметрическим методом (рис.1). Сравнение кривых дисперсии оптического вращения (ДОВ) синтезированных основных диастереоизомеров (4, 6) с кривыми ДОВ ранее полученных комплексов *s*-бензил-(R)- и *s*-бензил-(S)-цистеинов [7] показывает, что эти диастереоизомеры с меньшим значением  $R_f$  на  $\text{SiO}_2$  (4, 6) имеют (S,R)- или L,L-, а более подвижные диастереоизомеры (5, 7) — (S,S)- или L,D-абсолютные конфигурации.

После установления термодинамического равновесия реакционная смесь была разложена непосредственной обработкой 2 N HCl при 45-50°C. Оптически активные целевые аминокислоты были деминерализованы с помощью катионита Ку-2х8 в  $\text{H}^+$  форме и перекристаллизованы из 50% этанола. Получены оптически активные *s*-гетероциклически замещенные производные цистеина — (R)-*s*-3-(3-гидрокси)пропил- (9) и (R)-*s*-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеины (10). При этом исходный хиральный реагент (S)-BPВ регенерируется с химическим выходом >96% и без потери исходной оптической чистоты.

Оптическая чистота синтезированных аминокислот 9 и 10, по данным хирального жидкостного хроматографического анализа высокого разрешения, превышает 99,5 % (рис.2).

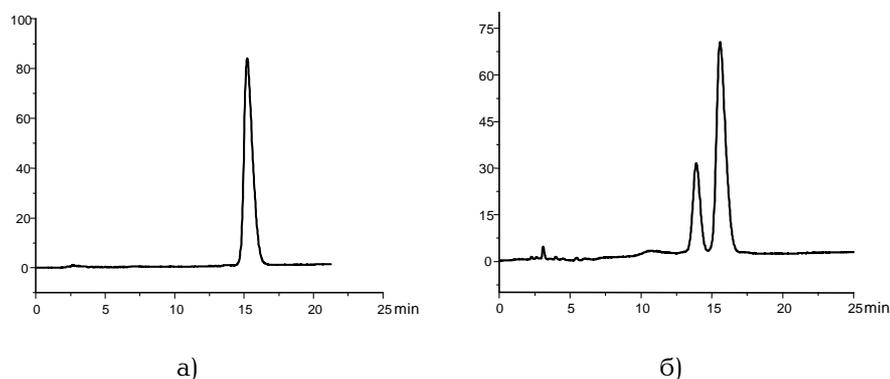


Рис.2. Хиральная жидкостная хроматограмма аминокислоты 9 (хиральная фаза – Crownpak CR (+), элюент –  $\text{HClO}_4$ , скорость элюции – 0,4 мл/мин,  $T=20^\circ\text{C}$ ): а) Синтезированный образец L-абсолютной конфигурации; б) Рацемическая смесь.

## Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота “Reanal” (Будапешт), силикагель L-40/100μ “Chemapol Praha” (Прага), ионообменная смола Ку-2х8,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  «Реахим».  $\text{CH}_3\text{CN}$  перед использованием очищали согласно [8]. Спектры ПМР снимали на приборах “Mercury-300 Varian” (300 МГц), кривые ДОВ — на спектрополяриметре “Jasco ORD/UV-5”, оптическое вращение  $[\alpha]_D^{25}$  измеряли на поляриметре “Perkin Elmer-341”, соотношение диастереоизомеров, после их разделения на  $\text{SiO}_2$  определяли на 118

спектрофотометре "Specord M-40" при длине волны 360-400 нм. Исходный комплекс [(S)-BPB-Δ-Ala]Ni(II) (**1**) был синтезирован согласно [7], а нуклеофильные реагенты **2** и **3** — на кафедре органической химии ЕГУ.

Оптическая чистота синтезированных аминокислот **9** и **10** была определена в Институте органического катализа при университете г.Ростока (Германия) методом хиральной жидкостной хроматографии высокого разрешения : хиральная фаза — Stowpack CR (+), элюент — HClO<sub>4</sub> (pH=2), скорость элюции — 0,4 мл/мин, T=20°C.

**Общая методика асимметрического синтеза 9 и 10.** 5,61 г (11 ммоль) комплекса **1** и 2,76 г (20 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> растворяли в 40 мл CH<sub>3</sub>CN, а затем в токе аргона при перемешивании к реакционной смеси добавляли 3,29 г (16,5 ммоль) **2** или 3,02 г (16,5 ммоль) **3**. Реакционную смесь перемешивали при 40-50°C в течение 2-3 ч. За ходом нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO<sub>2</sub> в системе растворителей CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (2:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1**. После установления между диастереоизомерами термодинамического равновесия реакционную смесь фильтровали, осадок промывали CHCl<sub>3</sub>, хлороформный раствор упаривали досуха под вакуумом. Небольшую часть смеси ((1 г) хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub> (20(2 см), используя в качестве элюента смесь CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (2:1). Основную фракцию с меньшим значением R<sub>f</sub> на SiO<sub>2</sub> упаривали досуха и исследовали структуру методом ПМР. Соотношение (S,R)- и (S,S)-диастереоизомеров продуктов присоединения нуклеофилов определяли спектрофотометрическим методом после их разделения на SiO<sub>2</sub>.

Химические выходы и соотношения (S,R)- и (S,S)-диастереоизомеров представлены в таблице. Для установления абсолютной конфигурации диастереоизомерных комплексов продуктов нуклеофильного присоединения (**4**, **5**, **6**, **7**) снимали их кривые ДОВ и сравнивали с кривыми ДОВ ранее синтезированных аналогично построенных комплексов [(S)-BPB-s-Benzyl-(S)-Cys]Ni(II) и ((S)-BPB-s-Benzyl-(R)-Cys)Ni(II) (рис.).

Целевые аминокислоты **9** и **10** выделяли из реакционной смеси по следующей методике: сухой остаток смеси продуктов присоединения (7 г) растворяли в 50 мл CH<sub>3</sub>OH и медленно добавляли к 50 мл нагретому до 50°C 2 N раствору HCl. После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный хиральный реагент (S)-BPB (**8**). Для полного отделения (S)-BPB водный экстракт экстрагировали с CHCl<sub>3</sub> (2x20 мл). Из водного слоя выделяли оптически активную аминокислоту с помощью катионита Ку-2x8 в H<sup>+</sup> форме, используя в качестве элюента 5% водно-спиртовой раствор NH<sub>4</sub>OH (вода-спирт, 5:1). Элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали из водно-спиртового раствора (1:1). Получены следующие оптически чистые целевые аминокислоты: 2,49 г (8,7 ммоль) (R)-s-3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеина (**9**) и 2,27 г (8,4 ммоль) (R)-s-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеина (**10**).

**Физико-химические константы и спектральные данные синтезированных комплексов (4, 6) и целевых аминокислот (9, 10):**

**[(S)-BPB-(R)-s-3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеин(Ni(II) (4):** Т<sub>пл.</sub> 144-146(С. Найдено, %: С 60,85; Н 5,28; N 11,96. С<sub>36</sub>Н<sub>38</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>4</sub>SNi. Вычислено, %: С 60,96; Н 5,36; N 11,85. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.) сложный и трудно интерпретируемый из-за присутствия в нем нескольких АВХ и АВ систем. Однако набор необходимых сигналов и их количественная характеристика (значение интегралов) свидетельствуют о правильности ожидаемой структуры. Удельное вращение:  $[\alpha]_{D}^{25} = 1610,00^{\circ}$  (с=0,04; СН<sub>3</sub>ОН).

**[(S)-BPB-(R)-s-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеин(Ni(II) (6):** Т<sub>пл.</sub> 95-97(С. Найдено, %: С 60,88; Н 5,46; N 10,03. С<sub>36</sub>Н<sub>38</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>3</sub>SNi. Вычислено, %: С 60,76; Н 5,27; N 10,74. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.) достаточно сложный и трудно интерпретируемый. Удельное вращение:  $[\alpha]_{D}^{25} = 1961,90^{\circ}$  (с= 0,05; СНCl<sub>3</sub>).

**(R)-s-3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеин (9):** Т<sub>пл.</sub> 195-196(С. Найдено, %: С 46,32; Н 6,33; N 19,44. С<sub>11</sub>Н<sub>18</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 46,15; Н 6,29; N 19,58. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (D<sub>2</sub>O, δ, м.д.): 1,61-1,73 м (2Н, -C-CH<sub>2</sub>-C-); 2,48-2,54 т (2Н, -C-C-CH<sub>2</sub>-); 3,35-3,41 т (2Н, НОСН<sub>2</sub>-); 3,94-4,00 м (1Н, α-СН); 4,39-4,43 (4Н, -CH<sub>2</sub> S + CH<sub>2</sub>-C=(allyl)); 4,98 д (1Н, =СН, J=10,58 Hz); 4,74 д (1Н, =СН); 5,58 м (1Н, -СН=). Удельное вращение:  $[\alpha]_{D}^{25} = -5,47^{\circ}$  (с=1 ;6N HCl).

**(R)-s-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеин (10):** Т<sub>пл.</sub> 190-192(С. Найдено, %: С 42,54; Н 7,8; N 12,76. С<sub>11</sub>Н<sub>18</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 42,73; Н 7,2; N 11,03. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (D<sub>2</sub>O, (,м.д.): 1,02 т (3Н, СН<sub>3</sub>, J=7,4 Hz); 1,77 м (2Н, С-СН<sub>2</sub>, J=7,4 Hz); 2,76 т (2Н, СН<sub>2</sub>-Het, J=7,4 Hz); 4,71-4,78 м (3Н, СН<sub>2</sub>-C=C + α-СН); 4,81-5,00 м (2Н, СН<sub>2</sub>-S); 5,06 д (1Н, СН=C (cis), J=17,2 Hz); 5,33 д (1Н, СН=C (trans), J=10,5 Hz); 5,92-6,04 м (1Н, С-СН=C). Удельное вращение:  $[\alpha]_{D}^{25} = -5,0$  (с=1; 6N HCl).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC № А-356).

**(R)-S-3-(3-ՀԻԴՐՕՔՍԻ)ՊՐՈՊԻԼ-4-ԱԼԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-5-ԻԼ-ՑԻՍՏԵԻՆԻ ԵՎ (R)-S-3-ՊՐՈՊԻԼ-4-ԱԼԻԼ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-5-ԻԼ-ՑԻՍՏԵԻՆԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԸ ԴԵՅԻԴՐՈԱԼԱՆԻՆԻ ՇԻՖՖԻ ՀԻՍՔԻ Ni(II) ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄԻՋՈՑՈՎ**

**Ա. Ս. ՍԱԴՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈԼՉԱՆՅԱՆ, Ն. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ, Վ. Ի. ՏԱՐԱՐՈՎ, ՅՈՒ. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ, Տ. Վ. ԴՈՉԻԿՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

Մշակված է (R)-s-3-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-5-իլ-ցիսթեինի և (R)-s-3-պրոպիլ-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-5-իլ-ցիսթեինի ասիմետրիկ սինթեզի բարձր սելեկտիվ մեթոդ:

Մեթոդը հիմնված է Ni(II) հետ դեհիդրոալանինի և (S)-2N-(N'-բենզիլպրոպիլ)ամինոբենզոֆենոն քիրալային ռեագենտի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի դեհիդրոալանինի մնացորդի էլեկտրոֆիլ կրկնակի C=C կապին 3-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ալիլ-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլ և 3-պրոպիլ-4-ալիլ-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլ նուկլեոֆիլների ասիմետրիկ միացման ռեակցիաների վրա՝ առաջացած դիաստերիոիզոմեր կոմպլեքսների խառնուրդի հետագա աղաթօվային քայքայմամբ և նպատակային օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուների անջատմամբ: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիայի ստերիոսելեկտիվությունը կազմում է 97-98%, իսկ անջատված նպատակային ամինաթթուների՝ (R)-s-3-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-5-իլ-ցիսթեինի և (R)-s-3-պրոպիլ-4-ալիլ-1,2,4-տրիազոլ-5-իլ-ցիսթեինի, օպտիկական մաքրությունը գերազանցում է 98%:

**ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (R)-S-3-(3-HYDROXY)PROPYL-4-ALLYL-1,2,4-TRIAZOL-5-YL-CYSTEINE AND (R)-S-3-PROPYL-4-ALLYL-1,2,4-TRIAZOL-5-YL-CYSTEINE VIA CHIRAL COMPLEX OF Ni(II) WITH SCHIFF'S BASE OF DEHIDROALANINE**

**A. S. SAGHIYAN, A. V. GEOLCHANYAN, N. R. MARTIROSYAN, S. A. DADAYAN, V. I. TARAROV, Yu. N. BELOKON', T. V. KOCHIKYAN, V. S. HARUTYUNYAN and A. A. AVETISYAN**

An efficient method for asymmetric synthesis of (R)-s-3-(3-hydroxy)propyl-4-allyl-1,2,4-triazol-5-yl-cysteine and (R)-s-3-propyl-4-allyl-1,2,4-triazol-5-yl-cysteine via asymmetric Michael addition of heterocyclic thiol's to the electrophile C=C bond of dehydroalanine in Ni(II) complex of Schiff's bases by a chiral reagent L-2-N-(N'-benzylpropyl)aminobenzophenone with following decomposition of the reaction mixtures and isolation of the resulting amino acids has been developed. 3-(3-hydroxy)propyl-4-allyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (2) and 3-propyl-4-allyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (3) were used as nucleophilic reagents. Addition results in high stereoselectivity (up to 97%) and good chemical yields. The obtained diastereoisomeric complexes with (S,R)- and (S,S)-absolute configuration were separated on SiO<sub>2</sub> and determined by the usual chemical and physical methods. After the mixture of diastereoisomeric complexes had been decomposed in 2 N HCl, optically active s-substituted of heterocyclic α-cysteine with (R)-absolute configuration and initial chiral reagent with initial optical purity were isolated.

Thus (R)-s-3-(3-hydroxy)propyl-4-allyl-1,2,4-triazol-5-yl-cysteine and (R)-s-3-propyl-4-allyl-1,2,4-triazol-5-yl-cysteine with (R)-absolute configuration in high optical purity (>98%) were synthesized.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Schmidt U., Oler E.* // *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, v. 15, №1, p. 42.
- [2] *Bovarnik M.R.* // *J. Biol. Chem.*, 1943, v. 148, p. 151.
- [3] *Sano K., Sii O.I.* // *J.Chem. Appl. Microbiol.*, 1971, v. 16, p. 94.
- [4] *Ikeeda S., Fujita I., Hirose J.* // *Agr. Biol. Chem.*, 1976, v. 40, p. 517.
- [5] *Сагиян А.С., Геолчяян А.В., Вардапетян С.В., Аветисян А.А., Тараров В.И., Кузьмина Н.А., Белоконь Ю.Н., Норт М.* // *Хим. ж. Армении*, 2000, т. 53, №3-4, с. 37.
- [6] *Сагиян А.С., Геолчяян А.В., Джамгарян С.М., Вардапетян С.М., Тараров В.И., Кузьмина А.Н., Иконников Н.С., Белоконь Ю.Н., Норт М.* // *Изв. РАН, сер.хим.*, 2000, №8, с. 1467.
- [7] *Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *Tetrahedron.*, 1988, v. 44, №17, p. 5507.
- [8] *Walter M., Ramaley L.* // *Analyt.Chem.*, 1973, v. 45, p. 307.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱՂԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.33 + 547.384

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМАЛЬГАМЫ НАТРИЯ**

**С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и С. Т. КОЧАРЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет  
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 18 IV 2001

В работе изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей различного строения под действием амальгамы натрия в апротонных растворителях. Выявлена зависимость выходов продуктов перегруппировки – функционально замещенных аминов, от условий проведения реакции. Установлено, что наилучшие выходы продуктов перегруппировки получаются при мольном соотношении исходной соли и основного агента 1:2 и нагревании реакционной смеси при температуре 30-33°C в течение 2 ч.

Табл. 3, библиографических ссылок 9.

Известно, что с целью восстановления бромистого диметилбензилфениламмония Стивенс с сотр. [1] использовал амальгаму натрия в протонных растворителях ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ). При этом образование продукта перегруппировки, очевидно, обусловлено действием промежуточно получающихся в указанных условиях гидроксида или этилата натрия. Известно также, что для перегруппировки Стивенса в качестве основного агента можно успешно применять щелочные металлы и их фториды [2,3].

Настоящая работа посвящена изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей (Ia-и) с различными мигрирующими и принимающими группами под действием амальгамы натрия в апротонных растворителях (ДМСО, бензол, эфир). Результаты взаимодействия указанных солей с амальгамой натрия в ДМСО приведены в табл. 1.

**Результаты перегруппировки Стивенса аммониевых солей (Ia-и) под действием амальгамы натрия в ДМСО при температуре 30-33°C**

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т.кип., °С (р, мм рт. ст.)	$n_D^{20}$	Литература
Ia	IIa	63	113 – 116/2	1,5284	[1 – 3]
Iб	IIб	62	118 – 121/3	1,5275	[1 – 3]
Iв*	IIв	64	150 – 153/2	1,4946	
Iг*	IIг	60	142 – 145/4	1,4930	
Iд*	IIд	58	159 – 162/2	1,4938	
Ie	IIe	47	60 – 63/5	1,4495	[7]
Iж*	IIж	32	76 – 78/2	1,4700	
Iз	IIз	49	68 – 69/15	1,4420	[8]
Iи	IIи	35	89 – 90/8	1,4496	[9]

\* Данные элементного анализа соединений (II в, г, д, ж) соответствуют расчетным.

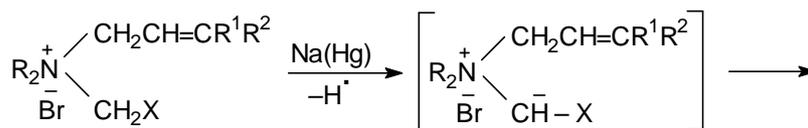
Для установления оптимальных условий проведения реакции на примере соли (Ia) изучена перегруппировка Стивенса в зависимости от влияния различных факторов. Как видно из данных табл.2, реакцию можно осуществить в ДМСО, бензоле или эфире при температуре 30-55°C. В случае проведения перегруппировки в эфире выход продукта (IIa) несколько увеличивается при продолжительности реакции 4 ч. Это, по-видимому, объясняется тем, что в эфире исходные компоненты почти не растворимы, в результате чего для завершения реакции требуется более длительное время. Следует отметить, что наиболее подходящей средой является ДМСО, а оптимальной температурой реакции – 30-33°C. Относительно лучшие выходы продукта перегруппировки получены при мольном соотношении соли и амальгамы натрия 1:2 и продолжительности реакции 2 ч.

Полученные результаты указывают на то, что в применяемых условиях в перегруппировке могут участвовать различные по строению аммониевые соли. Однако соли (Ia-д), содержащие в качестве принимающей фенацильную группу, образуют продукты перегруппировки с сравнительно высокими выходами, что, по-видимому, объясняется наличием наиболее подвижного атома водорода в  $\alpha$ -положении этой группы.

**Влияние различных факторов на выход продукта  
перегруппировки (IIa) соли (Ia)**

Соотношение исходных реагентов (соль/NaHg)	Растворитель	Температура, °C	Продолжительность, ч	Выход продукта перегруппировки, %
1:1	ДМСО	30 – 33	2	37
1:2	ДМСО	30 – 33	2	68
1:3	ДМСО	30 – 33	2	60
1:2	ДМСО	50 – 55	2	58
1:1	Эфир	30 – 33	2	34
1:2	Эфир	30 – 33	4	49
1:2	Бензол	30 – 33	2	64
1:3	Бензол	50 – 55	2	62

Образование продуктов перегруппировки представляется схемой, согласно которой, первым актом реакции является образование илида:



Ia-и



IIa-и

Ia, IIa R=CH<sub>3</sub>, R'=R<sup>2</sup>=H, X=COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Iб, IIб R=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R'=H, X=COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Iв, IIв R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'=R<sup>2</sup>=H, X=COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

I г, IIг R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=R<sup>2</sup>=H, X=COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Iд, IIд R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, R'=R<sup>2</sup>=H, X=COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Ie, IIe R=R'=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, X=CN

Iж, IIж R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, X=CN

Iз, IIз R=CH<sub>3</sub>, R'=R<sup>2</sup>=H, X=COCH<sub>3</sub>

Iи, IIи R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, X=COOCH<sub>3</sub>

Установлено, что перегруппировка аммониевых солей (Ia-e), содержащих в качестве мигрирующей 3-замещенную β,γ-непредельную группу, полностью сопровождается аллильной изомеризацией этих групп (3,2-перегруппировка). Исходя из этих данных можно сделать заключение, что и в случае аммониевых

солей, содержащих аллильную группу (Ia, в-д,э), перегруппировка сопровождается обращением мигрирующей группы. На примере соли (Ia) показано, что кроме продукта перегруппировки IIa (68%), получаются ацетофенон (16,5%) и диметилфенацетамин (3,2%)(данные ГЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$ ).

Что касается побочных продуктов реакции, то они могли образоваться за счет восстановления-расщепления по Эмде[4].

Строение продуктов перегруппировки (II в-д,ж) подтверждено данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров (табл.3), а чистота и соотношение продуктов реакции определены методом ТСХ и ГЖХ.

Таблица 3

ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры соединений (IIв-д,ж)

Соединение	ИК спектры, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ в $\text{CCl}_4$ , $\delta$ , м.д (J, Гц)
IIв	700,770,1590,1603,3035,3085 (аромат.кольцо),920,1645 ( $\tilde{\text{N}}=\tilde{\text{N}}$ ); 1685(C=O)	1,18-2,70м(6H, $\beta,\gamma\text{CH}_2$ ); 2,15-2,4м(2H, $\text{CH}_2$ ); 2,4-2,8м(4H, $\alpha\text{CH}_2$ ); 3,8м(1H,NCH); 4,5-5,1м(2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,1-6,0м(1H, $\text{CH}=\$ ); 7,0-7,5 и 7,5-8,0м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
IIг	705,770,1590,1600,3035,3085(аромат.кольцо),920,970,1650(C=C); 1685(C=O)	0,93т(6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , J=7,0 Гц); 2,0-2,3м(2H, $\text{CH}_2$ ); 2,2-2,6м(4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3,84м(1H,NCH); 4,5-5,1м(2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,1-6,0м(1H, $\text{CH}=\$ ); 7,0-7,6 и 7,6-8,1м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
IIд	705,770,1590,1602,3040,3080(аромат.кольцо), 920,970,1645(C=C), 1685(C=O)	2,1-2,4м(2H, $\text{CH}_2$ ); 2,50т(4H, $\text{NH}_2$ , J=7,4 Гц); 3,60м(4H, $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,82м(1H,NCH); 4,7-5,3м-(2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,3-6,2м(1H, $\text{CH}=\$ ); 7,0-7,5 и 7,6-8,0м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
IIж	925,990,3020,3085( $\tilde{\text{N}}=\tilde{\text{N}}$ ),2235( $\text{C}\equiv\text{N}$ )	0,87 и 0,91с(6H, $\text{CH}_3\text{C}$ ); 1,17-1,72м(6H, $\beta,\gamma\text{CH}_2$ ); 2,4-2,8м(4H, $\alpha\text{CH}_2$ ); 3,14с(1H,NCH); 4,7-5,1м(2H, $\text{CH}_2=$ , J(1,5 Гц); 5,88д.д.(1H, $\text{CH}=\$ , J <sub>цис.</sub> =10,5, J <sub>транс.</sub> =17,5 Гц)

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре "Perkin-Elmer R-12B" и "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 60 и 300 МГц соответственно относительно внутреннего стандарта TMS в  $\text{CCl}_4$ . Анализ соединений методом ГЖХ

проводили на хроматографе “ЛХМ-80”, колонка 2000(3 мм, 10% Ariezon L на носителе Inerton AW (0,20-0,25 мм), температура колонки 100-220°C(16°C/мин), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин. Чистота полученных солей контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системе н-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель-пары йода.

Амальгама натрия получена по методике [5].

**Перегруппировка солей (Ia-и).** К раствору 0,02 моля соли в 10 мл ДМСО при интенсивном перемешивании добавляли 0,04 моля амальгамы натрия. Реакционную смесь перемешивали в условиях, указанных в табл. 2. После охлаждения добавляли эфир и воду. Отделяли эфирный слой, водный обрабатывали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняли (табл.1).

Константы соединений (II а,б,е,з,и) совпадают с литературными данными [1-3,7-9].

## ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱՄԱԼԳԱՄԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր կառուցվածքի ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը նատրիումի ամալգամայի ազդեցությամբ ապրոտոն լուծիչներում: Բացահայտված է վերախմբավորման արգասիքների ֆունկցիոնալ տեղակալված ամինների, էլքերի կախվածությունը ռեակցիայի իրականացման պայմաններից: Ցույց է տրված, որ վերախմբավորման արգասիքների լավագույն էլքեր են ստացվում, երբ էլային աղի և հիմնային ազենտի մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:2 և ռեակցիոն խառնուրդը դիմերիլսուլֆորսիդում 2 ժամ տևողությամբ տաքացվում է 30-33°C:

## STEVENS REGROUPING OF AMMONIUM SALTS UNDER THE ACTION OF AMALGAM OF NATRIUM

S. A. HOVAKIMYAN, A. V. BABAKHANYAN and S. T. KOCHARYAN

Stevens regrouping of ammonium salts of different structure under the action of amalgam of natrium in aprotic solvents has been studied in this work. The dependence of outputs of products of regrouping on the conditions of carrying out the reaction has been exposed. It was established that the best outputs of products of regrouping were obtained under the molar correlation of initial salts and main agent 1:2 and by the heating of reaction mixture under the temperature of 30-33°C during 2 hours.

The using of natrium amalgam as the main agent for the realizing of Stevens regrouping of ammonium salts permits to synthesize unsaturated  $\alpha$ -dialkylaminoethers – ketones and nitriles, salts, containing phenacyl group as receiving, form products of regrouping with comparatively high outputs, that is apparently explained by the presence of the most mobile atom of hydrogen in  $\alpha$ -position of this group.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Stevens T.S., Greigton E.M., Gordon A.B., MacNicol M.* // J. Chem. Soc., 1928, p. 3193.
- [2] *Кочарян С.Т., Разина Т. Л., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1981, 17, вып. 7, с. 1413.
- [3] *Кочарян С.Т., Разина Т. Л., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34. №5, с. 409.
- [4] *Emde H.* // Lieb. Ann., 1912, Bd. 391, s. 88.
- [5] *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 246.
- [6] *Millard B. J. Stevens T.S.* // J. Chem. Soc., 1963, p. 3397.
- [7] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т. Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 9, с. 1861.
- [8] *Кочарян С.Т., Восканян В.С., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // Арм. хим.ж., 1976, т. 29, №5, с. 421.
- [9] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, №1, с. 42.

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТА КАЛИЯ В АЦЕТОНЕ**

**Л. А. БАБАЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VII 2001

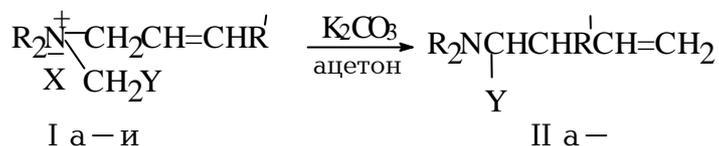
Показано, что аммониевые соли различного строения под действием карбоната калия в ацетоне гладко подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием диалкиламиноэфиров, -кетонов и -нитрилов с хорошими выходами. На примере солей, содержащих заместители в мигрирующей группе, установлено, что перегруппировка идет региоспецифично с образованием продуктов 3,2-перегруппировки Стивенса.

Табл. 2, библиографических ссылок 14.

Согласно имеющимся в литературе данным и результатам наших исследований на ход перегруппировок Стивенса и Соммле значительное влияние оказывает природа основного агента и растворителя. Наиболее часто с этой целью применялся амид натрия в жидком аммиаке [1], литийорганические соединения в эфире (бензоле)[2,3], водные растворы щелочей [4], спиртовые растворы алкоголятов щелочных металлов [5]. Круг этих соединений нами был расширен с применением щелочных металлов [6] и их фторидов [7]. Сравнение указанных щелочных агентов в реализации перегруппировок Стивенса и Соммле показало, что наилучшие результаты получаются при применении эфирной суспензии алкоголята натрия [8]. Реакции в водных растворах щелочей и спиртовых растворах алкоголята зачастую сопровождаются конкурентными реакциями отщепления и нуклеофильного замещения. Показано, что под действием алкоголята натрия перегруппировка особенно чувствительных к действию оснований аммониевых солей, в частности, содержащих пропаргильную группу, сопровождается значительным осмолением.

Известно, что в реакциях конденсации и алкилирования во многих случаях применяется такое мягкое основание, как поташ в растворе ацетона [9-11]. Исходя из общности первых стадий этих реакций и

перегруппировок Стивенса и Соммле можно было ожидать, что система поташ-ацетон может быть успешно применена и для осуществления названных перегруппировок. Для проверки нами было изучено взаимодействие с ацетоновым раствором поташа солей I а-и. Результаты оказались положительными. Во всех случаях, в том числе и в случае солей с лабильной карбоксиметильной группой, были получены продукты перегруппировки Стивенса с хорошими выходами (табл.1).



R = CH<sub>3</sub>, R' = H, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б);  
R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R' = H, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в); R = R' = CH<sub>3</sub>, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г);  
R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (д); R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (е); R = CH<sub>3</sub>, R' = H, Y = COOCH<sub>3</sub> (ж); R = CH<sub>3</sub>, R' = H,  
Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (з); R = CH<sub>3</sub>, R' = H, Y = CN (и); Ia – з Xa Br; I и Xa Cl

Следует отметить, что, согласно спектральным данным, соли Ia-и из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок вступают только в последнюю, хотя в случае солей с аллильной группой это трудно однозначно утверждать, т.к. обе перегруппировки приводят к образованию одного и того же соединения. Однако исходя из того, что стерические и электронные факторы для осуществления 3,2-перегруппировки солей с аллильной группой более благоприятны, можно предположить, что и в случае солей Ia-б, ж-и перегруппировка Стивенса идет с инверсией аллильной группы.

Строение продуктов перегруппировки IIа-и доказано данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектров (табл.2), а чистота проверена методом ГЖХ. Строение соединений I г,ж,з,и доказано также встречным синтезом, идентификацией по ГЖХ с известными образцами [7,12,13].

Таким образом, нами найден новый универсальный основной реагент для успешного осуществления стивенсовской перегруппировки аммониевых солей.

Таблица 1

Результаты перегруппировки Стивенса солей I а-и под действием карбоната калия в ацетоне

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т кип., °С (ρ, мм рт ст), (Т. пл., °С)	nd <sup>20</sup>	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Продолж.	Лит
					С	Н	N		С	Н	N		
Ia	IIa	73,8	110–112/2	1,5288	77,08	8,51	7,14	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	76,85	8,37	6,90	2	[14]
Iб	IIб	75	115–118/2	1,4928	77,52	9,46	6,41	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO	77,92	9,09	6,06	4	–
Iв	IIв	82	147–148/4	1,5397	79,43	8,98	5,41	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO	79,01	8,64	5,76	6	–
Iг	IIг	78	112–115/4	1,4939	77,84	8,41	6,07	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	77,42	8,75	6,45	3	[7]
Iд	IIд	64	139–140/3	1,4817	79,04	6,92	5,79	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO	79,38	8,95	5,45	6	–
Iе	IIе	90	(85–86)	–	81,37	7,21	4,75	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO	81,72	7,53	5,02	10	–
Iж	IIж	52	62–63/4	1,4409	61,41	9,87	8,59	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	61,14	9,55	8,91	6	[12]
Iз	IIз	58	70–71/10	1,4368	63,38	10,08	7,93	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	63,15	9,94	8,18	8	[12]
Iи	IIи	74	53–55/4	1,4426	67,51	9,28	22,14	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	67,74	9,67	22,58	13	[13]

ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры соединений (Пб, в, д)

№	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ №	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ в $\text{CCl}_4$ , $\delta$ , м.д. (J, Гц)
Пб	985, 940, 3030, 3085, ( $\text{CH}=\text{CH}_T$ ); 690, 765, 800, 805, 880, 3030, 3080 (аромат. кольцо); 85 ( $\text{C}=\text{O}$ )	0,87т(6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , J 7); 2,46кв (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,10-3,15м(2H, $\text{CH}_2$ ); 4,17 т (1H, NCH, J <sub>1</sub> 9,3, J <sub>2</sub> 4,6); 4,70-5,25м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,38-6,20м(1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 7,0-8,38м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Пв	990, 940, 3075, 3075 ( $\text{CH}=\text{CH}_T$ ); 690, 770, 850, 880, 805, 875, 3035, 3065 (аромат. кольцо); 85 ( $\text{C}=\text{O}$ )	1,20-1,65м(6H, $\beta, \gamma$ $\text{CH}_2$ ); 2,30-2,75м (4H, ( $\text{CH}_2$ )); 2,05-3,10м(2H, $\text{CH}_2$ ); 4,15 т (1H, NCH, J <sub>1</sub> 9,3, J <sub>2</sub> 4,6); 4,70-5,25м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,25-6,10м(1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 7,05-8,20м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Пд	990, 940, 3030, 3080 ( $\text{CH}=\text{CH}_T$ ); 690, 750, 850, 800, 805, 880, 3040, 3065 (аромат. кольцо), 85 ( $\text{C}=\text{O}$ )	0,86д и 1,13д(3H, $\text{CH}_3\text{CH}$ , J 6,6); 1,25-1,60м(6H, ( $\text{CH}_2$ )); 2,49м(4H, $\alpha\text{CH}_2$ ); 2,84м(1H, $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 3,92д и 3,98д(1H, NCH, J 10,5); 4,81д.д. и 4,98д.д. (1H, $\text{CH}_2=$ , J <sub>1</sub> 10,5, J <sub>2</sub> 1,2); 4,94д.д. и 5,05д.д. (1H, $\text{CH}_2=$ , J <sub>1</sub> 17,7, J <sub>2</sub> 1,2); 5,97ддд и 5,59ддд(1H, $\text{CH}=\text{}$ , J <sub>1</sub> 17,7, J <sub>2</sub> 10,5, J <sub>3</sub> 7,5); 7,40-7,75м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )

## Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах “UR –20” и “Spekord IR- 75”, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре “Perkin- Elmer R- 12 В” с рабочей частотой 60 МГц относительно внутреннего стандарта (ГМДС) в  $\text{CCl}_4$ . Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе “ЛХМ-80”, детектор по теплопроводности, колонка 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton- AW, температура колонки 100-210°C (16°C/мин), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

**Общее описание перегруппировки солей Ia-и.** Смесь 0,01 моля соли и трехкратного мольного количества карбоната калия в 8-10 мл абсолютного ацетона кипятили (табл.1), затем с помощью водоструйного насоса отгоняли ацетон, после чего к остатку добавляли воду, эфир и хорошо перемешивали. Эфирный слой отделяли, а водный еще раз экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния и перегоняли (табл.1).

**ԱՍՈՆՆՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ  
ԱՑԵՏՈՆՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ**

**Լ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է տարբեր կառուցվածքի չորրորդային ամոնիումային աղերի եւ կալիումի կարբոնատի փոխազդեցությունը ացետոնում: Ցույց է տրվել, որ բոլոր աղերը նշված պայմաններում հեշտությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի վերախմբավորման, առաջացնելով բարձր ելքերով 2-դիալկիլամինոէթերներ,- -կետոններ եւ -նիտրիլներ: Միգրվող խմբում  $\gamma$ -դիրքում վերախմբավորումը գնում է ռեգիոսպեցիֆիկ, առաջացնելով Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման արգասիքներ:

**STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS UNDER  
THE ACTION OF POTASSIUM CARBONATE IN ACETONE**

**L. A. BABAYAN, J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN**

The reaction of some ammonium salts with potassium carbonate in acetone is studied. It is shown that ammonium salts with different structures under the above-mentioned conditions smoothly undergo Stevens rearrangement resulting in the formation of  $\alpha$ -dialkyl aminoethers, -ketones, -nitriles in good yields. On the example of salts containing  $\gamma$ -substituents in the migrating group it is established that the rearrangement proceeds regiospecifically with formation of products of 3,2-rearrangement.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Jones G.C., Beard W.Q. Hauser C.R. // J.Org.Chem., 1962, v. 28. N 1, p. 199.
- [2] Giumanini A.G., Lepley A.R. // X Congress National della Societa Chimica Italiana, Padova, 1968, comm. XIII/25 (1968).
- [3] Hellman H., Unselde W. // Ann., 1968, B. 631, N 1-3, S 82.
- [4] Iwai I., Hirotska T. // Chem.Pharm. Dull. (Tokyo), 11, 1556 (1963), C.A. 1964, v. 60, p. 9174h.
- [5] Thomson T., Stevens T.S. // J.Chem.Soc., 1932, p.55.
- [6] Կոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ.քիմ.ժ., 1979, տ. 32, № 9, ս. 749.
- [7] Կոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ. քիմ. ժ., 1981, տ. 34, № 5, ս. 409.
- [8] Քոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ.քիմ.ժ., 1982, տ. 35, №10, ս.644.
- [9] Бюлер К., Пирсон Д. Органический синтез, М., Мир, 1973, с. 171, 301.
- [10] Claisen L., Eisleb O. // Ann., 1901, v 401, p.29.
- [11] Claisen L. // Ann., 1919, v 418, p.97.
- [12] Կոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ. քիմ. ժ., 1976, տ. 29, №1, ս. 42.
- [13] Կոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // ՋՕՔ, 1982, տ.18, ԿԻՄ. 9, ս. 1861.
- [14] Millard B.J., Stevens T.S. // J. Chem. Soc., 1963, p. 3397.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 542.947.333 + 547.38 + 547.656

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ 3,3-ДИМЕТИЛБУТАНОН-2-ИЛЬНУЮ  
И АЛКИН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППЫ**

**С. Т. КОЧАРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, Н. П. ЧУРКИНА и А.М.ОСЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

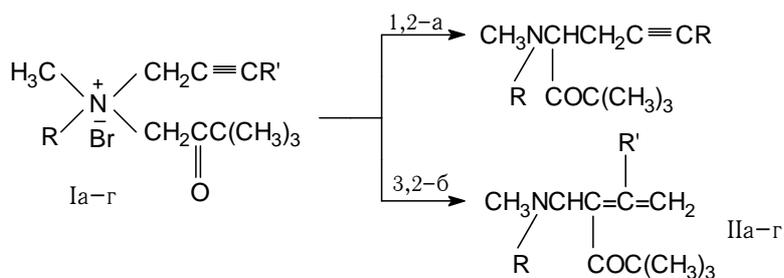
Поступило 10 VII 2001

Аммониевые соли, содержащие наряду с 3,3-диметилбутанон-2-ильной алкин-2-ильную группу, под действием эфирной суспензии гидроксида калия подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием диалкиламинокетонов алленового строения. Неспособность этих соединений подвергаться аллен-диеновой изомеризации в условиях реакции в присутствии избытка основного агента объясняется пространственными факторами, обусловленными наличием третбутильного фрагмента в принимающей группе.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих работах была изучена стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, сочетающих 3,3-диметилбутанон-2-ильную и аллильную или арилметильную группы [1,2].

Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-г аналогичного строения, содержащих в качестве мигрирующей алкин-2-ильную группу. Перегруппировка солей Ia-г была осуществлена под действием эфирной суспензии порошкообразного едкого кали. Теоретически эти соли могут подвергаться как 3,2-, так и 1,2-перегруппировке Стивенса (а,б):



R=CH<sub>3</sub>, R'=H (а); R=R'=CH<sub>3</sub> (б); R=CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub> (в);  
R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г).

Исследования показали, что из возможных конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок соли Ia-г подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке, приводя к образованию аминокетонов алленового строения (табл.1). Так как перегруппировка солей Ia-г идет региоспецифично, то эту реакцию можно предложить в качестве удобного метода синтеза диалкиламинокетон алленового строения. Ранее нами было показано, что соли аммония такого же строения, содержащие в качестве принимающей ацетонитрильную или фенацильную группу, в тех же условиях образуют не алленовые аминокетоны, а продукты их дальнейшего превращения – аминокетоны диенового строения [3]. Отсутствие аллен-диеновой изомеризации в случае продуктов перегруппировки солей Ia-г, по-видимому, можно объяснить стерическим влиянием третбутильного фрагмента в 3,3-диметилбутанон-2-ильной группе.

Продукты перегруппировки IIa-г идентифицированы на основании данных ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектров (табл.2), а чистота проверена методом ГЖХ.

### Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометрах “UR-20” и “Specord IR-75”, спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов исследованных соединений в четыреххлористом углероде – на спектрометре “Perkin-Elmer R-12B” (60 МГц), соответственно, относительно внутреннего стандарта ГДС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе “ЛХМ-80”, детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), 10% Apieson L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин. 1-Бром-3,3-диметилбутанон-2 получен по методике [4].

Таблица 1

**Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов перегруппировки солей Ia-г под действием эфирной суспензии порошкообразного едкого кали**

Исходная соль, №	Продукт перегруппировки	Выход, %	T <sub>кип.</sub> , °C / мм рт ст	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I à	II à	47	80-81/11	1,4660	80,03	10,39	7,85	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO	79,93	10,55	7,73
I á	II á	75	72-73/4	1,4695	73,45	10,55	7,25	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO	73,85	10,77	7,18
I â	II â	57	127-128/7	1,4835	77,09	8,05	6,31	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO	77,25	7,87	6,00
I ã	II ã	72	148-150/7	*	79,04	8,59	5,76	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO	79,38	8,95	5,45

\* Из-за вязкости n<sub>D</sub><sup>20</sup> определить не удалось.

**Перегрупповка солей Ia-г.** В случае гигроскопичной соли к смеси 0,02 моля субстрата в 15-20 мл абсолютного диэтилового эфира (или бензола) добавляли 0,04 моля порошка едкого кали, в случае негигроскопичной к эфирной суспензии едкого кали добавляли субстрат. Реакционную смесь время от времени перемешивали. После окончания экзотермической реакции реакцию смесь выдерживали при 30-35°C ~20 мин, затем добавляли воду. Эфирный слой отделяли, водный несколько раз экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегоняли (табл. 1,2).

Таблица 2

**ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектры соединений (Па-г)**

1	ИК спектры, $\nu$ , $cm^{-1}$	Спектры ЯМР <sup>1</sup> H в CCl <sub>4</sub> , $\delta$ , м.д. (J, Гц)
II а	875, 1965(C=C=CH <sub>2</sub> ), 1725(C=O)	1,24с [(9H,C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2,30с(6H,NCH <sub>3</sub> ), 4,12д(1H, NCH, J=9,5 Гц), 4,75д(2H, CH <sub>2</sub> =, J=6,8 Гц), 5,08-5,32м (1H, CH=)
II б	870, 1970(C=C=CH <sub>2</sub> ), 1720(C=O)	1,10с[(9H,C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1,63т(3H,CH <sub>3</sub> C=, J~2,6 Гц), 2,20с(6H,NCH <sub>3</sub> ), 3,89м(1H, NCH), 4,60 м (2H,CH <sub>2</sub> =)
II в	870, 1965 (C=C=CH <sub>2</sub> ), 1720(C=O), 2265(C=C)	1,07с[(9H,C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1,50т(3H,CH <sub>3</sub> C=C, J~2,5 Гц), 1,75т(3H,CH <sub>3</sub> C=), 2,20с(3H,NCH <sub>3</sub> ), 3,91м(1H, NCH), 4,62т(2H,CH <sub>2</sub> =), 3,02 м (2H, NCH <sub>2</sub> )
II г	715,780,1590,3035,3065 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 865, 1960 (C=C=CH <sub>2</sub> ), 1715(C=O)	1,07с[(9H,C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2,40с(6H,NCH <sub>3</sub> ), 4,53м(1H, NCH), 5,06м(2H,CH <sub>2</sub> =), 7.04-7,60м(5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

**3,3-Гіпсѳіліапісалан-2-іл ԵՎ ԱԼԿԻՆ-2-ԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՍՈՆՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ**

**Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Պ. ԶՈՒՐԿԻՆԱ և Ա. Մ. ՕՍՅԱՆ**

3,3-Դիմեթիլբուտանոն-2-իլ և ալկին-2-իլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը կալիումի հիդրօքսիդի եթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման, առաջացնելով ալենային կառուցվածքով  $\alpha$ -դիալկիլամինոկետոններ:

Ռեակցիայի պայմաններում հիմնային ազենտի ավելցուկի ներկայությամբ վերջիններիս պրոտոտրոպ իզոմերման չենթարկվելը բացատրվում է տարածական գործոններով, որոնք պայմանավորված են ընդունող խմբում երրորդային բուտիլ խմբավորման առկայությամբ: Քանի որ ուսումնասիրված աղերի վերախմբավորումը ընթանում է ռեգիոսպեցիֆիկ, բավականին լավ ելքերով, ապա այս ռեակցիան կարելի է առաջարկել վերը նշված արգասիքների համար որպես սինթետիկ մեթոդ:

## STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 3,3-DIMETHYLBUTANON-2-YL AND ALKYNE-2-YL GROUPS

S. T. KOCHARYAN, V. E. KARAPETYAN, N. P. CHURKINA and A. M. OSYAN

It is shown that ammonium salts containing 3,3-dimethylbutanon-2-yl group together with an alkyne-2-yl group undergo Stevens rearrangement under the action of ether suspension of potassium hydroxide resulting in the formation of  $\alpha$ -dialkylaminoketones of allenic structure. These compounds do not undergo to allene-dienic isomerization under the reactions conditions in the presence of excess of basic agents.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П. //ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 7, с. 1165.*
- [2] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П. //ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 7, с. 1169.*
- [3] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Восканян В.С., Бабаян М.А. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №12, с. 977.*
- [4] *Губен И. Методы органической химии. М., ГРХЛ., 1935, т. 3, вып.3, с. 401.*

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱՂԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.233

НЕКОТОРЫЕ АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 4-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-4-  
АМИНОМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНЫ И ИХ АНТИАРИТМИЧЕСКАЯ  
АКТИВНОСТЬ

Ж. С. АРУСТАМЯН, Э. А. МАРКАРЯН, К. Ж. МАРКАРЯН,  
Т. О. АСАТРЯН и Р. Э. МАРКАРЯН

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

Поступило 18 V 2000

С целью исследования антиаритмической активности конденсацией 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана с замещенными бензальдегидами синтезированы основания Шиффа, восстановленные боргидридом натрия до соответствующих арилалкиламинов. Конденсацией же амина с хлорангидридом 3-нитробензойной кислоты получен амид, циклизацией которого с последующим восстановлением полученного 3,4-дигидроизохинолина синтезирован 6,7-диметокси-1-(3-нитрофенил)-4-спиро-4-тетрагидропиран-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин.

Исследована антиаритмическая активность полученных соединений.

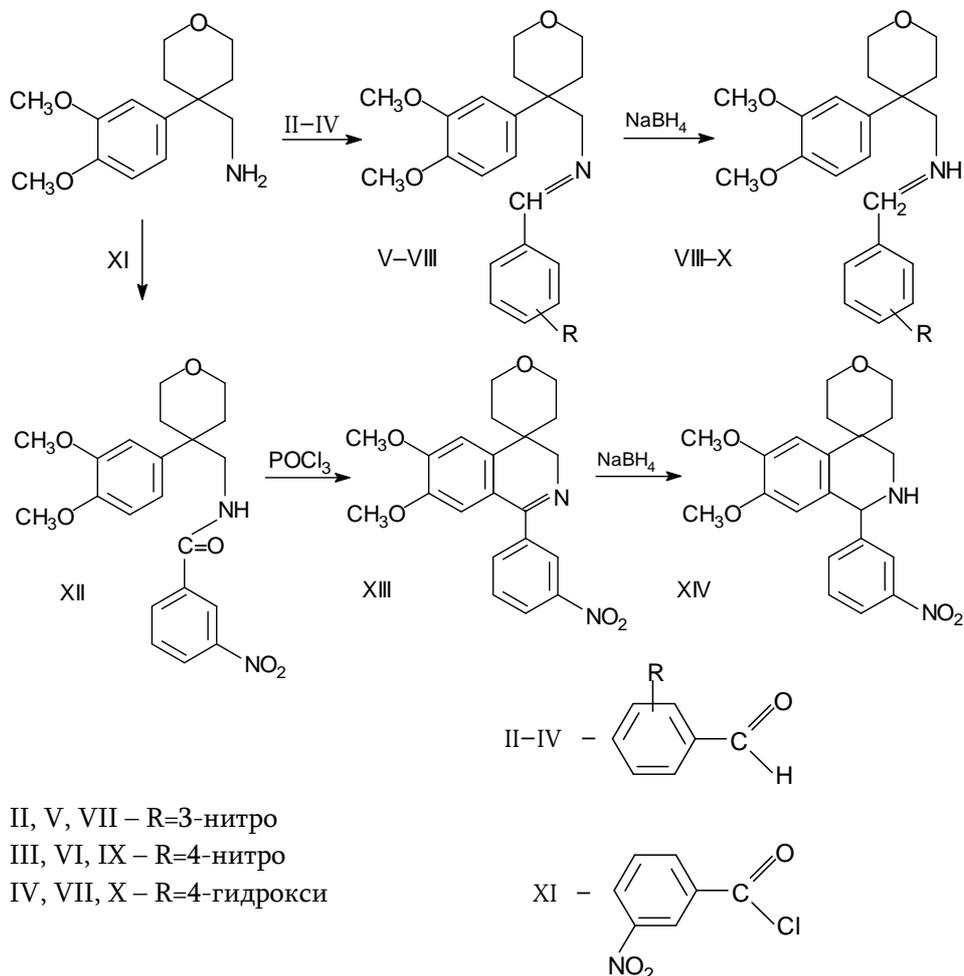
Библ. ссылок 6.

В ранее опубликованных нами работах по синтезу и изучению фармакологических свойств в ряду производных арилалкиламинов и изохинолина, обладающих сердечно-сосудистым действием [1-3], основное внимание было уделено соединениям, содержащим циклоалкановый или тетрагидропирановый заместители [4].

Настоящая работа посвящена синтезу новых арилзамещенных производных 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана VIII-X с нитро- или гидроксигруппой в бензольном ряду, т.к. исследования последних лет показали, что целесообразно вести поиск соединений сердечно-сосудистого действия в их ряду [5].

Конденсацией 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана (I) [4] с 3- или 4-нитробензальдегидами (II, III), а также с 4-гидроксибензальдегидом (IV) в безводном бензоле с водоотделителем

получены основания Шиффа V-VII. Очистка последних осуществлена кристаллизацией из абс. эфира. При попытке получения гидрохлоридов иногда имело место расщепление до исходного амина. Восстановлением соединений V-VII боргидридом натрия в метанольном растворе получены арилалкиламины VIII-X, охарактеризованные в виде гидрохлоридов.



II, V, VII – R=3-нитро  
 III, VI, IX – R=4-нитро  
 IV, VII, X – R=4-гидрокси

Конденсацией амина I с хлорангидридом 3-нитробензойной кислоты (XI) получен 4-(3,4-диметоксифенил)-тетрагидропиран-4-метиламид 3-нитробензойной кислоты (XII), циклизацией которого в бензольном растворе в присутствии хлорокиси фосфора синтезирован 6,7-диметокси-1-(3-нитрофенил)-4-спиро-4'-тетрагидропиран-3,4-дигидроизохинолин (XIII). Восстановлением XIII боргидридом натрия получено соответствующее тетрагидропроизводное XIV. Соединения XIII и XIV охарактеризованы как в виде оснований, так и гидрохлоридов.

Чистота полученных соединений и их строение установлены на основании ИК, ПМР и масс-спектров.

Изучение антиаритмической активности соединений V-XIV на моделях хлорид кальциевой и аконитиновой аритмии у белых крыс [6] показало, что, вопреки ожиданиям, соединения в дозе 5 мг/кг не обладали активностью, за исключением соединения XIII, проявившего едва заметную активность. Соединение XIII предупреждало гибель животных от фибрилляции желудочков после внутривенного введения хлорида кальция в 15-20% опытов (против 10% в контроле).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" (ГДР) в вазелиновом масле, ПМР спектры – на "Varian T-60" (США) в диметилсульфоксиде, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектры сняты на спектрометре "МХ-1320" (СССР) с прямым вводом образца. ТСХ проведена на силуфол марки "Silufol UV-254" в системе бензол-ацетон (2:1), проявитель I пары йода. Температуры плавления определены на приборе "Voetius" (ГДР).

**4-(3,4-Диметоксифенил)-N-(3-нитробензилиден)-4-аминометилтетрагидропиран (V).** Смесь 5,0 г (0,02 моля) амина I и 3,0 г (0,02 моля) 3-нитробензальдегида (II) в 50 мл абс. бензола кипятят 4 ч водоотделителем. Остаток после отгонки бензола кристаллизуют из эфира. Выход 6,0 г (80,0%), т.пл. 74-76°. Найдено, %: С 65,81; Н 6,26; N 7,31. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 65,60; Н 6,30; N 7,29. Rf 0,47. ИКС,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1680 (C=N), 1590, 1610 (C=C аром.), 1300, 1360 (NO<sub>2</sub>).

**4-(3,4-Диметоксифенил)-N-(4-нитробензилиден)-4-аминометилтетрагидропиран (VI)** получен аналогично V из 2,5 г (0,01 моля) амина I и 1,5 г (0,01 моля) 4-нитробензальдегида (III). Выход 2,8 г (73,0%), т.пл. 114-116°. Найдено, %: С 65,78; Н 6,01; N 7,22. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 65,60; Н 6,30; N 7,29. Rf 0,46. ПМР спектр,  $\delta$ , м.д.: 1,9-2,2 м (4Н, 2СН<sub>2</sub>), 3,3-3,4 д (2Н, СН<sub>2</sub>N), 3,8 с, 3,85 д (10Н, 2СН<sub>3</sub>O, 2-СН<sub>2</sub>O), 5,9 с (1Н, N=СН), 6,4 с (1Н, аром.), 7,0 д (2Н, аром.), 7,6 с и 7,7 с (4Н, 4-NO<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**4-(3,4-Диметоксифенил)-N-(4-гидроксibenзилиден)-4-аминометилтетрагидропиран (VII)** получен аналогично V из 5,0 г (0,02 моля) амина I и 2,4 г (0,02 моля) 4-гидроксibenзальдегида (IV). Выход 5,0 г (72,0%), т.пл. 161-162°, Rf 0,51. Найдено, %: С 80,07; Н 7,28; N 4,05; C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 79,96; Н 7,09; N 3,94. ИКС,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3100-3400 (ОН), 1680 (C=N), 1590, 1610 (C=C аром.).

**Гидрохлорид 4-(3,4-диметоксифенил)-N-(3-нитробензил)-4-аминометилтетрагидропирана (VIII).** К раствору 3,8 г (0,01 моля) соединения V в 100 мл абс. метанола прибавляют при перемешивании 1,0 г (0,03 моля) боргидрида натрия, поддерживая температуру 0-7°.

Продолжают перемешивание еще 3 ч при комнатной температуре. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 100 мл воды и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт промывают водой, сушат над серноокислым натрием и остаток после отгонки бензола переводят в гидрохлорид. Выход 2,7 г (72,0%), т.пл. 172-173°. Найдено, %: С 60,0; Н 6,27; N 6,41; Cl 8,71.  $C_{21}H_{26}N_2O_5$ . Вычислено, %: С 59,56; Н 6,43; N 6,62; Cl 8,38. Rf 0,63. ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3260 (NH), 1590, 1610 (C=C аром.), 1360-1300 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр –  $M^+=386$ .

**Гидрохлорид 4-(3,4-диметоксифенил)-N-(4-нитробензил)-4-аминометилтетрагидропирана (IX)** получен аналогично VIII восстановлением 2,0 г (0,05 моля) VI. Выход 1,5 г (75,0%), т.пл. 160-161°. Найдено, %: С 59,26; Н 6,71; N 6,60; Cl 8,56.  $C_{21}H_{26}N_2O_5$ . Вычислено, %: С 59,56; Н 6,43; N 6,62; Cl 8,38. Rf 0,59.

**Гидрохлорид N-(4-гидроксibenзил)-4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана (X)** получен аналогично VIII восстановлением 3,5 г (0,01 моля) VII. Выход 2,8 г (71,7%), т.пл. 176-177° (из ацетона). Найдено, %: С 59,26; Н 6,71; N 6,60; Cl 8,56.  $C_{21}H_{27}N_2O_5$ . HCl. Вычислено, %: С 59,56; Н 6,43; N 6,62; Cl 8,38. Rf 0,72. ПМР спектр,  $\delta$ , м.д.: 1,8-2,2 м (4Н, 2СН<sub>2</sub>), 3,2-3,6 м (4Н, 2СН<sub>2</sub>Н), 3,7 с, 3,8 д (10Н-2СН<sub>3</sub>О, 2СН<sub>2</sub>О), 3,95 с (1Н, NH), 6,45-7,7 м (7Н, аром.), 8,9 с (1Н, OH).

**4-(3,4-Диметоксифенил)-4-(3-нитрофенил)амидометилтетрагидропиран (XII).** К 11,0 г (0,06 моля) хлорангидрида 3-нитробензойной кислоты (XI) в 50 мл абс. бензола прикапывают при перемешивании смесь из 15,0 г (0,06 моля) амина I и 4,8 г (0,06 моля) безводного пиридина в 50 мл бензола. Кипятят 4 ч, подкисляют 5% HCl (pH 2). Бензольный слой промывают 5% раствором едкого натра (pH 8) и водой до нейтральной реакции. Отгоняют бензол, остаток кристаллизуют из эфира и перекристаллизовывают из бензола. Выход 18,0 г (75,5%), т.пл. 132-133°. Найдено, %: С 63,10; Н 6,49; N 6,94.  $C_{21}H_{24}N_2O_6$ . Вычислено, %: С 62,99; Н 6,04; N 6,99. Rf 0,56. ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3270 (NH), 1630 (C=O), 1550, 1520 (C=C аром.), 1360, 1320 (NO<sub>2</sub>). ПМР спектр,  $\delta$ , м.д.: 1,8-2,2 м (4Н, 2СН<sub>2</sub>), 3,4 м (2Н, СН<sub>2</sub>-NH-C=O), 3,8 д (10Н-2СН<sub>3</sub>О, 2СН<sub>2</sub>О), 6,9 д (3Н, аром.), 7,8 т (1Н, NH), 8,2-8,5 м (4Н, аром.-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>).

**6,7-(Диметокси-1-(3-нитрофенил)-4-спиро-4'-тетрагидропиран-3,4-дигидроизохинолин (XIII).** К 8,0 г (0,02 моля) амида XII в 100 мл абс. толуола прибавляют 30 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора и кипятят 6 ч. Отгоняют растворитель, остаток подщелачивают водным раствором аммиака (pH 8). Фильтруют, промывают осадок на фильтре водой до нейтральной реакции. Выход 4,2 г (55,3%), т.пл. 200-201°. Найдено, %: С 65,66; Н 5,86; N 7,01.  $C_{21}H_{22}N_2O_5$ . Вычислено, %: С 65,95; Н 5,79; N 7,33. Rf 0,42. ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1685 (C=N), 1590, 1620 (C=C аром.), 1330, 1360 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр –  $M^+=372$ . Т.пл. гидрохлорида 241-242°.

**6,7-Диметокси-1-(3-нитрофенил)-4-спиро-4'-тетрагидропиран-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (XIV).** К раствору из 2,1 г (0,005 моля) гидрохлорида XIII в 70 мл метанола присыпают при перемешивании 0,66 г (0,02 моля) боргидрида натрия, поддерживая температуру 0-6°. Перемешивают 3 ч, отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 30 мл воды и экстрагируют бензолом. Бензольные вытяжки промывают водой. Остаток после отгонки бензола кристаллизуют из эфира, затем перекристаллизовывают из смеси эфир-бензол (3:1). Выход 1,3 г (68,4%), т.пл. 214-218°. Найдено, %: С 65,97; Н 6,56; N 7,38. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 65,61; Н 6,29; N 7,29, Rf 0,44. ПМР спектр, δ, м.д.: 1,6-2,0 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 2,9-3,2 м (2H, N-CH<sub>2</sub>), 3,3 д (4H-2CH<sub>2</sub>O), 3,6 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 3,8 с (3H, CH<sub>3</sub>O); 5,8 с (1H, NH), 6,3 с (1H, аром.), 7,0 с (1H, аром.), 7,7-8,3 м (4H, 3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Т.пл. гидрохлорида 224-225° (из этанола).

**4-(3,4-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-4-ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԿՏԻՐՈՊԻՐԱՆԻ ՈՐՈՇ ԱՐԻԼՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱԿԱԱՌԻԹՄԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ճ. Ս. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Կ. Ճ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ,  
Տ. Օ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ և Ռ. Է. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ**

4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-ամինոմեթիլտետրապիրանի կոնդենսամբ նիտրո- և օքսիտեղակալված բենզալդեհիդների հետ սինթեզվել են Շիֆի հիմքեր, որոնք նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնվել են մինչև համապատասխան արիլալկիլամիններ: Վերոհիշյալ ամինի կոնդենսամբ 3-նիտրոբենզոյական թթվի քլորանհիդրիդի հետ ստացվել է ամիդ, որի ցիկլացմամբ ֆոսֆորի քլորօքսիդի առկայությամբ սինթեզվել է 6,7-դիմեթօքսի-1-(3-նիտրոֆենիլ)-4-սպիրո-4-տետրապիրան-3,4-դիհիդրոդիզոխինոլին, որը հետագայում վերականգնվել է մինչև համապատասխան 1,2,3,4-տետրապիրոդիզոխինոլինի: Սինթեզված նյութերի դեղաբանական ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանք չունեն հակաարիթմիկ ակտիվություն:

**SOME ARYLSUBSTITUTED 4-(3,4-DIMETHOXYPHENYL)-4-AMINOMETHYLTETRAHYDROPYRANE AND THEIR ANTIARRHYTHMIC ACTIVITY**

**Zh. S. ARUSTAMYAN, E. A. MARKARYAN, K. Zh. MARKARYAN,  
T. O. ASATRYAN and R. E. MARKARYAN**

By condensation of 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-aminomethyltetrahydropyrane with nitro- and hydroxysubstituted benzaldehydes Schiff bases are obtained. By reduction of Schiff bases in the presence of NaBH<sub>4</sub> corresponding arylalkylamines are synthesized.

Starting from 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-aminomethyltetrahydropyrane and 3-nitrobenzoic acid chloride corresponding amide was obtained. This amide is cyclized in the presence of POCl<sub>3</sub> to 6,7-dimethoxy-1-(3-nitrophenyl)-4-spiro-4'-tetrahydropyrane-

3,4-dihydroisoquinoline and reduced by  $\text{NaBH}_4$  to corresponding 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline.

The antiarrhythmic properties of the synthesized compounds are studied.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мнджоян А.Л., Маркарян Э.А., Арустамян Ж.С., Маркарян Э.С.* // ХГС, 1971, №5, с.637.
- [2] *Маркарян Э.А., Арустамян Ж.С., Василян С.С., Маркарян К.Ж.* // Арм. хим. ж., 1975, т.28, №10, с.829.
- [3] *Айрапетян Г.К., Арустамян Ж.С., Норавян О.С., Маркарян К.Ж., Маркарян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №1, с.40.
- [4] *Маркарян Э.А., Арустамян Ж.С., Василян С.С., Маркарян К.Ж.* // Арм. хим. ж., 1976, т.29, №7, с.591.
- [5] *Маркарян Э.А., Арустамян Ж.С., Аветисян С.В., Маркарян К.Ж., Асатрян Т.О.* // Хим.-фарм. ж., 2000, т.34, №12, с.5.
- [6] *Каверина Н.В., Сенова З.П.* Методические рекомендации по экспериментальному (фармакологическому) изучению препаратов, предлагаемых в качестве средств для профилактики и лечения нарушений сердечного ритма. Москва, Медицина, 1982, с.5.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК.547.491.(0.88.81)

РЕАКЦИИ 2-АМИНО-4-МЕТИЛ-6-ГИДРАЗИНОАЗИНОВ  
(ПИРИМИДИН, СИММ-ТРИАЗИН)

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

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

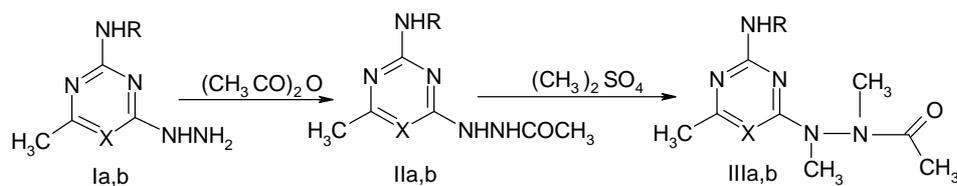
Поступило 10 XII 1999

Действием уксусного ангидрида на 2-амино-4-метил-6-гидразиноазины (пиримидин, симм-триазин) синтезированы ацетилгидразиноазины, метилированием которых получены N,N'-метил-N'-ацетилгидразинопроизводные. Гидразиноазины диазотированием переведены в азиды, хлорированы хлорсукцинимидом до 5-хлорпроизводных. Действием 2-хлорфенилсульфоилизоцианата на аминокпроизводные азинов получены N-азинил-N'-хлорфенилсульфомочевины.

Библ. ссылок 3

С целью получения соединений с гербицидной и рострегулирующей активностью полученные ранее [1] 2-амино-4-метил-6-гидразинопиримидины (симм-триазины) I подвергнуты некоторым превращениям.

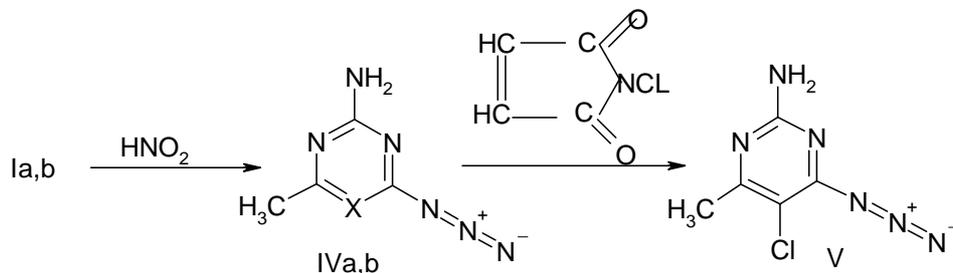
Показано, что соединения I ацетируются уксусным ангидридом исключительно у NH<sub>2</sub>-группы гидразинового фрагмента в ацетилгидразиноазины II, которые под действием смеси щелочи и диметилсульфата образуют N,N'-диметил-N'-ацетилгидразинопроизводные III.



Ia-IIa X=N; R=H III X=N; R=CH<sub>3</sub>

Iб-IIIб X=CH; R=H

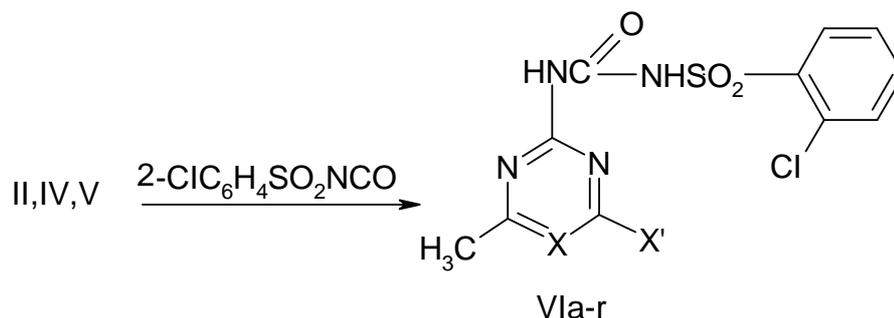
В условиях реакции диазотирования соединения Ia,б превращаются в азидазины IVa,б. Соединение IVб легко хлорируется хлорсукцинимидом с образованием исключительно 5-хлорпроизводного V.



IVa X=N; IVб X=H

В ряду гетерилсульфонилмочевин найдены гербициды, активные даже в чрезвычайно малых (граммовых) дозах и поэтому нашедшие практическое применение в сельском хозяйстве [2,3].

С целью получения новых представителей соединений указанного ряда действием на соединения II, IV, V 2-хлорсульфонилоцианатом синтезированы новые N-азинил-N'-2-хлорбензолсульфонилмочевины.



VIa X=N; X'=NHNHCOOCH<sub>3</sub>; VIб X=CH; X'=NHNHCOOCH<sub>3</sub>;

VIв X=CCl; X'=N<sub>3</sub>; VIг X=CH; X'=N<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, ПМР спектр – на приборе "Mercury-300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" (ацетон-гексан, 1:2), проявление 2% AgNO<sub>3</sub> +2% ВФС+4% лимонной кислоты.

### **2-Амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазин(пиримидин)(IIa,б).**

Смесь 1,4 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-гидразино-симм-триазина Ia, 5 мл этилацетата и 1 мл уксусного ангидрида при 75-85°C перемешивают 3 ч, удаляют растворитель, приливают 15 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 1,5 г (85%) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазина (IIa), т.пл. 243-245 (С, R<sub>f</sub> 0,42. Найдено, %: N 46,4. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: N 46,1. ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,80с и 1,85с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,20с (3H,CH<sub>3</sub>); 6,60с и 6,80с (2H,NH<sub>2</sub>); 9,0 ш. с. (2H, NHNH).

Аналогично из 1,4 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-гидразинопиримидина, 5 мл этилацетата и 1 мл уксусного ангидрида получают 1,6 г (90 %) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразинопиримидина (IIб), т.пл. 265-266 °С, R<sub>f</sub> 0,47. Найдено, %: N 38,1. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: N 37,9. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3310, 3280 (NH<sub>2</sub>); 3210 (NH); 1715(C=O); 1600,1580 (C=C, C=N). ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,82с и 1,9с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,1с (3H,CH<sub>3</sub>); 5,65с и 5,90с (1H,CH); 5,8 уш. с. (2H, NH<sub>2</sub>); 8,2 ш.с и 8,6 ш.с (1H,NH); 8,85 уш.с и 9,5 уш.с (1H,NH).

**2-Метиламино(амино)-4-метил-6-(α,β-диметил-β-ацетилгидразино-симм-триазин) (пиримидин)(IIIa,б).** 1,4 г (0,022 моля) едкого кали растворяют в 0,5 мл воды, охлаждают, приливают 10 мл ацетона и 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-(α-ацетилгидразинопиримидина (IIб). Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 3-4 ч, добавляют 1,7 г (0,021 моля) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и нагревают на водяной бане 4 ч. Отгоняют растворитель, приливают 10 мл этанола и фильтруют. После удаления этанола продукт перекристаллизовывают из октана. Получают 1,2 г (60%) 2-амино-4-метил-6-(α,β-диметил-β-ацетилгидразино)пиримидина (IIIб), т.пл. 146-147 °С, R<sub>f</sub> 0,37. Найдено, %: N 33,8. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: N 33,5. ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,95с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,22с (3H,CH<sub>3</sub>); 3,3с (6H,2NCH<sub>3</sub>); 5,8с (1H,CH); 6,30с. (2H, NH<sub>2</sub>).

Аналогично из 1,4 г (0,022 моля) едкого кали, 2,0 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазина(IIa) и 1,7 г (0,021 моля) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают 1,2 г (60%) 2-метиламино-4-метил-6-(α,β-диметил-(α-ацетилгидразино-симм-триазина)(IIIa), т.пл. 128-130(С, R<sub>f</sub> 0,44. Найдено, %: N 37,7. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: N 37,5. ПМР спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>), σ, м.д.: 1,80с и 1,87с (3H, COCH<sub>3</sub>); 2,4 уш.с (3H,CH<sub>3</sub>); 2,80 уш.с (3H, NCH<sub>3</sub>); 3,2-3,3 уш.с (6H,2NCH<sub>3</sub>); 7,30ш.с (1H,NH).

**2-Амино-4-метил-5-хлор-6-азидопиримидин(V).** Смесь 1,5 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-азидопиримидина (IVб), 10 мл CHCl<sub>3</sub> и 1,8 г (0,01 моля) N-хлорсукцинимиды при перемешивании кипятят на водяной бане 6-7 ч. Растворитель отгоняют, остаток обрабатывают теплой водой и фильтруют. Получают 1,6 г (90%) 2-амино-4-азидо-5-хлор-6-метилпиримидина, т.пл. 174-175(С. Найдено, %: N 46,0; Cl 18,4. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>4</sub>. Вычислено, %: N 45,4; Cl 19,1. ИК спектр,ν, см<sup>-1</sup>: 3290, 3250 (NH<sub>2</sub>); 2100 (N=N=N); 1600,1580 (C=C, C=N).

**N-(4-Метил-6-(ацетилгидразинотриазинил(пиримидинил)-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIa,б).** Смесь 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-симм-триазина (IIa), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата при комнатной температуре оставляют на 10 ч, затем при 75-80 °С нагревают 4 ч и при 90-100 °С 1 ч, фильтруют, промывают этанолом. Получают 3 г (75%) N-(4-метил-6-β-ацетилгидразинотриазинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIa), т.пл. 183-185 °С, R<sub>f</sub> 0,56. Найдено, %: N 24,5; Cl 9,1; S 8,4. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>7</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: N 24,5; Cl 8,8; S 8,0.

Аналогично из 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-β-ацетилгидразино-пиримидина (IIб), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата получают 3,2 г (80%) N-(4-метил-6-β-ацетилгидразинопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIб), т.пл. 168-170°С, R<sub>f</sub> 0,62. Найдено, %: N 21,2; Cl 9,0; S 8,3. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: N 21,0; Cl 8,9; S 8,0.

**N-(4-Метил-5-хлор-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевина (VIв).** Смесь 1,8 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-5-хлор-6-азидопиримидина (V), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата при комнатной температуре оставляют на 24 ч, затем при 90-100 °С нагревают 4 ч, фильтруют, промывают этанолом. Получают 3,4 г (95%) N-(4-метил-5-хлор-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины, т.пл. 197-200 °С (с разл.), R<sub>f</sub> 0,45. Найдено, %: N 26,4; Cl 20,2; S 9,5. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 27,0; Cl 19,7; S 8,88.

**N-(4-Метил-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевина (VIг).** Аналогично из 1,5 г (0,01 моля) 2-амино-4-метил-6-азидопиримидина (IVб), 10 мл абс. толуола, одной капли пиридина и 2,2 г (0,01 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата получают 3 г (80%) N-(4-метил-6-азидопиримидинил-2)-N'-2'-хлорбензолсульфомочевины (VIг), т.пл. 180-181 (С, R<sub>f</sub> 0,47. Найдено, %: N 26,6; Cl 10,0; S 8,8. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 26,4; Cl 9,8; S 8,6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3140 (NH); 2100 (N=N=N); 1690(C=O); 1585 (C=N).

**2-ԱՄԻՆԱ-4-ՄԵԹԻԼ-6-ՀԻԴՐԱԶԻՆԱԱԶԻՆՆԵՐԻ  
(ՊԻՐԻՄԻԴԻՆ, ՄԻՍ-ՏՐԻԱԶԻՆ) ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

**S. Ա. ԳՈՄԿՑՑԱՆ, Ա. Փ. ԵՆԳՈՑԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ**

2-Ամինա-4-մեթիլ-6-հիդրազինաազինների (պիրիմիդին, սիմ-տրիազին) և քաջախաթթվի անհիդրիդի փոխազդմամբ սինթեզվել է ացետիլհիդրազինաազիններ, որոնց մեթիլումով ստացվել են համապատասխան N.N'-մեթիլ-N'-ացետիլհիդրազինաազիններ:

Հիդրազինաազինների դիազոտացումով ստացվել են ազիդաազիններ: Ազիդապիրիմիդինը քլորսուկցինիմիդով քլորացնելիս ստացվում է 5-քլորտեղակաված ածանցյալը: 2-Քլորֆենիլսուլֆոնիլիզոցիանատի և ամինաազինների փոխազդմամբ

սինթեզվել են N-ազինիլ-N'-(2'- քլորֆենիլսուլֆոնիլմիզանյութի) ածանցյալները:

## TRANSFORMATIONS OF 2-AMINO-4-METHYL-6-HYDRAZINOAZINES (PYRIMIDINE, S-TRIAZINE)

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

By interaction of 2-amino-4-methyl-6- hydrazinoazines with acetic anhydride the acetylhydrazinoazines are synthesized. These azines are methylated to the corresponding N,N'-dimethyl-N'-acetylhydrazinoderivatives.

By diazotization of hydrazinoazines the azidoderivatives are obtained. Azidopyrimidine is chlorinated with chlorosukcinimide at the 5<sup>th</sup> position of pyrimidine ring.

By interaction of aminoazines with 2-chlorophenylsulfonylzocianate the derivatives of N-azinyл-N'-(2'-chlorophenylsulfonylurea) are synthesized.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Гомкцян Т.А., Ворсканян А.С., Хачатрян Н.Х., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №3-4, с. 87.
- [2] Проманенко В.К., Сорокина В.И., Нестерова Л.М., Федорова О.Ф., Гранина Ф.Е. // Обзор инф. сер. хим. средств защиты растений, М., НИИТЭХим., 1989, с. 1-37.
- [3] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1988, т. 33, №6, с. 631.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.63:542.91:541.49:546.742:547.466

ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫЙ (S)-N-(2-БЕНЗОИЛФЕНИЛ)-1-(3,4-ДИХЛОР-  
БЕНЗИЛ)ПИРРОЛИДИЛ-2-КАРБОКСАМИД - НОВЫЙ ХИРАЛЬНЫЙ  
РЕАГЕНТ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
(S)- $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ

А. С. САГИЯН, А. А. ПЕТРОСЯН, А.А. АМБАРЦУМЯН,  
В. И. МАЛЕЕВ и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Научно-исследовательский институт "Биотехнология", Ереван  
Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Поступило 18 II 2001

Описаны синтез нового хирального реагента - (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлор-бензил)пирролидил-2-карбоксиамида (СРВ) и его применение для высокоселективного асимметрического синтеза  $\alpha$ -замещенных аминокислот с высокой энантиомерной чистотой (более 95%) с использованием комплексов Ni(II) его основания Шиффа с аланином и глицином.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 23.

Новые методы асимметрического синтеза аминокислот (каталитические и стехиометрические) все еще являются актуальными [1-14]. В частности, в настоящее время востребованы методы асимметрического синтеза  $^{11}\text{C}$ -изотопно меченых аминокислот для диагностики онкологических заболеваний с использованием ПЭТ (позитронная эмиссионная томография)[15], где наиболее важны минимальное время синтеза и высокая оптическая чистота продукта. Опираясь на опыт использования хирального регенерируемого реагента - (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-бензилпирролидил-2-карбоксиамида (ВРВ) [16-18], мы попытались создать новые хиральные реагенты, позволяющие осуществить быстрый и эффективный асимметрический синтез аминокислот, пригодный для использования в ПЭТ диагностике. Такой подход имеет несколько преимуществ: простота операций, высокая концентрация реагентов, быстрота протекания реакции при комнатной температуре.

Хотя энантиоселективность синтеза белковых аминокислот при использовании **ВРВ** довольно высока (е.е. 85-95%),  $\alpha$ -алкилзамещенные аминокислоты получают с энантиомерной чистотой не более 80% [16]. В наших ранних попытках улучшить метод с помощью модификации реагента был синтезирован (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(1-нафтилметил)-пирролидил-2-карбоксамид [19]. Однако мы не получили ожидаемого повышения стереодифференцирующей способности реагента и, кроме этого, растворимость в органических растворителях и реакционная способность соответствующих Ni(II)-комплексов (аланина и глицина) были очень низки, что существенно ограничило применимость этого хирального реагента [19]. Учитывая этот опыт, мы полагали, что введение заместителей в ароматическое ядро бензильной группы должно привести к повышению растворимости в органических растворителях, а использование для этого галогенов – электроноакцепторных заместителей, позволит повысить и стереоселективность при синтезе аминокислот. С этой целью был синтезирован новый хиральный реагент – (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)-пирролидил-2-карбоксамид (**СРВ**) (схема 1) и изучены его стереодифференцирующие и реакционные способности.

В качестве исходных реагентов для синтеза хиральных субстратов использовался (S)-N-(3,4-дихлорбензил)пролин, синтезированный алкилированием (S)-пролина.

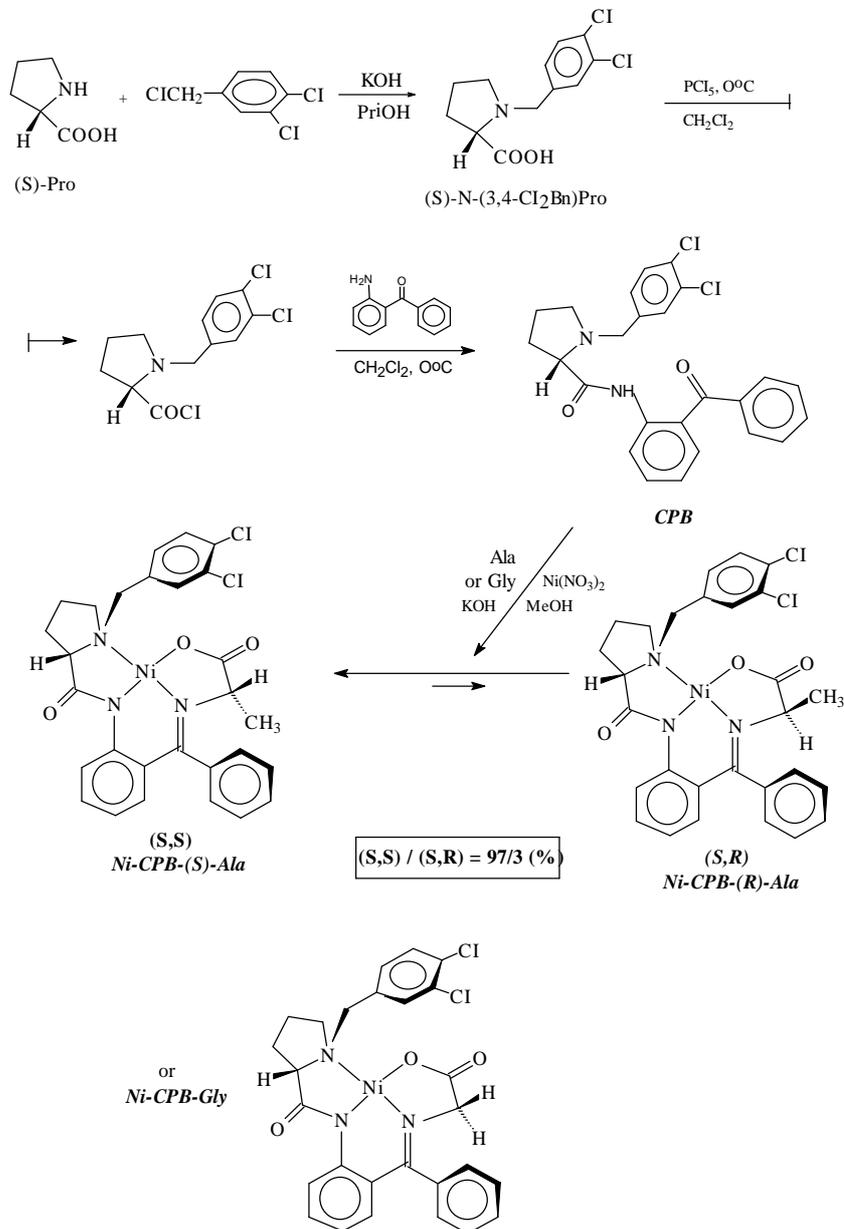
В ходе работы было установлено, что хлорангидриды замещенных электроноакцепторными группами бензилпролинов получают труднее, чем хлорангидрид бензилпролина. Поэтому в качестве конденсирующего агента вместо  $\text{SOCl}_2$ , применяемого обычно [18], был использован  $\text{PCl}_5$ . Синтез хирального реагента осуществлен конденсацией 3,4-дихлорзамещенного пролина с 2-аминобензофеноном. Он протекает без каких-либо побочных реакций по схеме 1 при 0°C в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Таким образом был получен хиральный реагент – (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)-пирролидил-2-карбоксамид (**СРВ**). Синтезы комплексов Ni(II) оснований Шиффа Ala и Gly с хиральным реагентом **СРВ** протекают согласно схеме 1 в MeOH с выходами >80%.

Полученные комплексы **Ni-СРВ-Gly** и **Ni-СРВ-Ala** были выделены и охарактеризованы современными методами физико-химического анализа.

На рисунке приведена структура **Ni-СРВ-(S)-Ala**, определенная рентгеноструктурным анализом. Необходимо отметить некоторые существенные структурные особенности этого комплекса. Дихлорбензильная группа более эффективно экранирует координационную плоскость комплекса – торсионный угол Ni-N(15)-C(26)-C(27) составляет  $-50^\circ$ , угол Ni-N(15)-C(26)  $108^\circ$ , тогда как для комплексов с незамещенной бензильной группой эти величины обычно составляет  $-57^\circ$ ,  $110^\circ$ , соответственно [26-29]. Кроме этого, расстояние между Ni-C(27) в **СРВ** составляет 2.992(5) Å (что меньше суммы вандерваальсовых радиусов), тогда как для комплексов **ВРВ** эта величина равна

3.2 Е. По-видимому, имеет место слабое взаимодействие между атомом Ni и дихлорбензильной группой, дополнительно стабилизирующее «эндо» конформацию комплекса с дихлорбензильной группой, фиксированной над центральным атомом Ni, и уменьшающее расстояние между Ni-C(27) в комплексах CPB.

Схема 1



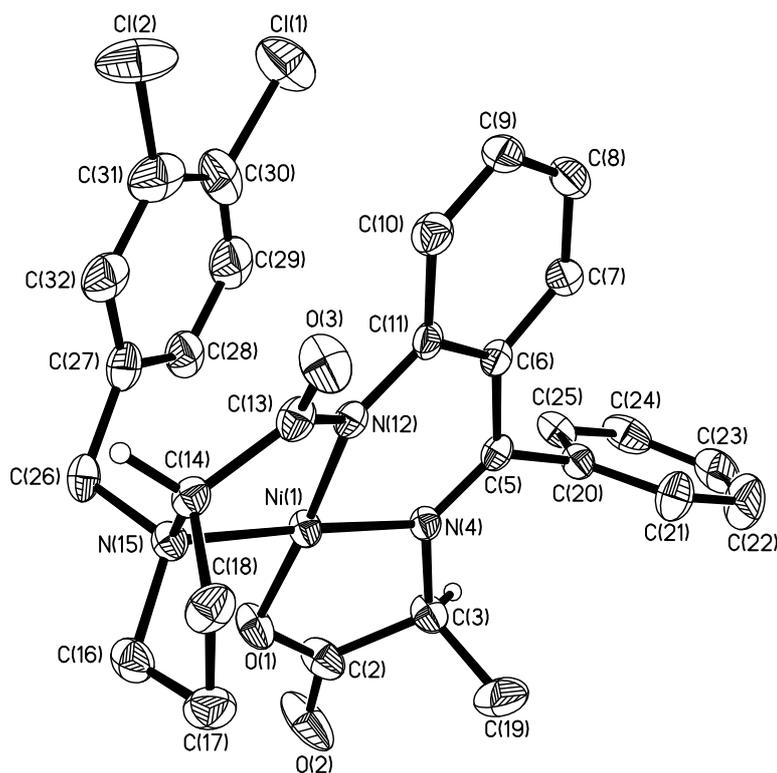
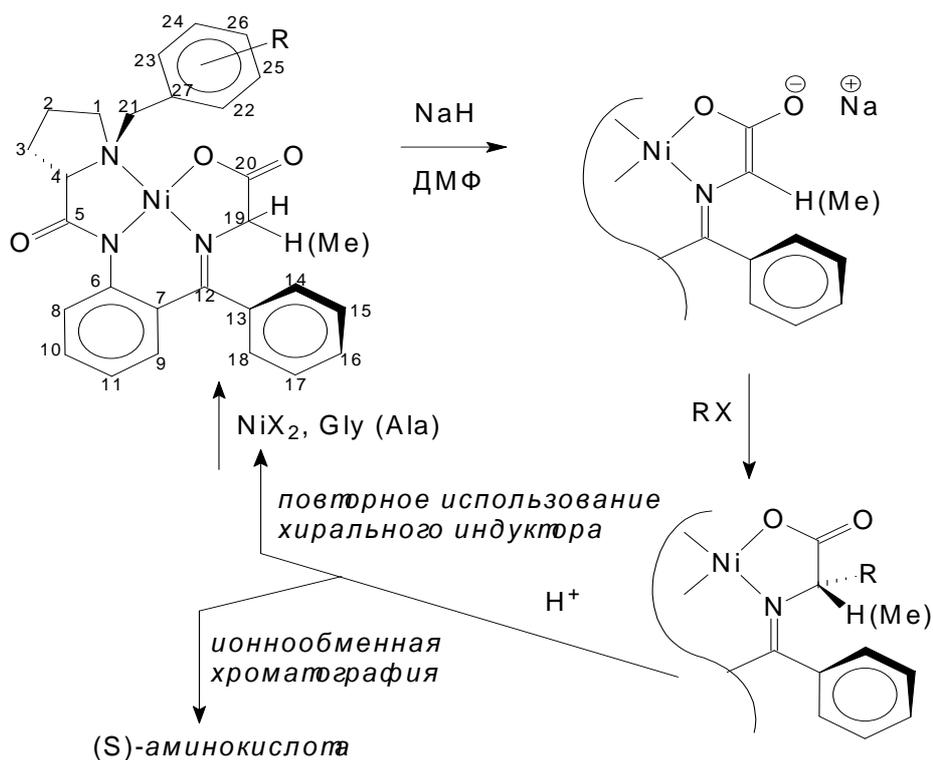


Рис. Молекулярная структура Ni-CPB-(S)-Ala с 50% вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений

При получении комплексов Ni(II) оснований Шиффа аланина получается смесь диастереомерных комплексов. Так как синтез комплекса осуществляется в сильно основной среде (MeOH, MeONa) при повышенной температуре ( $64^{\circ}$ ), то эпимеризация аминокислотного фрагмента происходит быстро и при этом соотношение диастереомерных комплексов отражает термодинамическое равновесие между ними. Для разных комплексов соотношения диастереомеров определены методом ЯМР  $^1\text{H}$  по относительной интенсивности сигналов ароматических протонов в области 8-9 м.д.; они составляют 96/4 для диастереомерных комплексов **Ni-BPB-Ala** и 97/3 для **Ni-CPB-Ala**.

Для определения эффективности использования комплексов на основе нового хирального реагента для асимметрического синтеза аминокислот были проведены реакции алкилирования комплексов Ni(II) оснований Шиффа глицина и аланина алкил- и арилгалоидами (схема 2).

Схема 2



Комплекс **Ni-CPB-Gly** при алкировании дает продукты только моноалкилирования с достаточно высоким энантиомерным избытком (от 95-97%). Исходный **CPB** можно выделить обратно из реакционной смеси с хорошим химическим выходом (87%). Данные таблицы иллюстрируют кинетическую стереоселективность при синтезе аминокислот алкированием комплексов аланина и глицина. Комплексы аланина алкилировали бромистым бензилом и этилом, при этом конечные продукты, выделенные из соответствующих комплексов –  $\alpha$ -метилфенилаланин (табл., оп. 3, 5) и  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -аминомасляная кислота (табл., оп. 4, 6), не содержат  $\alpha$ -протонов, и поэтому соответствующие аминокислотные фрагменты в комплексах не эпимеризуются в условиях алкирования. Таким образом, соотношение (S,S)-/(S,R)- комплексов или энантиомерная чистота  $\alpha$ -метил  $\alpha$ -аминокислот, выделенных из этих комплексов, определяется относительной скоростью атаки алкилирующего агента на re- или si- стороны карбаниона. При сравнении оп. 3 с 5 в таблице 1 наблюдается увеличение соотношения диастереомеров

Таблица 1

Результаты алкилирования Ni(II)-комплексов Gly и Ala<sup>a</sup>

№	Исходный комплекс	Алкилирующий агент	Аминокислота	е.е., % <sup>b</sup>
1	Ni-CPB-Gly	CH <sub>3</sub> I	(S) – Ala	95
2	Ni-CPB-Gly	BnBr	(S) – Phe	97
3	Ni-BPB-Ala	BnBr	(S) –	80 <sup>г</sup>
4	Ni-BPB-Ala	EtBr	(S) – Iva	81
5	Ni-CPB-Ala	BnBr	(S) –	>99
6	Ni-CPB-Ala	EtBr	Не реагирует	–

<sup>a</sup> условия проведения реакций: ДМФА, комнатная температура, 1 экв. исходного комплекса, 2-2.5 экв. NaH, 3 экв. галоидного алкила, 2 ч.

<sup>b</sup> е.е. (энантиомерная чистота) выделенных аминокислот и их абсолютная конфигурация были определены методом ГЖХ на хиральной фазе.

<sup>г</sup> из реакционной смеси вместе с Phe было выделено 50 % 2,2-дибензилглицина от 11/1 в случае Ni-BPB-(S)-Ala до более чем 99/1 в комплексе Ni-CPB-(S)-Ala.

Провести алкилирование Ni-CPB-(S)-Ala бромистым или йодистым этилом не удалось, в то время как алкилирование бромистым бензилом протекает при комнатной температуре очень быстро (10 мин) с хорошим химическим выходом и чрезвычайно высокой стереоселективностью (табл., оп. 5).

Таким образом, метод синтеза аминокислот с использованием комплексов Ni(II) оснований Шиффа Gly и хирального реагента CPB применим для синтеза изотопно меченых аминокислот, используемых в ПЭТ диагностике. С использованием этого комплекса уже были синтезированы <sup>18</sup>F меченые аминокислоты [20].

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировались на приборах «Bruker 200» и «Bruker 400» при использовании в качестве растворителя CDCl<sub>3</sub>, если не указано иначе. Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 241». Все использованные растворители были свежеперегнанными. Энантиомерный ГЖХ анализ аминокислот в виде N-трифторацетильных производных их n-пропиловых эфиров проводился на хиральной фазе типа «Chirasil-L-Val» на капиллярных кварцевых колонках 40 м x 0,23 мм с толщиной пленки 0,12 мкм при температуре колонок 125°C, газ-носитель-гелий. В работе использовались аминокислоты, галоидные алкилы «Aldrich».

**Рентгеноструктурное исследование Ni-CPB-(S)-Ala.** Кристаллы ( $C_{28}H_{25}Cl_2N_3NiO_3$ ,  $M = 581,12$ ) ромбические, пространственная группа  $P2_12_12_1$ , при  $T = 153$  К:  $a = 9,136(3)$ ,  $b = 10,734(3)$ ,  $c = 26,338(7)$  Å,  $V = 2583,0(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1,494$  мг/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0,994$  мм<sup>-1</sup>. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3424 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Syntex P21” (153 К, MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{max} = 28^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом хлора Cl(2) разупорядочен по двум положениям с заселенностями 0,8 и 0,2, что предполагает наличие в кристалле двух ротационных конформеров относительно дихлорбензильного заместителя. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель «наездника») и тепловыми ( $U_{изо}(H) = 1,5U_{экв}(C)$  для CH<sub>3</sub>-групп и  $U_{изо}(H) = 1,2U_{экв}(C)$  для всех остальных групп) параметрами. Абсолютная структура определена объективно уточнением параметра Флэка, который равен 0,06(2). Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0,0428$  для 2731 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR_2 = 0,0989$  для 3361 независимых отражений. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (Version 5.0)<sup>31</sup>. Координаты и анизотропные параметры атомов, длины связей, валентные и торсионные углы для соединения **Ni-CPB-(S)-Ala** депонированы в Кембриджском Банке Структурных Данных.

**(S)-N-(3,4-дихлорбензил)пролин.** К раствору 15,12 г (0,27 моля) КОН в 40 мл Pr<sup>t</sup>OH добавляли 10,2 г (0,09 моля) (S)-пролина и перемешивали при 40–50°C до его полного растворения. После этого добавляли по каплям в течение 30 мин 21,1 г (0,108 моля) свежеперегнанного 3,4-дихлорбензилхлорида и продолжали перемешивание еще 15 ч при комнатной температуре. За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1:1). Далее реакционную смесь нейтрализовали 6N HCl до pH 5–6, добавляли 25 мл CHCl<sub>3</sub> и оставляли на 4 ч. После этого выпавший осадок солей отфильтровывали и промывали CHCl<sub>3</sub>. Фильтрат упаривали и остаток обрабатывали Me<sub>2</sub>CO. Выпавший осадок (S)-3,4-дихлорбензилпролина отфильтровывали, промывали Pr<sup>t</sup>OH и сушили над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход 17,2 г (70 %). *T.пл* 185–186°C,  $[\alpha]_D^{25} = 18,8^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{25} = 19,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{25} = 22,2^\circ$ ;  $[\alpha]_{436}^{25} = 36,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{365}^{25} = 51,1^\circ$  (0,1N HCl,  $c$  3,0);  $[\alpha]_D^{25} = 5,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{25} = 6,2^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{25} = 7,0^\circ$ ;  $[\alpha]_{365}^{25} = 14,7^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,  $c$  1). Найдено, %: C 50,88; H 4,91; N 5,00. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> × 0,5H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 50,88; H 4,95; N 4,95. Спектры ПМР (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м.д.): 2,08–2,8 м (4H,  $\beta$ -,  $\gamma$ -H Pro); 3,48 м (1H,  $\delta$ -H Pro); 3,77 м (1H,  $\delta$ -H Pro); 4,20 кв (1H,  $\alpha$ -H Pro); 4,67, 4,51 2д (AB, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph, J<sub>AB</sub> 13,08 Гц); 7,66–8,0 м (3H, Ar).

**(S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)-пирролидил-2-карбоксимид, CPB.** К раствору 9 г (0,033 моля) (S)-3,4-дихлорбензилпролина в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-10^\circ$  добавляли 6,9 г (0,033 моля)  $\text{PCl}_5$  и перемешивали 10 мин. После этого медленно добавляли 6,51 г (0,033 моля) 2-аминобензофенона и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре, следя за ходом реакции методом ТСХ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  1:1), почти до полной конверсии 2-аминобензофенона. Реакционную смесь упаривали, последовательно обрабатывали ацетоном и водой. Получившиеся кристаллы растворяли в 5 мл 12 N HCl и после разбавления раствора 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$  выпавший осадок чистого гидрохлорида **CPB** отфильтровывали. Выход 12,2 г (76 %). *Т.пл.* 203–205 $^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -45^\circ$  (MeOH, с 1). Найдено, %: С 61,18; Н 4,68; N 5,78.  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: п 61,19; Н 4,7; N 5,7. Спектры ПМР (п  $\text{D}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д.): 1,73 м (1H,  $\beta$ -H Pro); 2,04 м (1H,  $\gamma$ -H Pro); 2,33 м (1H,  $\gamma$ -H Pro); 2,57 м (1H,  $\gamma$ -H Pro); 3,50 м (1H,  $\delta$ -H Pro); 3,77 м (1H,  $\delta$ -H Pro); 4,55 м (1H,  $\alpha$ -H Pro); 4,59, 4,53 2д (AB, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ,  $J_{\text{AB}}$  17 Гц); 7,5-8,11 м (12H, Ar).

**Синтез Ni-комплексов оснований Шиффа на примере Ni-CPB-Ala.** К раствору 4,89 г (0,01 моля) **CPB**, 1,8 г (0,02 моля) аланина (или 1,5 г глицина) и 5,82 г (0,02 моля)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл MeOH, добавляли раствор 4,48 г (0,08 моля) KOH в 10 мл MeOH. Перемешивали при 50-60 $^\circ\text{C}$  2 ч в (один час в случае глицина). За ходом реакции следили методом ТСХ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  1:1) по исчезновению пятна исходного **CPB**. После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовали  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 5-6 и разбавляли водой. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали получившийся комплекс из метанола (из смеси  $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$  (1:1) в случае глицинового комплекса).

**Ni-CPB-(S)-Ala**, выход 81%. *Т.пл.* 317 $^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +181^\circ$  (MeOH, с 0,3). Найдено %: С 57,95; Н 4,34; N 7,09.  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3\text{Ni}$ . Вычислено, %: п 57,87; Н 4,34; N 7,13. Спектры ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1,61 д (3H,  $\text{CH}_3\text{-Ala}$ ,  $J$  7 Гц); 2,09 м (1H,  $\gamma$ -H Pro); 2,19 м (1H,  $\beta$ -H Pro); 2,63 м (1H,  $\gamma$ -H Pro); 2,75 м (1H,  $\beta$ -H Pro); 3,43 кв (1H,  $\alpha$ -H Pro); 3,59, 3,77 м (тН,  $\delta$ -H Pro); 3,94 кв (1H,  $\alpha$ -H Am); 4,35, 4,37 т д (AB, тН, Nп  $\text{H}_T\text{Ph}$ ,  $J_{\text{AB}}$  17,5 Гц); 6,65 м (тН, Ar); 6,97 д (1H, Ar); 7,17 тр (1H, Ar); 7,32-7,57 м (5H, Ar); 7,82 д (1H, Ar); 8,0 д (1H, Ar); 8,84 с (1H, Ar)

**Ni-CPB-Gly**, выход 78%. *Т.пл.* 336–337 $^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +113^\circ$  (MeOH, с 0,3). Найдено, %: С 57,11; Н 4,06; N 7,11.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{Ni}$ . Вычислено, %: п 57,14; Н 4,06; N 7,41. Спектры ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1,00–1,56 м (4H,  $\beta$ -,  $\gamma$ -H Pro); 3,39 м (3H,  $\alpha$ -,  $\delta$ -Pro); 3,67, 3,83 т д (AB, тН,  $\alpha$ -H GM,  $J_{\text{AB}}$  10,4 Гц); 3,75, 4,36 2д (AB, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ,  $J_{\text{AB}}$  12,5 Гц); 6,6-8,3 м (11H, Ar); 8,79 с (1H, Ar).

**Алкилирование глициновых комплексов бромистым бензилом и йодистым метилом на примере Ni-CPB-Gly.** В колбу, заполненную аргоном, помещали 0,3 г (0,53 ммоль) комплекса, 2 мл ДМФА и (0,53 ммоль) алкилирующего реагента (0,06 мл BnBr или 0,03 мл CH<sub>3</sub>I), охлаждали, откачивали аргон, снова заполняли Ar и добавляли 0,053 г (1,325 ммоль) NaN. Перемешивали в атмосфере Ar 5-10 мин. За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO<sub>2</sub>, AcOEt/CHCl<sub>3</sub>, 4:1). По окончании реакции добавляли 2 мл 3N MeONa и перемешивали еще 10-15 мин, после чего нейтрализовали CH<sub>3</sub>COOH и разбавляли 20 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок промывали водой, а в случае с BnBr – дополнительно гексаном. Соотношение (S,S)-/(S,R)-изомеров определяли методом ЯМР <sup>1</sup>H.

**Ni-CPB-(S)-Phe**, выход 75 %. Т.пл. 144-145 °C,  $[\alpha]_D^{25} +2273^{\circ}$  (MeOH, c 0,3). Найдено, %: C 62,03; H 4,37; N 6,11. C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Ni. Вычислено, %: C 62,1; H 4,41; N 6,39. ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 1,71 м (1H, β-H Pro); 1,88 м (1H, γ-H Pro); 2,3 м (3H, γ-, β-, δ-H Pro); 2,82; 3,08 АВ часть АВХ системы (2H, CH<sub>2</sub> Phe, J<sub>AB</sub> 13,6 Гц, J<sub>AX</sub> 5,6 Гц, J<sub>BX</sub> 4,0 Гц); 3,0-3,22 м (2H, α-, δ-H Pro); 3,11; 4,16 АВ (2H, NCH<sub>2</sub>Ph, J<sub>AB</sub> 12,4 Гц); 4,28 X часть АВХ системы (1H, α-H Phe); 6,65 м (2H, Ar); 6,8 д (1H, Ar); 7,1-7,68 м (12H, Ar); 8,12 д (1H, Ar); 8,89 с (1H, Ar).

**Ni-CPB-(S)-Ala**, выход 74 %. Т.пл. 327 °C,  $[\alpha]_D^{25} +2821^{\circ}$  (MeOH, c 0,3). Найдено, о: C 57,85; H 4,7; N 6,89. C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Ni. Вычислено, о: C 57,87; H 4,34; N 7,23. ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 1,61 д (3H, CH<sub>3</sub>-Ala, J 7 Гц); 2,09 м (1H, γ-H Pro); 2,29 м (1H, β-H Pro); 2,63 м (1H, γ-H Pro); 2,75 м (1H, β-H Pro); 3,43 кв (1H, α-H Pro); 3,59 м (1H, δ-H Pro); 3,77 м (1H, δ-H Pro); 3,94 кв (1H, α-H Ala); 4,35; 4,32 АВ (2H, NCH<sub>2</sub>Ph, J<sub>AB</sub> 12,5 Гц); 6,65 м (2H, Ar); 6,92 д (1H, Ar); 7,17 тр (1H, Ar); 7,32-7,57 м (5H, Ar); 7,82 д (1H, Ar); 8,0 д (1H, Ar); 8,84 с (1H, Ar).

**Алкилирование аланиновых комплексов алкилгалогенидами на примере реакции Ni-CPB-(S)-Ala с BnBr.** Реакцию проводили по методике, аналогичной приведенной выше для алкилирования глициновых комплексов. Загрузка составляла 0,2 г (0,34 ммоль) Ni-CPB-Ala, 1 мл ДМФА, 0,08 мл (0,68 ммоль) BnBr и 0,041 г (1,02 ммоль) NaN. По окончании реакции (2 ч) реакционную смесь нейтрализовали CH<sub>3</sub>COOH, разбавляли водой и экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3x10 мл). Хлороформные вытяжки упаривали, остаток обрабатывали H-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> для удаления следов алкилирующего агента, после эфиром и выпавший комплекс отфильтровывали. Выход 85% (конверсия, согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H, 96%).

**Ni-CPB-(S)-α-MePhe**, Т.пл. 191 °C,  $[\alpha]_D^{25} +1860^{\circ}$  (MeOH, c 0,3). Найдено, о: C 62,76; H 4,75; N 6,18. C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Ni. Вычислено, о: C

62,59; H 4,62; N 6,3. Спектры ПМР ( $\delta$ , м.д.): 1,15 с (3H,  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>); 1,55–1,78 м (1H,  $\beta$ -H Pro); 1,80–1,89 м (1H,  $\gamma$ -H Pro); 2,0–2,12 м (1H,  $\beta$ -H Pro); 2,15–2,39 м (2H,  $\gamma$ -,  $\delta$ -H Pro); 3,07–3,25 м (4H,  $\alpha$ -,  $\delta$ -H Pro, C-CH<sub>2</sub>Ph); 3,19, 4,16 2 д(AB, 1H, NCH<sub>2</sub>Ph, J<sub>AB</sub> 13 Гц); 6,57-6,7 м (2H, Ar); 6,79 (д, 1H, Ar); 7,1-7,65 м (12H, Ar); 8,05 д (1H, Ar); 8,95 с (1H, Ar).

**Разложение комплексов, выделение аминокислот и извлечение лиганда были описаны ранее [16,22,23].** Выходы аминокислот составили 68-85, а извлеченных лигандов от 50 до 95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра ( грант ISTC No A-356).

**ՀԱՆՈՒՄՆԵՐԱԿԱԿԱԾ (S)-N-(2-ԲԵՆԶՈՒԼՖԵՆԻԼ)-1-(3,4-ՊԻՔՆՈՒՖԵՆԻԼ)-ՊԻՐՈՒԼԻՊԻԼ -2-ԿԱՐԲՕՔՍԱՄԻՂՆ՝ ՈՐՊԵՍ ՆՈՐ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԳԵՆՏ (S)- $\alpha$ -ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ**

**Ա. Ս. ՄԱՂՅԱՆ, Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Հ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ,  
Վ. Ի. ՄԱԼԵՅՎ և Յու. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ**

Մինթեզվել է նոր հալոգեն տեղակալված քիրալային ռեագենտ՝ (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3,4-դիքլորբենզիլ)պիրոլիդիլ-2-կարբոքսամիդ և այն հետազոտվել է (S)-D-ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի ռեակցիաներում Ni(II) իոնի հետ ամինաթթուների շիֆային հիմքերի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքսներում: (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3,4-դիքլորբենզիլ)պիրոլիդիլ-2-կարբոքսամիդը սինթեզվել է (S)-(3,4-դիքլորբենզիլ)պիրոլինի և 2-ամինոբենզոֆենոնի կոնդենսացմամբ՝ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - միջավայրում PCl<sub>3</sub>-ներկայությամբ 0°C պայմաններում: Մինթեզված քիրալային ռեագենտի հիման վրա սինթեզվել են նրա և գլիցին ու ալանին ամինաթթուների Շիֆֆի հիմքերի հետ Ni(II) իոնի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքսները, որոնք որպես ամինաթթվային անիոնային սինտոններ օգտագործվել են (S)- $\alpha$ -ամինաթթուների՝ այդ թվում նաև (S)- $\alpha$ -տեղակալված- $\alpha$ -ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի ռեակցիաներում, ալկիլ և արիլհալոգենիդների հետ կոնդենսացմամբ: Ցույց է տրվել բարձր ստերեոսեյլեկտիվությամբ ասիմետրիկ սինթեզի հնարավորությունը սինթեզված քիրալային ռեագենտի կիրառմամբ (e.e.>97%): Մասնավորապես իրականացվել է բարձր օպտիկական մաքրությամբ (>99%) (S)- $\alpha$ -մեթիլ- $\beta$ -ֆենիլալանինի ասիմետրիկ սինթեզը ալանինի կոմպլեքսին բենզիլբրոմիդի ասիմետրիկ կոնդենսացմամբ:

**NOVEL MODIFIED (S)-N-(BENZOYLPHENYL)-1-(3,4-DICHLOROBENZYL)-  
PYROLIDINE-2-CARBOXAMIDE DERIVED CHIRAL AUXILIARIE FOR  
ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (S)-  $\alpha$ -AMINO ACIDS**

**A. S. SAGHIYAN, A. A. PETROSYAN, H. H. HAMBARCUMYAN,  
V. I. MALEEV and Yu. N. BELOKON'**

The synthesis of new chiral auxiliaries (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(3,4-dichlorobenzyl)-pyrrolidine-2-carboxamide (**CPB**) and its application for asymmetric synthesis of amino acids via Ni(II) complexes of their Schiff's bases with alanine and glycine are described. **CPB** is particularly appropriate for highly stereoselective synthesis of  $\alpha$ -monoalkylated amino acids with e.e. >95%. The structure of **Ni-CPB-Ala** was determined by X-ray analysis. **Ni-CPB-Gly** was mono-alkylated with accumulation of (S)-Ala and (S)-Phe in good chemical yield and e.e. is in the range 95-97%. In the case of **Ni-CPB-Ala** the kinetic stereoselectivities of the alkylation with benzyl bromide the final product, i.e. the corresponding complex of  $\alpha$ -methylphenylalanine, do not contain labile  $\alpha$ -protons and, as a consequence, unable to undergo any epimerization at the  $\alpha$ -carbon atom of the amino acid moiety. Thus the relative rates of the attack of the corresponding carbanions from the re- or si-sides are reflected in the ratio of the diastereoisomeric (S,S)-/(S,R)-complexes or enantiomeric purity of the  $\alpha$ -methyl  $\alpha$ -amino acids recovered from the complexes. The halogen atom substitution at N-benzyl group dramatically increases the chiral bias of the attack from mere 11/1 in the case of **Ni-BPB-(S)-Ala** (**BPB-(S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-benzylpyrrolidine-2-carboxamide**) to greater than 99/1 in the case of **Ni-CPB-(S)-Ala**. Other electron-withdrawing groups containing chiral auxiliaries are perspective for the stereoselective synthesis of very important  $\alpha$ -branched amino acids in enantiopure form.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Williams R.M.* // Synthesis of optically active  $\alpha$ -Amino Acids, vol. 7, of Organic Chemistry Series, Baldwin, J.E., Magnus, P.D., (Eds.); Pergamon Press: Oxford, 1989.
- [2] *Duthaler R.O.* // Tetrahedron, 1994, v. 50, p. 1539.
- [3] *Guillena G., Najera C.* // J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 7310.
- [4] *Abellan T., Chinchilla R., Galindo N., Guillena G., Najera Sansano J.M.* // Eur. J. Org. Chem., 2000, p. 2689.
- [5] *Myers A.G.* // J. Org. Chem., 1999, v. 64, p. 3322.
- [6] *Myers A.G., Gleason J.L., Yoon T.* // J. Am. Chem. Soc. 1995, v. 117, p. 8488.
- [7] *Herdies C., Hubmann H. P., Lotter H.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1994, v. 5, p. 351.
- [8] *Shao H., Goodman, M.* // J. Org. Chem. 1996, v. 61, p. 2582.
- [9] *Cativiela C., Diaz-de-Villegas M.D.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p. 3517.
- [10] *Wirth T.* // Angew. Chem., Int. Ed., Engl. 1997, v. 36, p. 225.
- [11] *Studer A., Seebach D.* // Liebigs Ann. 1995, p. 217.
- [12] *Nelson A.* // Angew. Chem., Int. Ed., Engl. 1999, v. 38, p. 1583.
- [13] *Ooi T., Kameda M., Maruoka K.* // J. Am. Chem. Soc. 1999, v. 121, p. 6519.
- [14] *Ligo B., Crosby J., Peterson J. A.* // Tetrahedron Letters, 1999, v. 40, p. 8671.
- [15] *Fasth K. J., Langstrom B.* // Acta Chimica Scandinavica, 1990, v. 44, p. 720.
- [16] *Belokon Y.N.* // Janssen Chimica Acta, 1992, v. 2, p. 4.
- [17] *Belokon Y.N.* // Pure and Appl. Chem. 1992, v. 64, p. 1917.

- [18] *Belokon' Y.N., Tararov, V.I., Maleev, V.I., Savel'eva, T.F., Ryzhov, M.G.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, v. 9, p. 4249
- [19] *Belokon' Y.N., Maleev V.I., Saporovskaja M.B., Bakhmutov V.I., Timofeeva T.V., Batsanov A.S., Struchkov Y.T.* // *Koord. Kim. (Russian)*, 1988, v. 11, p.1565.
- [20] *Krasikova R.N., Fedorova O.S., Zaitsev V.V., Mosevich I.K., Kuznetsova O.F., Westera G., Ametamey S.M., Schubiger P.A., Nader M.* // *J. Label. Compds. Radiopharm*, 2001, v. 44, p. 143.
- [21] *Sheldrick G. M.* SHELXTL PC Version 5.0. An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1994.
- [22] *Saghiyan A.S., Avetisyan A.E., Djamgaryan S.M., Djilavyan L.R., Gyulumyan E.A., Tararov V.I., Belokon' Yu.N.* // *Russian Chem. Bull.*, 1997, v. 46, №3, p. 483.
- [23] *Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Vardapetyan S.M., Tararov V.I., Kuzmina N.A., Ikonikov N.S., Belokon' Yu.N., North M.* // *Russian Chem. Bull.*, 2000, v. 49, №8, p. 1460.

## ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64.536

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ ИЗ СОЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

А. А. МАТНИШЯН, Г. В. АМБАРЦУМЯН и Т. Л. АХНАЗАРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт  
оптико-физических измерений, Ереван

Поступило 20 II 2000

Исследованы закономерности электрохимического синтеза полифениленов с высокой электропроводностью электролизом солей диазония в органических средах. Выход и проводимость полимеров увеличивается при проведении синтеза в муравьиной кислоте в присутствии хлорной, серной, соляной кислот и их солей. При электролизе солей бис-диазотированного бензидина в кислых водных средах в сочетании с фотолизом выход полимеров достигает 60%. Получены порошки и пленки полиазофениленов, последние осаждаются на стеклянных стенках реактора. Исследованы структура и свойства полимеров.

Рис. 3, библиографических ссылок 16.

Полифенилены – наиболее известные представители ароматических полимеров из-за своей исключительно высокой термостойкости, достигающей 500-600°C. Их полупроводниковые свойства исследовались начиная с шестидесятых годов. В последние годы популярность этих полимеров возросла после обнаружения металлической проводимости при допировании сильными кислотами Льюиса [1]. Высокая проводимость, которая может достигать значения  $10^3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , возможно, и наличие сверхпроводимости [2], нелинейные оптические свойства, стабильность полифенилена стимулировали многочисленные исследования по получению легко перерабатываемых материалов, в частности, пленок для применения в электронике и электротехнике [1-3].

Из методов синтеза полифениленов наиболее простыми и доступными являются полимеризация бензола, описанная Kovacic [4], и поликонденсация ароматических магнийорганических соединений с галоидпроизводными, предложенная Yamamoto [5-6], которая позволяет получать строго *l*-замещенные структуры. Эти методы позволяют синтезировать порошкообразный полифенилен с молекулярной массой 8000 и 15000, соответственно. Низкая растворимость, высокая температура перехода в вязкотекучее состояние ограничивают методы переработки этих полимеров и их практическое применение. Пленки удается получать вакуумным напылением на соответствующие подложки при высоких температурах [3-4,7]. Растворимый низкомолекулярный полифенилен удалось получить катионной полимеризацией бензола в среде треххлористого мышьяка в присутствии безводных кислот Льюиса, таких, как AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub> и др. [7-8]. Полимеры с более высокой молекулярной массой, пригодные для практического применения, получены электрохимическим синтезом из бензола в среде концентрированной серной кислоты с безводным хлористым алюминием, электрохромные пленки полимера растут на вращающемся платиновом аноде [9].

Простой метод синтеза полифениленов разложением бис-дiazосоединений в присутствии хлористой меди был описан Берлиным и Лиогоньким еще в 1961 году [10]. Электрохимический способ разложения указанных солей и получение пленок сопряженных полиариленов был описан впервые нами в работе [11]. Электролизом водных растворов солей ароматических бис-дiazосоединений [12] были синтезированы полиазоарилены следующей структуры: [-Ar-]n[ArN=N-]m, из раствора выпадал порошкообразный продукт, а на стенках стеклянного реактора осаждалась пленка. Были исследованы закономерности и механизм поликонденсации и установлено, что рост цепи идет через полирекомбинацию образующихся радикалов [13]. Впоследствии этот метод был усовершенствован и предложен фирмой BASF для получения электроактивных полупроводниковых материалов для применения в химических источниках тока и преобразователях солнечной энергии [14].

В связи с реальной перспективностью применения *l*-полифениленов в химических источниках тока в нелинейной оптике при создании светодиодов и дисплеев продолжают развиваться разработки новых дешевых и доступных методов синтеза.

В данной работе мы продолжили исследования закономерностей получения полифениленов из солей ароматических бис-дiazосоединений.

В результате проведенных исследований было показано, что при электролизе водного раствора бис-дiazонийсульфата дифенила в водных средах при одновременном облучении реакционного субстрата видимым светом скорость реакции и выход полимера возрастают и уменьшается количество азота в полимере. Получающийся в этих условиях полимер в виде порошка выпадает из электролита, а коричнево-золотистые тонкие пленки осаждаются на стенках реактора. Проводящие полимеры получают в присутствии сильных кислот,

причем электропроводность их растет с увеличением концентрации кислот. В случае хлорной кислоты проводимость прессованных таблеток полимера достигает  $10^{-3} \text{ ом}^1 \text{ см}^1$ . Из вольт-амперных кривых (рис.1) видно, что первая стадия процесса начинается при разности потенциалов на графитовых электродах 0,35 В, вторая – при 1,8 В. Реакция протекает с выделением азота, в органических средах синтез полимера происходит на аноде. Из водного раствора при рН = 1-2 через несколько часов оседает порошок полимера, а пленки полимера растут на поверхности стеклянного реактора. ИК спектры пленок и порошка полимера практически идентичны. В спектрах полученных полимеров (рис.2) обнаружены сильные полосы поглощения в области  $810 \text{ см}^1$ , характерные для внеплоскостных деформационных колебаний С-Н,  $1000 \text{ см}^1$  – С-С п-замещенных фенильных колец,  $1480-1400 \text{ см}^1$ , соответствующие колебаниям С=С связей в фенильном кольце,  $3010 \text{ см}^1$ , относящиеся к валентным колебаниям ароматических СН-групп [4,8], а также  $1090, 1170$  и  $1260 \text{ см}^1$ , присущие валентным колебаниям С-N-групп, и  $1595 \text{ см}^1$  – N=N-групп [2,3,13]. В области  $3400 \text{ см}^1$  обнаружены поглощения, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп. Данные ИК спектров и элементного состава подтверждают образование полифениленовой разветвленной структуры с содержанием азогрупп-полиазофениленов [10,13]. Электролиз бис-дiazотированного бензидина в муравьиной кислоте приводит к растворимым продуктам. Обрыв цепи в водных средах приводит к образованию как концевых гидроксильных групп, так и в м-положении, а также и других функциональных групп фенильного радикала. Это обстоятельство не позволяет использовать известное уравнение [3,15]:  $n = 2L_{810}/L_{600} + 2$  (где L – интенсивность поглощения) для определения степени полимеризации полибифениленов, полученных из бис-дiazотированных ароматических 1,4-диаминов.

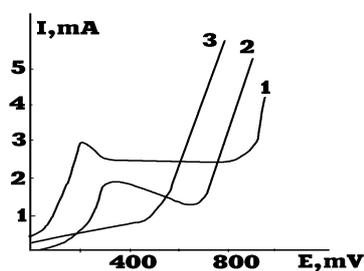


Рис.1. Вольт-амперные характеристики процесса синтеза полимеров из бис-дiazотированного бензидина (1), diazотированного анилина (3) в 1 М HClO<sub>4</sub>; diazотированного анилина (2) в 1 М HCl.

В процессе исследований модельных реакций обнаружено, что электролиз моно-дiazотированных солей ароматических аминов в растворе муравьиной кислоты также приводит к образованию полимерных высокопроводящих продуктов.

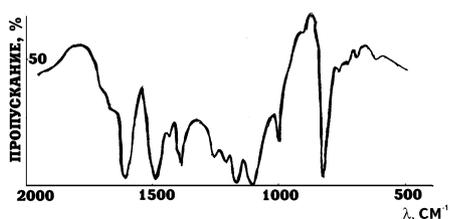


Рис.2. ИК спектры полимера, полученного электролизом бис-бензидиндиазоний хлорида.

Диазотированный анилин при электролизе в водных растворах образует в основном азобензол, фенол с выходом менее 5% и растворимые смолы. Повышение pH раствора приводит к увеличению количества смолообразных продуктов. Проведение электролиза в водноорганических средах в присутствии кислот в качестве фоновых электролитов позволяет получать олигомерные полифенилены. Синтез полимера, вопреки ожиданиям, происходит на аноде, а выделение азота – на катоде. Сине-зеленый полимер выпадает из раствора и частично оседает на поверхности анода. Исследования показали, что первая стадия реакции начинается при разности потенциалов на графитовых электродах 0,6-0,7 В с выделением азота на катоде, вторая – при потенциале анода в области 800-1000 мВ (рис.1 кр.1 и 3). В присутствии хлорной кислоты процесс начинается при более низких значениях потенциала и зависит от концентрации фонового электролита. При электрохимической полимеризации диазониевых солей бензидина на вольтамперной кривой 2 наблюдаются два пика, что, возможно, связано с реакционной способностью двух различных функциональных групп (рис.1). Синтез полимеров происходит на аноде при разности потенциалов на графитовых электродах 1,7-1,9 В. Выход полимера увеличивается при повышении концентрации фоновых электролитов в ряду:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ . На начальных стадиях скорость процесса не зависит от скорости перемешивания реакционной массы, что наблюдается и при синтезе полианилина. Через 3 ч электролиза зависимость тока от скорости перемешивания возрастает до 10 раз. Проведение синтеза в муравьиной кислоте приводит к образованию частично растворимого продукта с проводимостью  $10^{-8} \text{ ом}^1\text{см}^1$ . Добавки воды и хлорной кислоты увеличивают выход полимера, который в оптимальных условиях достигает 60%, увеличение концентрации кислоты приводит к образованию нерастворимого р-допированного продукта с проводимостью до  $10^{-3} \text{ ом}^1\text{см}^1$ . Более подробное исследование зависимости проводимости от содержания хлорной кислоты затруднено из-за образования очень взрывоопасных перхлоратов фенилдиазония. ИК спектры полученных полимеров (рис.3) схожи со спектрами полифенилена и полиазофенилена. В спектрах присутствуют интенсивные поглощения в области 690, 750 и 820  $\nu \text{ см}^1$ , характерные для внеплоскостных деформационных колебаний ароматических моно- и пара-замещенных групп.

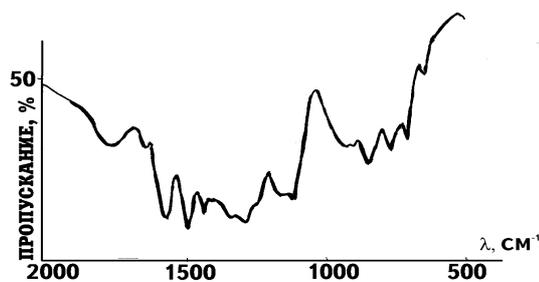


Рис.3. ИК спектры полимера, полученного электролизом фенилдиазоний хлората.

Поглощения в области 1430 и 1490  $см^{-1}$  характерны для  $\nu$  C=C бензольного кольца. В области 1580-1600  $см^{-1}$  присутствует поглощение, которое можно приписать и двойной связи ароматического кольца, и N=N – связи в полиароматической системе [10,13]. Наличие пиков в области 1260  $см^{-1}$ , характерных для валентных колебаний C-N –связи, и 1580  $см^{-1}$  – для N=N-связи в полиароматической системе, наряду с данными элементного анализа свидетельствует о присутствии в полимере азогрупп. Полимеры, полученные в присутствии воды, кроме указанных групп, имеют поглощения в области 1750 и 3500  $см^{-1}$ , свидетельствующие о наличии гидроксильных и карбоксильных концевых групп.

Молекулярная масса полученного продукта, рассчитанная из соотношения интенсивностей поглощения моно- и пара-замещенных фенильных ядер по вышеприведенному уравнению, достигает значения 550. Низкие значения молекулярной массы этих продуктов объясняются частичным взаимодействием фенильного радикала с муравьиной кислотой, что и приводит к обрыву цепей с образованием карбонильных и карбоксильных концевых групп.

Проведение синтеза в смеси муравьиной кислоты и диметилформамида (20% вес.) повышает степень полимеризации и растворимость полимера, однако выход падает. Предварительные результаты показывают, что эта реакция имеет более общий характер – при электролизе диазосолей различных ароматических аминов также получены проводящие порошкообразные продукты.

Таким образом, разработаны методы синтеза ароматических полимеров с достаточно высокими значениями проводимости электролизом солей фенилдиазония в органических и водно-органических средах. Электролизом солей бис-диазотированного бензидина, наряду с порошком, пленки полимера осаждаются на стенках реактора. Исследованы структура и свойства полученных полимеров. Показано, что полученные полимеры содержат в основной цепи азо-группы.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на фурье спектрометре «Perkin Elmer 1600» в таблетках КВг. Вольт-амперные кривые записывали при сканировании в течение 30 с и 2,5 мин. Проводимость полимеров измеряли на прессованных

таблетках, приготовленных при давлении  $600 \text{ кг/см}^2$ . Измерение электропроводности полученных продуктов проводили по стандартной методике [16] на таблетках, полученных прессованием очищенных порошков при давлении  $10 \text{ Т/см}^2$ . Значения проводимости рассчитывали по уравнению  $(=L/RS)$ , где L – толщина, S – площадь и R – сопротивление образца.

Синтез полимеров проводили в стеклянном реакторе с графитовыми электродами площадью  $1,5 \text{ см}^2$  и расстоянием между ними  $0,7 \text{ см}$ . Перемешивание реакционной массы осуществляли магнитной мешалкой с контролем скорости вращения мешалки  $400 \text{ об/мин}$ . Потенциал анода определяли потенциометром L-50 по отношению к стандартному насыщенному каломельному электроду.

Диазотирование анилина и бензидина в водных средах проводили по стандартной методике [12-13].

**Синтез полимеров из анилина.** 2 г свежеперегнанного анилина марки “х.ч.” растворяли при охлаждении в 30 мл муравьиной кислоты и при  $0^\circ\text{C}$  в течение 20 мин добавляли 1,7 г измельченного порошка нитрита натрия марки “ч.”. При интенсивном перемешивании выдерживали реакционную массу еще 30 мин, переливали слабо-желтый раствор полученной соли диазония в электролизер, добавляли 10 г электролита концентрированной хлорной кислоты,  $d=1,52$  (серной кислоты, хлористого натрия, воды) и, не поднимая температуру, проводили электрохимический процесс. На первой стадии снимали зависимость тока от разности потенциалов на электродах, затем продолжали реакцию в стационарном режиме при постоянном напряжении  $1,8 \text{ В}$  в течение 5 ч. Плотность тока в зависимости от типа добавленного фонового электролита менялась соответственно от 5 до  $15 \text{ ма/см}^2$ . Процесс в присутствии хлорной кислоты следует проводить осторожно, т.к. возможен взрыв образующегося хлората фенилдиазония. Реакционную массу фильтровали, из фильтрата осаждали низкомолекулярную фракцию водой. Полимеры нейтрализовали аммиачной водой, промывали водой и сушили в вакууме при  $40-50^\circ\text{C}$  4 ч. Выход 1,2 г, элементный состав, %: С 84,1; Н 4,3; N 1,6.

**Синтез полимеров из бензидина.** Растворяли 2 г очищенного бензидина марки “ч.” в 30 мл дист. воды, диазотировали по стандартной методике, к раствору соли диазония прибавляли 10 мл соляной кислоты до pH 1 (конц. хлорной или серной кислот). Электрохимический процесс проводили при постоянном напряжении на графитовых электродах  $2,2 \text{ В}$  и плотности тока  $2,25 \text{ ма/см}^2$ , время электролиза 4 ч, при облучении лампой ДРТ мощностью  $200 \text{ Вт}$  с расстояния  $0,5 \text{ м}$ . Образовавшийся осадок фильтровали, промывали соляной кислотой, водой, сушили под вакуумом при  $50^\circ\text{C}$  5 ч. Выход полимера 1,5 г. Элементный состав, %: С 83,1; Н 4,2; N 1,9.

**ՋՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՄԻՆԹԵԶԸ ԱՌՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱԶՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ**

**Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ և Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ**

Հետազոտված են բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ օրգանական միջավայրում դիազոնիական աղերի էլեկտրոլիզով ստացված պոլիֆենիլենների էլեկտրաքիմիական սինթեզի օրինաչափությունները: Պոլիմերների էլքերը և էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում են, եթե սինթեզը տարվում է մրջնաթթվում քլորաթթվի, աղաթթվի, ծծմբական թթվի և նրանց ներկայությամբ: Բիս-դիազոտացված բենզիդինի աղերի էլեկտրոլիզի ժամանակ ջրային թթու միջավայրերում ֆոտոլիզի գույակցությամբ պոլիմերների էլքերը հասնում են 60%: Ստացված են պոլիազոֆենիլենների փոշիներ և թաղանթներ, վերջինները նստում են ռեակտորի ապակյա պատերին: Հետազոտված է ստացված պոլիմերների կառուցվածքը և բաղադրությունը:

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE POLYMERS WITH A SYSTEM  
OF THE CONJUGATED BONDS FROM THE SALTS OF THE AROMATIC  
COMPOUNDS**

**H. A. MATNISHYAN, G. V. HAMBARTSUMYAN and T. L. HAKHNAZARYAN**

Regularities of the electrochemical synthesis of polyphenylenes of high electroconductivity obtained in the result of diazonium salts electrolysis in organic medium are investigated. The yield and conductivity of polymers increase during synthesis in formic acid in the presence of perchloric, sulfuric, hydrochloric acids and their salts.

During bis-diazotated benzidine salts electrolysis in acid-water medium in combination with photolysis the yield of polymers reaches 60%.

Powders and films of the polyazophenylenes are obtained, that are precipitated on glass walls of the reactor. The structure characteristics of obtained polymers are investigated.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Ivory D.M., Miller G.G., Shacklette L.W.* // J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1506.
- [2] *Tanaka M., Watanabe A.* // Chem. Letters, 1980, p.907.
- [3] *Kobryanskii V.M., Kotova S.L.* // Chem. Phys. Reports, 1998, v. 17 (4), p. 801.
- [4] *Kovacic P., Jones M.* // Chem. Rev., 1987, v. 87, p. 3578.
- [5] *Yamamoto T., Hayashi* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1978, v. 51, p. 2091.
- [6] *Yamamoto T., Morita A., Mayazaki Y.* // Macromolecules, 1992, v. 25, p. 1214.
- [7] *Aldissi M.* // Synth. Met., 1987, v. 17, p. 235.
- [8] *Shacklett L.W., Baughman R.H.* // J. Chem. Phys., 1980, v. 73, №8, p. 4098.
- [9] *Yl J.H., Chen J.Z., Taian Z.W.* // J. Electroanal. Chem., 1987, v. 229, p. 215.
- [10] *Berlin A.A., Liogonkii B.I., Parini V.P.* // J. Polym. Sci., 1961, v. 55, p. 675.
- [11] *Матнишян А.А., Акопян С.В., Лиогонький Б.И., Берлин А.А.* А.с. 522191 (1975) // Б.И. 1976, №27.
- [12] *Матнишян А.А., Акопян С.В.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №6, с.441.

- [13] *Матнишян А.А.* Автореферат дисс. “Исследование в области механизма реакций диазосоединений и синтез ароматических полимеров на их основе” на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, ИОХ, 1977.
- [14] Wegner G.D., Naarman H. Pat.3210546 (1982) DE.
- [15] *Faurarque J.F., Digua A. G., Petit M.A., Sarard J.K.* // *Macromol. Chem.*, 1985, v. 186, p. 2415
- [16] *Langer J.J.* // *Material Science*, 1984, v. 10, №1-2, p. 173.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 678.046.3+538.945

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ И ДОБАВОК  
АНТИОКСИДАНТОВ НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМООКСИДЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ И СП СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИЦИЙ

С. М. АЙРАПЕТЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. О. ТОНОЯН,  
А. А. СААКЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 18 II 2000

Получены сверхпроводящие (СП) полимер-керамические композиции на основе оксидной керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$  и ряда полиолефиновых, акриловых и виниловых гомо- и сополимеров. Показано, что при формовании композиций при  $130^\circ\text{C}$  полиолефиновые связующие обеспечивают те же критические параметры СП перехода композиции, что и у исходной керамики, а акриловые и виниловые гомо- и сополимеры примерно на 1-2 К повышают критическую температуру начала перехода в СП-состояние. Установлено, что уширение температурного интервала перехода композиций в СП состояние при повышенных температурах их прессования ( $160^\circ\text{C}$  и выше) связано с термоокислительной деструкцией полимерного связующего. Факторы, способствующие уменьшению степени термоокислительной деструкции матрицы (сокращение времени прессования, добавки антиоксидантов), позволяют сохранить в композициях критические параметры перехода в СП состояния, характерные для исходной керамики.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Работы, направленные на создание технологических основ получения изделий на основе высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамик, обусловлены исключительной практической важностью и ценностью подобных материалов [1,2].

Установление возможности получения СП композиций с использованием в качестве связующих различных полимеров – одно из направлений достижения этой цели [3-8]. При этом работы развиваются как в рамках традиционных способов получения и формования наполненных

полимеров, так и по пути разработки методов полимеризационного наполнения [9, 10].

Данная работа посвящена изучению возможности получения изделий из сверхпроводящих полимер-керамических композиций методом горячего прессования.

Цель исследования – выявить влияние химического строения полимерного связующего, в частности, количества кислорода в матрице, добавок антиоксидантов и условий формования композиций на структурные превращения керамики и на критические температуры начала и конца сверхпроводящего перехода полученных материалов.

### Экспериментальная часть.

В качестве ВТСП керамики использовали оксидную керамику состава  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$  со следующими характеристиками: критическая температура начала сверхпроводящего перехода ( $T_n$ ) – 91,5К, а его ширина ( $\Delta T$ ) – 6,5 К. Был использован широкий спектр полимерных связующих: полиэтилен высокого давления (ПЭВД), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВПЭ), полипропилен (ПП), полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), а также сополимеры (СПЛ) стирола (СТ) с метилметакрилатом (ММА) (содержание стирола в СПЛ 80, 60 и 40 мол. %).

ПММА, ПС и СПЛ были синтезированы методом радикальной полимеризации в растворе этилацетата с использованием пероксида бензоила (ПБ) в качестве инициатора ( $[Мономер] = (3,5 \text{ мол/л}, [ПБ] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л}, t(75^\circ\text{C}, \tau(10\text{ч})$ ). Конверсия для всех случаев составляла 99,6-99,8%.

В качестве антиоксидантов использовали ирганокс и НГ-2246 в количестве 5 масс.% от полимерного связующего.

Изделия из полимер-керамических СП композиций готовили следующим образом: предварительно механически перемешивали в определенных пропорциях порошки ВТСП керамики и полимера, а затем полученную смесь помещали в прогретую до необходимой температуры пресс-форму и выдерживали 15 мин. После выдержки смесь прессовали при удельном давлении 100 МПа в течение 4 мин (в отдельных случаях время прессования варьировалось). Далее, пресс-форму в течение 15 мин охлаждали до  $-40^\circ\text{C}$ , сбрасывали давление и снимали готовое изделие.

Структурные параметры ВТСП керамики и композиций на ее основе определяли методом рентгенофазового анализа на приборе "Дрон 2.0,  $\lambda\text{CuK}_\alpha$ ". Критические температуры перехода в СП состояние исследуемых образцов определяли измерением  $\alpha\text{C}$ -восприимчивости на частоте 1 кГц с амплитудой магнитного поля 10 мЭ. Термоокислительную деструкцию полимерных связующих изучали дериватографически на приборе фирмы "МOM" системы "Paulik und Erdei" при скорости нагрева 3,2 град/мин.

## Обсуждение результатов

### СП свойства полимер-керамических композиций

Для обеспечения наиболее плотного и прочного контакта между полимерным связующим и зёрнами керамики горячее прессование смесей следует проводить при температурах, несколько превышающих температуру плавления или стеклования полимерной матрицы. Температуры стеклования использованных акриловых и виниловых гомо- и сополимеров не превышают 100°C, а температуры плавления полиолефинов (за исключением ПП, для которого  $t_{\text{плавл}}$  (170-175°C) составляют 120-125°C, поэтому большинство образцов получено прессованием при 130°C (табл. 1).

Известно [8], что получение полимер-керамических композиций на основе ВТСП  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6+x}$  (керамики при 200°C ( $\tau_{\text{прессов}}$  (30 мин), независимо от типа матрицы, приводит к потере СП свойств (эффект Мейснера отсутствует), Они восстанавливаются лишь после обработки полученных материалов в токе сухого кислорода при температурах  $\alpha$ -перехода полимерных связующих. При этом  $T_n$  и  $\Delta T$  уже существенно зависят от химического состава полимерной матрицы. Например, полиолефиновые связующие повышают температуру начала СП перехода композиции на 2-3 К по сравнению с исходной керамикой, а кислородсодержащие полимеры снижают тот же параметр на 3-5 К (10). Повышение  $T_n$  при использовании полиолефиновых связующих авторы объясняют взаимодействием отдельных элементов макромолекул с поверхностью зёрен керамики, вплоть до их интерколорирования в межслоевое пространство керамики (11). Понижение же  $T_n$  в случае применения кислородсодержащих матриц, таких, как полиформальдегид и поливиниловый спирт, обусловлено либо повышенной склонностью полимеров к окислительной термодеструкции, либо специфическим взаимодействием функциональных групп полимеров с поверхностью зёрен керамики (например, в случае ПВС).

Иная картина наблюдается при прессовании СП полимер-керамических композиций при 130°C. Полученные нами материалы сохраняют после прессования свои СП свойства, при этом полиэтиленовые связующие обеспечивают примерно те же значения  $T_n$  и  $\Delta T$ , что и у исходной керамики, а акриловые и виниловые гомо- и сополимеры примерно на 1-2 К повышают температуру начала перехода в СП состояние (табл.1). Повышение  $T_n$ , возможно, связано с интерколорированием фрагментов макромолекул в межслоевое пространство керамики. При этом отсутствует четкая корреляция между содержанием кислорода в полимерной матрице с величиной орторомбического искажения решетки керамики и критическими температурами СП состояния композиций. Нет определенной зависимости и между содержанием керамики в композиции и значениями

$T_n$  и  $\Delta T$  в исследованном интервале степеней наполнения СП полимер-керамических материалов (80-90 масс.%). Повышение давления прессования композиций до 200 МПа также не приводит к изменению  $T_n$  и его ширины (для композиции, содержащей 15 масс.% СВПЭ,  $T_n=92K$ , а  $\Delta T\approx 8K$ ). Добавки антиоксидантов при данной температуре прессования композиций практически не сказываются ни на параметрах кристаллической решетки керамики, ни на критических температурах СП перехода.

С повышением температуры прессования СП свойства полимер-керамических композиций начинают зависеть от химического строения полимерной матрицы.

Как указывалось выше, при прессовании полимер-керамических композиций при 200°C в течение 30 мин СП свойства материалов пропадают. Сокращение времени прессования до 4 мин при той же температуре приводит к тому, что композиция на основе СВПЭ (содержание керамики 85 масс.%) сохраняет те же критические параметры перехода в СП состояние, что и исходная керамика ( $T_n=92K$ ,  $\Delta T(8K)$ ).

Другая картина наблюдается при формовании при тех же режимах композиций того же состава, но на основе ПП при 180°C –  $T_n$  остается постоянной, как у исходной керамики (91,6K), а ширина перехода увеличивается ( $\Delta T>8K$ ). Известно, что наличие в макроцепи ПП третичных атомов углерода приводит к ослаблению углерод-углеродных связей в этом полимере, что делает его менее термостабильным, чем ПЭ [12]. По-видимому, именно повышенная склонность ПП к термоокислительной деструкции и участие в этом процессе кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики является основной причиной наблюдаемого факта.

Для подтверждения данного предположения в матрицу были введены дополнительно антиоксиданты (ирганокс и НГ-2246), которые должны резко снижать скорость процессов термоокислительной деструкции полимера. Действительно, добавки ирганокса сужают ширину температуры перехода композиции в СП состояние до значений, характерных для исходной керамики ( $\Delta T>8K$ ), в то время как НГ-2246 не влияет на  $\Delta T$  материалов на основе ПП, что, скорее всего, связано с тем, что НГ-2246 не является эффективным антиоксидантом для полиолефинов.

Таблица 1

**СП характеристики композиций на основе  $YBa_2Cu_3O_{6,97}$  керамики**  
**( $T_{\text{прессов}}=130^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{прессов.}}(4 \text{ мин})$ )**

Тип полимерного связующего в композиции	Содержание связующего в композиции (масс.%)	Тип антиоксиданта (5 масс. % от связующего)	$T_n$ (К)	$\Delta T$ (К)	Разность параметров элементарной ячейки керамики (А)	Кислородный индекс*
ПЭВД	10		92,1	7,0	0,0732	6,98
	15		91,8	7,0	0,0719	6,97
СВПЭ	10	Ирганокс НГ-2246	91,2	7,0	0,0660	6,93
	15		91,5	~5,0	0,0703	6,96
	20		91,8	6,0	0,0719	6,97
	15		91,7	6,0	0,0719	6,97
	15		91,2	6,0	0,0708	6,96
ПММА	10	НГ-2246	92,3	8,0	0,0707	6,96
	15		93,7	7,0	0,0710	6,96
	20		91,7	7,0	0,0689	6,95
	15		93,2	6,0	0,0747	6,98
ПС	10	НГ-2246	92,0	6,0	0,0719	6,97
	15		93,1	7,0	0,0752	6,99
	20		92,3	8,0	0,0703	6,96
	15		93,0	7,0	0,0751	6,99
СПЛ СТ-ММА (40:60 мол.%)	10	НГ-2246	93,0	6,5	0,0707	6,96
	15		92,6	6,5	0,0738	6,98
	20		92,5	7,0	0,0689	6,95
	15		91,7	7,0	0,0678	6,94
СПЛ СТ-ММА (60:40 мол.%)	10	НГ-2246	91,7	7,0	0,0689	6,95
	15		92,3	7,0	0,0659	6,93
	20		92,1	7,0	0,0666	6,93
	15		92,0	7,0	0,0659	6,93
СПЛ СТ-ММА (80:20 мол.%)	10	НГ-2246	92,1	8,0	0,0689	6,95
	15		91,9	7,0	0,0707	6,96
	20		92,6	8,0	0,0739	6,98
	15		93,4	9,0	0,0767	6,99

\* Кислородный индекс композиции рассчитывается исходя из разности параметров элементарной ячейки керамики.

Повышение температуры прессования композиций на основе ПММА (содержание керамики 85 масс.%) до  $160^{\circ}\text{C}$  и выше (время прессования 15 мин, охлаждение пресс-формы до  $40^{\circ}\text{C}$  произвольное) расширяет  $\Delta T$  полученных материалов ( $>8\text{K}$ ) практически при сохранении  $T_n$  (91,9-92,3К). Введение в эту композицию в качестве антиоксиданта НГ-2246 или сокращение времени формования материалов до стандартных 4 мин (при стандартном режиме охлаждения пресс-формы) приводит к восстановлению их СП характеристик ( $T_n=92\text{K}$ ,  $\Delta T=8\text{K}$ ).

Таким образом, все наблюдаемые факты (табл. 1) можно объяснить тем, что СП свойства полимер-керамических композиций обусловлены конкурирующим действием двух параллельно протекающих процессов: взаимодействием отдельных элементов или фрагментов макромолекул

полимерного связующего с поверхностью зерен керамики вплоть до их интерколорирования в межслоевое пространство керамики; термоокислительной деструкцией полимерной матрицы.

При этом факторы, с одной стороны, способствующие интенсификации взаимодействия элементов макромолекул связующего с поверхностью керамики (увеличение температуры и времени формования, повышенная гибкость макроцепей), с другой – снижающие скорость термоокислительной деструкции матрицы (уменьшение температуры прессования, сокращение времени прессования, а также введение в композиции антиоксидантов) должны приводить к улучшению или же, по крайней мере, к сохранению керамикой в композициях своих исходных критических параметров перехода в СП состояние. Именно этим обусловлена конкурентность обоих указанных выше процессов. По-видимому, активное участие в процессах термоокислительной деструкции полимерной матрицы играет также кислород зерен керамики.

Однако для более детального выяснения истинной роли термоокислительной деструкции полимерных связующих были изучены термохимические свойства ненаполненных полимерных связующих и композиций на их основе.

### **Термоокислительная деструкция полимерных связующих и композиций на их основе**

Данные дериватографического анализа исследованных образцов представлены в табл. 2 и на рис. 1, 2. Необходимо отметить, что использованная оксидная СП керамика  $YBa_2Cu_3O_{6.97}$  в пределах до  $300^\circ\text{C}$  стабильна; на кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) не наблюдается отклонений и экстремумов.

Анализ дериватограмм ненаполненного СВПЭ (рис. 1) и композиций на его основе (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что экзотермические пики на кривых ДТА в интервале  $150-195^\circ\text{C}$  обусловлены, вероятно, окислением матрицы при этих температурах. Дополнительным свидетельством этому является заметный на кривых ТГ некоторый прирост массы образцов. При этом температура начала окисления СВПЭ в композициях на  $10-15^\circ\text{C}$  ниже по сравнению с ненаполненным полимером. С  $185-195^\circ\text{C}$  начинается процесс термоокислительной деструкции композиций, сопровождающийся потерей массы образцов. Эти результаты подтверждают предположение о том, что кислород, дислоцированный на поверхности зерен керамики, участвует в процессах термоокислительной деструкции. Это означает, что формование композиций с применением в качестве полимерного связующего СВПЭ при  $200^\circ\text{C}$  сопровождается термоокислительной деструкцией матрицы.

Таблица 2

**Термостабильность полимерных связующих и СП композиций  
на их основе ( $T_{\text{прессов.}}=130^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{прессов.}}=4$  мин)**

Тип полимерного связующего	Содержание связующего в композиции (масс.%)	Тип антиоксиданта (масс.%)	Температура начала термической деструкции ( $^{\circ}\text{C}$ )	Потеря массы при $300^{\circ}\text{C}$ (в пересчете на полимерное связующее (масс.%)	Примечания
СВПЭ	100	я	195	2,3	Испытана на керамике с пониженным кислородным индексом и широким температурным интервалом перехода в СП-состояние.
	10	я	185	33,0	
	15	я	190	21,0	
	20	я	195	20,0	
ПММА	100	НГ – 2246	170	21,0	Использована стандартная керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ — —
	15		155	33,0	
	15		235	21,0	
СПЛ	100	НГ – 2246	165	20	—
СТ-ММА	15		125	—	—
(60:40 мол.%)	15		220	~5	—

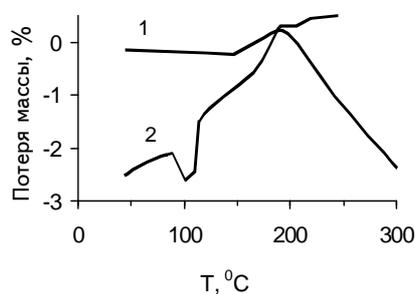


Рис. 1. Потеря массы (кр. 1) и дифференциальный термический анализ (кр. 2) при термоокислительной деструкции СВПЭ.

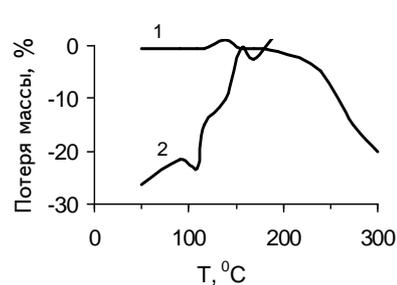


Рис. 2. Потеря массы (кр. 1) и дифференциальный термический анализ (кр. 2) композиции СВПЭ +  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ . Состав: СВПЭ :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$  = 20 : 80 масс. %.

Менее термостабильны композиции ПММА-СП керамика. Введение СП керамик в матрицу (степень наполнения 85 масс.%) снижает температуру начала термоокислительной деструкции ПММА с  $170^{\circ}\text{C}$  до  $155^{\circ}\text{C}$ . Добавка в

качестве антиоксиданта НГ-2246 значительно снижает скорость термоокислительных процессов, протекающих в матрице, тем самым повышая температуру начала разложения связующего до 235°C. Приведенные данные, по нашему мнению, полностью подтверждают сделанные выше предположения и коррелируются с закономерностями, полученными при исследовании СП характеристик композиций ПММА-СП керамика.

Антиоксидант НГ-2246 для композиций на основе сополимеров стирола с метилметакрилатом (табл.2) столь же эффективен, как и для композиций с полиметилметакрилатным связующим.

Подытоживая представленный материал, можно сделать некоторые выводы.

Формование изделий из СП полимер-керамических композиций при температурах, соответствующих термостабильному состоянию полимерной матрицы, как правило, приводит к получению материалов с критическими параметрами перехода в СП состояние, характерными для исходной керамики. Некоторое повышение  $T_n$  (на 1-2К) композиций в случае использования в качестве связующих акриловых и виниловых гомо- и сополимеров обусловлено взаимодействием фрагментов макромолекул с поверхностью зерен керамики вплоть до их интерколорирования в межслоевое пространство керамики.

Уширение  $\Delta T$  СП композиций при формовании их при повышенных температурах (160°C и выше) обусловлено термоокислительной деструкцией полимерных связующих. Так как температура начала разложения матрицы зависит от ее химического строения, то для различных СП композиций температуры прессования, при которых происходит уширение  $\Delta T$ , должны быть различными.

СП керамика способствует термоокислительной деструкции полимерной матрицы, возможно, за счет участия в этих процессах кислорода керамики. Однако более вероятным представляется то, что в необратимую реакцию термоокислительной деструкции полимерного связующего вступает свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен оксидной керамики. Косвенным подтверждением данного предположения может служить то, что разность параметров элементарной ячейки керамики в композициях либо не изменяется, либо изменяется незначительно от изменения температуры прессования смесей (в пределах от 130 до 200°C).

Эффект добавок антиоксидантов, по-видимому, связан с существенным снижением скорости окислительных процессов, протекающих в полимерном связующем и, соответственно, с замедлением расхода кислорода, дислоцированного на поверхности зерен керамики.

Таким образом, СП характеристики полимер-керамических композиций определяются двумя конкурирующими факторами: взаимодействием

фрагментов макромолекул связующего с поверхностью керамики и интерколированием их в межслоевое пространство керамики; стабильностью полимерного связующего к термоокислительной деструкции.

**ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՌԵՃԻՄՆԵՐԻ ԵՎ ՀԱԿԱՕՔՍԻՂԻՉ ՀԱՎԵԼԱՆՑՈՒԹԵՐԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐ-ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ  
ԹԵՐՄՈՔՍԻՂԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԵՎ ԳԵՐՀԱՂՈՂԻՉ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ,  
Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաները ստացվել են  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$ -ի և մի շարք պոլիօլեֆինային, ալրիլ և վինիլ հոմո- և համապոլիմերների հիմքի վրա: Ցույց է տրվել, որ ստացված նյութերը  $130^\circ\text{C}$ -ում ձևավորելուց և մամլելուց հետո պահպանում են իրենց գերհաղորդիչ հատկությունները: Ընդ որում պոլիօլեֆինային կապակցողներով կոմպոզիցիաները պահպանում են գերհաղորդիչ վիճակի անցման այն նույն կրիտիկական պարամետրերը, ինչ-որ ուներ գերհաղորդիչ խեցին, այն դեպքում, երբ արիլ և վինիլ հոմո- և համապոլիմերները բարձրացնում են գերհաղորդիչ վիճակի անցման սկզբնական կրիտիկական ջերմաստիճանը 1-2 աստիճանով: Հաստատվել է, որ կոմպոզիցիաների գերհաղորդիչ վիճակի անցման ջերմաստիճանային տիրույթի լայնացումը պայմանավորված է բարձր ջերմաստիճաններում ( $60^\circ$  և ավել) պոլիմերային կապակցողի ջերմաօքսիդիչ քայքայմամբ: Այն գործոնները, որոնք նպաստում են մատրիցայի ջերմաօքսիդիչ քայքայման աստիճանի նվազեցմանը (մամլման տևողության նվազեցում, հակաօքսիդիչ հավելանյութերի մուծում), թույլ են տալիս պահպանել կոմպոզիցիաների գերհաղորդիչ վիճակի անցման կրիտիկական այն պարամետրերը, որ հատուկ են խեցում:

**THE INFLUENCE OF THERMAL REGIMES AND ADDITIVES OF  
ANTIOXIDANTS ON THE PROCESSES OF THERMOOXIDATION  
DESTRUCTION AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF THE  
POLYMER-CERAMIC COMPOSITIONS**

**S. M. HAYRAPETYAN, E. R. ARAKELOVA, A. O. TONoyAN,  
A. A. SAHAKYAN and S. P. DAVTYAN**

Superconducting polymer-ceramic compositions obtained were based on the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$  and on a range of polyolefin, acryl and vinyl homo- and co-polymers. It was shown that the obtained materials uphold the superconducting properties after the pressing when the composition was formed at  $130^\circ\text{C}$ . In this case the polyolefin binders hold the same critical parameters of the superconducting transition, as the initial ceramic has, while aryl and vinyl homo- and co-polymers increase the critical temperature of the initiation of the transition into the superconducting state

approximately by 1-2 degrees. It was established that widening of the temperature gap of the transition into the superconducting state of the thermooxidation destruction of the polymeric binder. The factors which support the decreasing of the degree of thermooxidation destruction of the matrix (decreasing the duration of pressing, additives of antioxidants) enable to sustain the critical parameters of transition into the superconducting state for the compositions that are characteristic for initial ceramic.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Итоги науки и техники. Сверхпроводимость, 1988, т. 1, под ред. П.В. Нестерова, ВИНТИ.
- [2] Новости ВТСП, ГТНТБ СССР, 1991, т. 4, вып. 10.
- [3] *Goto T., Kada M.* // J. Appl. Phys., 1987, v.26, №9.
- [4] *Frase K.G., Hiniger E.G., Clarke D.R.* // Adv. Ceram. Mater., 1987, v.2, №36, p.698.
- [5] *Аракелова Э.Р., Багдасарян А.Э., Мирзоян Г.Н., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №1-2, с. 24.
- [6] *Тоноян А.О., Davtyan S.P., Martirosyan S.A., Mamalis A.G.* // J. of Materials Processing Technology, 2001, v. 108, p. 201.
- [7] *Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Давтян С.П.* // Высокомолекулярные соединения, А43, №5, с. 686.
- [8] *Давтян С.П., Айрапетян С.М., Тоноян А.О.* Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ, Ереван, 2000, с. 253.
- [9] *Торосян А.А., Нерсисян Н.Д., Пересада А.Г., Давтян С.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* А.с. 4749647 (1989).
- [10] *Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Айрапетян С.М., Мамалис А.Г., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1, 2, с.
- [11] *Clarne R., Uher C.* // Adv Phys., 1984, v.33, p.469.
- [12] *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М., Мир, 1967, с. 1.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541(64+127):547.952

**БЛОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕЖДУ  
ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ПЛАСТИНАМИ**

**А. Р. ХАЧАТРЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 10 XII 1999

На примере блочной полимеризации ММА между параллельными пластинами экспериментально исследованы основные закономерности получения крупногабаритных полимерных изделий. Проведен анализ пространственно-временных распределений в двух тепловых режимах: при низких начальных температурах исходной смеси, приводящих к квазиadiaбатическому развитию реакции, и при высоких температурах – в условиях, близких к фронтальной полимеризации. Показано, что при протекании процесса без управления реакция развивается в неоднородных температурно-конверсионных полях, приводящих к нарушению монолитности и ухудшению физико-механических свойств получаемых изделий. Проведена экспериментальная проверка теоретически полученных оптимальных тепловых режимов и показано, что они обеспечивают монолитность получаемых крупногабаритных полимерных изделий.

Рис. 6, библиографические ссылки 6.

Одной из важных задач в химии полимеров является получение крупногабаритных полимерных изделий, которые имеют широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства, в том числе в приборостроении, военной и радиопромышленности и т. д.

Однако, как известно, получение толстостенных монолитных изделий с необходимыми физико-механическими свойствами путем радикальной полимеризации виниловых мономеров представляет чрезвычайно трудную экспериментальную задачу. Здесь основными усложняющими факторами являются сильное (в десятки раз) увеличение скорости тепловыделения на стадии гель-эффекта и низкие значения коэффициентов теплопроводности мономер-полимерной смеси. Подобное соотношение теплофизических характеристик полимеризационной среды в сочетании с реально наблюдаемыми на практике

скоростями реакции может приводить к неоднородному пространственно-временному распределению температуры и глубины превращения, что, в свою очередь, может явиться причиной возникновения принципиальных трудностей при управлении реакцией с обеспечением требуемых свойств образующихся полимерных материалов [1]. Хороший теплоотвод (отсутствие перегревов в ходе полимеризации) представляет чрезвычайно трудную технологическую задачу и, как правило, связан с появлением целого ряда вспомогательных операций. В связи с этим необходимо сначала осуществить тепловую постановку задачи, определить оптимальные тепловые режимы проведения процесса полимеризации, а затем проверить их экспериментально. В работах [3-5] осуществлено управление такого рода процессами для систем с высокой степенью наполнения. В этом случае управление процессом получения крупногабаритных полимерных изделий особых трудностей не вызывает, поскольку большая часть тепла, выделяющаяся в процессе полимеризации, уходит на разогрев инертного наполнителя. При отсутствии наполнителя задача усложняется. Теоретические аспекты такого рода задач рассмотрены в работах [2-6].

Цель данной работы - на основании полученных теоретических результатов экспериментально исследовать возможности получения крупногабаритных полимерных материалов на примере блочной полимеризации метилметакрилата.

### **Экспериментальная часть**

С целью изучения блочной полимеризации метилметакрилата (ММА) между параллельными пластинами была сконструирована специальная установка для получения толстостенных листов оргстекла толщиной 40 мм и более (рис.1).

Она состояла из двух силикатных стеклянных пластин (1) толщиной 1 см и размерами 40x40 см, резиновой прокладки (2) толщиной 5,2 см (может быть использован также вакуумный шланг) и блока (7 штук) медь-константановых термопар (3). Между краями стеклянных пластинок помещалась резиновая прокладка, прочно укрепленная специальными зажимами. С целью предотвращения адгезии полиметилметакрилата внутренняя поверхность стеклянных пластинок предварительно обрабатывалась 10% суспензией политетрафторэтилена и в течение 2-3 ч выдерживалась при 270°C. На одном из торцов полученной конструкции оставляли специальное окно для ввода в полученную емкость ММА с необходимым количеством инициатора - дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК). После ввода исходных реагентов окно герметически закрывалось и конструкция располагалась горизонтально.

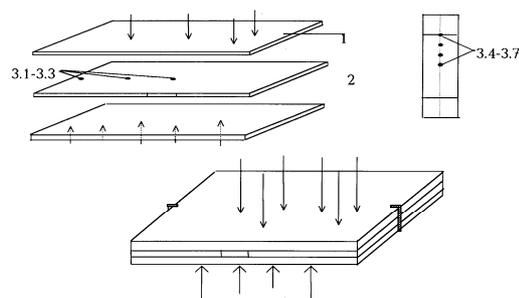


Рис. 1. Конструкция экспериментальной установки: 1 – стеклянные пластины; 2 – резиновая прокладка, 3,1-3,3 – горизонтально расположенные термопары; 3,4-3,7 – вертикально расположенные термопары.

По плоскости симметрии стеклянных пластин горизонтально помещались 3 термопары, а по толщине реакционного объема вертикально – 4 термопары. Спай первой термопары закреплялся на внешней поверхности одной из стеклянных пластин, а спай последней находился в центре реакционного объема. Наличие горизонтально и вертикально расположенных термопар позволяло измерять изменение температуры по ходу полимеризации по всему реакционному объему.

Для прогрева или охлаждения стеклянных поверхностей использовали воздух с регулируемой температурой потока. На рис. 1 стрелками показаны направления потока воздуха.

Показания термопар записывались на многоканальных КСП. При проведении полимеризации в управляемом режиме сигналы центральной и поверхностной термопар передавались на компьютер “IBM PC Pentium-166”. Специальное устройство, также подключенное к компьютеру проводило сравнение температур на поверхности и в центре, и при перепаде температуры более, чем на 3 градуса, поверхность либо охлаждалась, либо нагревалась. Подобное управление процессом осуществлялось автоматически.

Проводилось 3 типа экспериментов: в первой серии экспериментов процессы полимеризации и охлаждения не управлялись; во второй – управлялся только процесс полимеризации; в третьей – управлялись процессы как полимеризации, так и охлаждения.

После завершения процесса полимеризации по прямым показаниям термопар строили пространственно-временные распределения температуры с учетом симметрии по толщине образца.

## Обсуждение результатов

### Особенности полимеризации метилметакрилата между параллельными пластинами при неуправляемом режиме

Поскольку горизонтальные размеры установки существенно превышают ее вертикальные размеры, то конвективные теплопотери с торцевых поверхностей в течение всего процесса полимеризации практически отсутствуют. Действительно, температура, полученная по показаниям трех термопар, распо-

ложенных горизонтально по плоскости симметрии стеклянных пластин, в течение всего процесса полимеризации меняется одинаково.

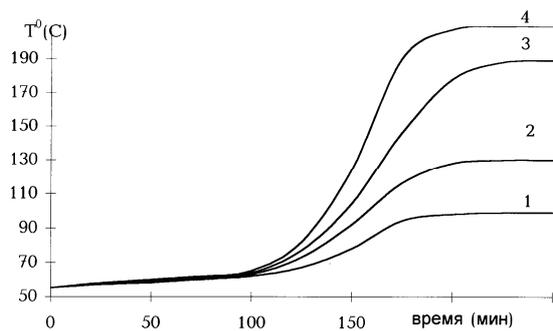


Рис. 2. Показания вертикально расположенных термопар:  $[ДЦПК]=0,001$  моль/л.,  $T_0=55^\circ\text{C}$ , Расстояния от центра, см. 2(4), 1.4(3), 0.7(2), 0(1).

Иная картина наблюдается при изучении показаний вертикально расположенных термопар (рис. 2). Как видно из рисунка, центральная термопара практически показывает развитие процесса полимеризации в адиабатическом режиме (кр. 4). По мере удаления от центра из-за теплопотерь в окружающую среду интенсивность разогрева и максимальная

температура уменьшаются. С использованием данных рис.2 были построены пространственно-временные распределения температуры по толщине реакционного объема, приведенные на рис. 3. Из данных рисунка видно, что полимеризация в центре и на периферии реакционного объема протекает с разными перепадами температуры  $\Delta T$ . Очевидно, что величина  $\Delta T$  зависит от начальных условий проведения процесса полимеризации, т. е. от начальной температуры, концентрации инициатора, а также толщины реакционного объема.

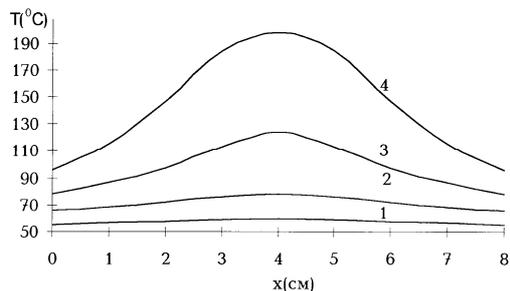
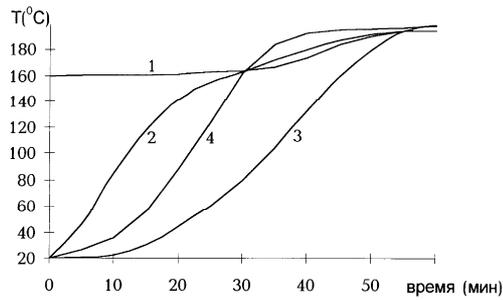


Рис. 3. Пространственно-временные распределения температуры по толщине слоя:  $[ДЦПК]=0,001$  моль/л.,  $T_0=55^\circ\text{C}$ , Время, мин. 45(1), 120(2), 150(3), 190(4).

Полимеризацию метилметакрилата проводили при варьировании начальной концентрации инициатора и начальной температуры. Как и следовало ожидать, увеличение начальной температуры приводит к увеличению температурных перепадов. Однако при очень высоких начальных температурах происходит быстрое "выгорание" инициатора, что увеличивает скорость бимолекулярной гибели цепей, а

вследствие этого глубина превращения, а также температура адиабатического разогрева уменьшаются. Увеличение концентрации инициатора слабо действует на предельную конверсию, поэтому значения перепадов температуры в этом случае существенно меньше.



Р, с. 4. Показания вертикально расположенных термометров:  $[ДО ПК]=0,001 \text{ моль/л}$ ,  $T_0=20^\circ\text{C}$ ,  $T_{с2}=160^\circ\text{C}$ ,  $P=с20ян$ ,  $я о2я цен2р=я мм.я 2(4),я 1,4(3),я0,7(2),я0(1)я$

я с дальнейшим распространением в объем образца. Действительно, как видно из рис. 4, полимеризация начинается в поверхностных слоях (кр. 1), выделившееся в ходе полимеризации тепло по механизму теплопроводности переходит в соседние слои, в результате чего процесс полимеризации с некоторым запаздыванием распространяется до центральных слоев. По аналогии с рис. 3 и 4 были построены кривые распределения температуры по

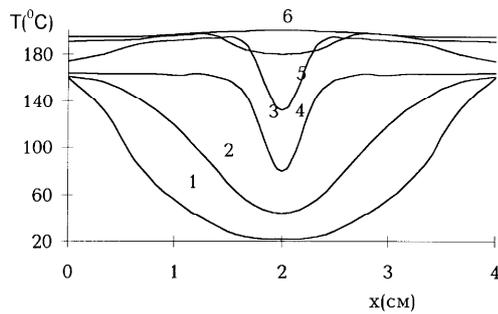


Рис. 5. Пространственно-временные распределения температуры по толщине слоя:  $[ДЦПК]=0,001 \text{ моль/л}$ ,  $T_0=20^\circ\text{C}$ ,  $T_{с2}=160^\circ\text{C}$ ,  $я$  Время, мин: 10(1), 20(2), 30(3), 40(4), 50(5), 60(6)я

неоднородности в виде мелких пузырьков, а иногда образцы были мутными и в них визуально наблюдались макродефекты в виде различных трещин. Поэтому в дальнейшем подогревалась только верхняя поверхность реакционного объема. При этом визуально наблюдаемых неоднородностей было существенно меньше.

При увеличении температуры потока воздуха, подаваемого на поверхность реакционного объема, характер полимеризации меняется.

В отдельных экспериментах температура горячего потока воздуха поддерживалась равной  $160^\circ$ , при исходной температуре реакционного объема -  $20^\circ\text{C}$ . Очевидно, что в данном случае происходит прогрев поверхностных слоев мономера, в результате реакция, в первую очередь, начинается в этих слоях с дальнейшим распространением в объем образца. Действительно, как видно из рис. 4, полимеризация начинается в поверхностных слоях (кр. 1), выделившееся в ходе полимеризации тепло по механизму теплопроводности переходит в соседние слои, в результате чего процесс полимеризации с некоторым запаздыванием распространяется до центральных слоев. По аналогии с рис. 3 и 4 были построены кривые распределения температуры по толщине образца, которые приведены на рис. 5.

Из данных рис. 5 видно, что в центральных слоях максимальный разогрев выше, чем в поверхностных. По всей вероятности, подобные явления связаны с суммированием двух противоположно распространяющихся полимеризационных фронтов.

В образцах полимерных пластин в условиях достаточно высоких перепадов температур визуально наблюдались

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что процесс полимеризации MMA в больших объемах протекает в существенно неоднородных температурных полях, практически в режиме теплового взрыва. Наблюдаемые температурные неоднородности являются следствием высоких скоростей экзотермических реакций полимеризации и низких значений коэффициентов теплопроводности реакционной среды.

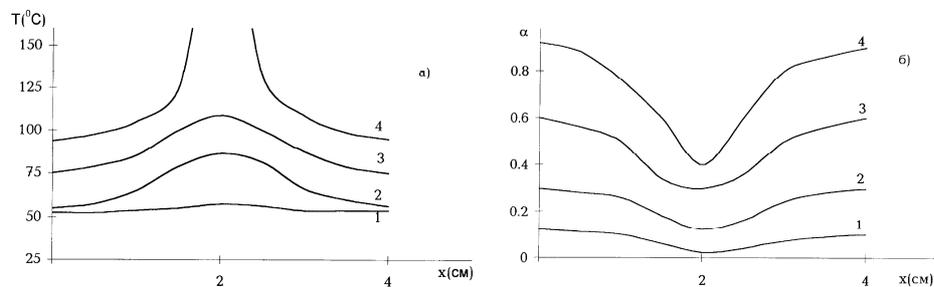


Рис. 6 Пространственно-временные распределения температуры (а) и глубины превращения (б) полимеризации MMA в плоском сосуде под действием  $[ДЦПК]=0,001$  моль/л,  $T_0=55^\circ\text{C}$ . Время, мин: 42(1), 120(2), 146(3), 180(4).

Теоретические подходы к определению оптимальных условий проведения процесса полимеризации MMA между параллельными пластинами рассмотрены в работах [3-6]. На их основании были определены пространственно-временные распределения температуры и глубины превращения (рис. 6). Как видно из рисунка, полимеризация развивается в существенно неоднородных температурно-конверсионных полях. При этом значения величин ( $T$  резко возрастают с наступлением гель-эффекта. Как и следовало ожидать, при самопроизвольном протекании процесса в центральной части реакционного объема происходит адиабатический разогрев смеси, приводящий к типичному явлению теплового взрыва.

Численный анализ показал, что существует пороговое значение температуры реакционной смеси, выше которого процесс неуправляем и, как правило, заканчивается тепловым взрывом. Оказалось, что пороговая температура чувствительна к типу инициатора. Так, например, для ДЦПК и АИБН она составляет  $37^\circ$ , а для ПБ –  $54^\circ\text{C}$ . Пороговая температура была определена также с использованием диаграмм Семенова, значение которой находится в согласии с приведенными.

Таким образом, анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что полимеризация MMA в больших объемах протекает в существенно неоднородных температурных и конверсионных полях и нуждается в управлении.

## Полимеризация ММА между параллельными пластинами в оптимальных тепловых режимах

Процесс полимеризации метилметакрилата в плоском сосуде под действием ДЦПК управлялся согласно теоретическим результатам, полученным в работах [3-6].

Важное значение для процессов оптимального управления имеет максимально допустимая температура реагирующей смеси, поскольку она должна обеспечить полную конверсию (при глубоких степенях превращения реакция роста цепей переходит в диффузионную область) и быть невысокой, чтобы не шли термоокислительные реакции или другие нежелательные процессы, ухудшающие качество получаемых изделий. Для полимеризации метилметакрилата в качестве максимально допустимой температуры выбрана  $T_{\max}=90^{\circ}\text{C}$ .

По показаниям вертикально расположенных термопар были построены пространственно-временные распределения температуры. Анализ полученных данных показывает, что в течение всего процесса полимеризация протекает в однородных температурно-конверсионных полях.

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими результатами свидетельствует об их качественном согласии. Некоторое количественное отличие связано с тем, что в условиях сильного перепада температуры (а следовательно, и конверсии) в образце достаточно интенсивно происходит тепло- и массоперенос, что не учтено в теоретических расчетах. Более сильное отличие экспериментальных данных с расчетными наблюдается при относительно низких глубинах превращения, что объясняется интенсивностью массопереноса из-за малой вязкости реакционной среды.

Необходимо отметить, что если образцы, полученные без процесса управления, были мутными и содержали много сферических пустот (мутность образцов связана с микродефектами в образцах, а наличие мелкосферических пустот (с кипением мономера), то образцы, полученные при управляемом процессе, были оптически прозрачными.

Таким образом, проведение процесса полимеризации в рассчитанных оптимальных тепловых режимах позволяет получить крупногабаритные полимерные образцы с требуемыми физико-механическими свойствами.

**ԶՈՒԳԱԶԵՌ ԹԻԹԵՂՆԵՐԻ ՄԻՉԵՎ ՄԵԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Հ. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Զուգահեռ թիթեղների միջև մեթիլմեթակրիլատի (ՄՄԱ) ծավալային պոլիմերացման օրինակի հիման վրա փորձնականորեն հետազոտված են մեծածավալ պոլիմերային իրերի ստացման հիմնական

օրինաչափությունները: Կատարված է ջերմաստիճանի և փոխարկման խորության տարածական-ժամանակային բաշխումների վերլուծումը: Ցույց է տրված, որ հարուցչի առկայությամբ պրոցեսի ինքնակամ ընթացքի ժամանակ դիտվում են անհամասեռ ջերմաստիճանային և կոնվեկցիոն դաշտեր, որոնք բերում են ստացվող իրերի ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների վատացմանը:

Հաշվարկված են ՄՄԱ-ի պոլիմերացման պրոցեսի օպտիմալ ջերմային ռեժիմները ինչպես մոտավոր-անալիտիկ, այնպես էլ թվային մեթոդներով: Կատարված է օպտիմալ ջերմային ռեժիմների հաշվարկների փորձնական ստուգում և ցույց է տրված, որ հաշվարկված ռեժիմները ապահովում են իրերի մոնոլիտությունը, այն դեպքում երբ անկառավելի ռեժիմում իրերն ունենում են տարբեր միկրոդեֆեկտների ձևով վնասվածներ:

## EXPERIMENTALLY INVESTIGATION OF BULK POLYMERIZATION OF METHILMETHACRYLATE AS BETWEEN THE PARALLEL SHEETS

H. R. KHACATRYAN, A. O. TONOYAN and S. P. DAVTYAN

Bulk polymerization of methylmetacrylate as between the parallel sheets serves as an example of disclosure the main peculiarities of the formation of large-size polymeric items experimentally.

In two thermal regimes the analysis of space-time distributions of temperature is performed: low temperatures of the initial mixture leading to quaziadiabatic reaction propagation and high temperatures, near to frontal polymerization conditions. Process propagates in inhomogeneous temperature-conversion fields, when reaction holds at controlled conditions, as it was showed. These processes lead to destruction of monolithic structure and deteriorate of physical mechanical properties of the samples obtained.

Theoretical calculations, performed earlier, are checked experimentally, showing that these calculations on optimum thermal regimes safeguards the formation of monolithic large-size polymeric items.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 150.
- [2] *Самарский А.А.* Теория разностных схем. М., Наука, Главная ред. физ-мат. литературы, 1980 с. 250.
- [3] *Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1, с. 3.
- [4] *Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1, с. 15.
- [5] *Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1, с. 23.
- [6] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.И., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 39.

**ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ УЗЛА АДСОРБЦИИ  
ПЕРОКСИДА-ИНИЦИАТОРА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ  
ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ**

В работах [1-9] установлено, что кислородные смеси не только алифатических альдегидов, но пропана и СО в присутствии незначительных количеств инициатора – пероксидных соединений  $\{CH_3CO_2H, C_2H_5CO_2H, (CH_3)_3COOH, [(CH_3)_3CO]_2, H_2O_2\}$ , адсорбированных на поверхности реактора, воспламеняются при низких температурах, и эта температура ( $T_v$ ) сильно зависит как от природы инициатора, так и от гетерогенных факторов – природы обработки и величины поверхности реакционного сосуда. Однозначно (методом ЭПР [10]) установлено, что причиной возникновения явления низкотемпературного воспламенения горючих смесей является реакция гетерогенного радикального распада указанных пероксидных соединений.

В настоящем сообщении приводятся результаты по изучению влияния пористости поверхности узла адсорбции пероксидного соединения ( $CH_3CO_2H$ ), на низкотемпературное воспламенение смесей ацетальдегида с кислородом (соотношение 1: 0,75;  $P_{общ.} = 100 \text{ Торр}$  при комнатной температуре) на примере вводимых в реакционный сосуд таблеток из аэросила, модифицированного борной кислотой ( $A_{175+2\%H_3BO_3}$ ), и поверхности  $H_3BO_3$ , нанесенной в виде “покрытия  $H_3BO_3$ ” на стенку дна вертикально установленного реакционного сосуда.

Методика проведения экспериментов по низкотемпературному воспламенению горючих смесей и получения таблеток  $A_{175+2\%H_3BO_3}$  и “покрытия  $H_3BO_3$ ” подробно описана в [7-9].

В работе исследована величина поверхности таблетки  $A_{175+2\%H_3BO_3}$  ( $S = 0,84 \text{ м}^2$ ), масса навески которой равна  $0,0081 \text{ г}$ , и “покрытия  $H_3BO_3$ ”, полученной перекристаллизацией на дне реактора водно-спиртового раствора, содержащей примерно такое же количество ( $0,0087 \text{ г}$ ) чистой  $H_3BO_3$ .

На рисунке представлены экспериментально установленные значения температуры воспламенения ( $T_v$ ) от абсолютных количеств ( $N$ )  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , адсорбированных на изученных поверхностях. Видно, что введение модифицированной поверхности  $\text{Al}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$  в реакционный сосуд несколько (на 20 К) повысило характеристическую температуру воспламенения смеси ацетальдегида с кислородом, не содержащей  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , а “покрытие  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ” практически не повлияло на значение ( $T_v$ ), равное  $(530\pm 5)$  К. Закономерности изменения ( $T_v$ ) от ( $N$ ) для “покрытия  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ” описываются кривой с явно выраженным минимумом, тогда как ветвь роста  $T_v$  после ( $T_v$ )<sub>мин.</sub> для случая поверхности  $\text{Al}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$  не наблюдается.

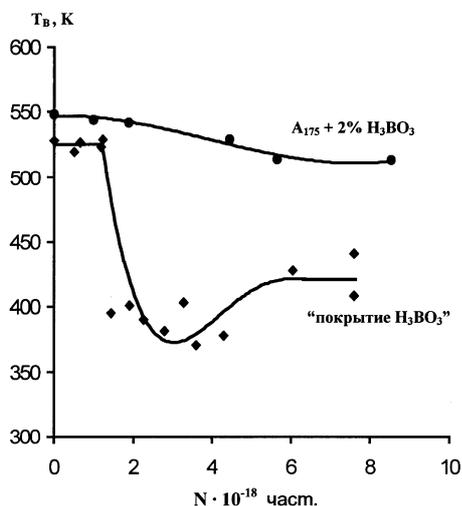


Рис. Закономерности изменения  $T_v$  от  $N$  на изученных поверхностях

Видно также, что небольшие количества ( $N$ ) порядка  $2 \cdot 10^{18}$  част. на “покрытии  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ” оказывают существенное влияние в смысле понижения ( $T_v$ ) по сравнению с  $\text{Al}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$ . Величина максимального понижения  $T_v$  ( $\Delta T_v$ )<sub>макс.</sub> для “покрытия  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ” равна 150 К и достигается она при адсорбции  $3.5 \cdot 10^{18}$  частиц  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , а для  $\text{Al}_{175} + 2\%\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $\Delta T_v$ )<sub>макс.</sub>  $\approx 40$  К при  $N = 5 \cdot 10^{18}$  част.

Резкое отличие в величинах ( $\Delta T_v$ )<sub>макс.</sub> и в значениях ( $N$ )<sub>оптим.</sub>, при которых наблюдается ( $T_v$ )<sub>мин.</sub>, позволяет утверждать, что эффективность процесса инициирования воспламенения на

“покрытии  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ” больше по сравнению с модифицированной поверхностью аэросила. Этот экспериментально установленный факт скорее всего можно связать с пористостью подложки. В случае “покрытия  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ” подложкой служит поверхность кварцевого стекла – реактора, не обладающая пористостью. Подложкой же модифицированной поверхности  $\text{Al}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$  служит гранула аэросила, поверхность которой была пропитана 2% раствором  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а пористость таблетки  $\text{Al}_{175} + 2\%\text{H}_3\text{BO}_3$  определяется размерами и числом пор самой таблетки.

Представленные в настоящем сообщении результаты приводят к выводу о том, что пористость поверхности отрицательно сказывается на ее каталитической активности в смысле инициирования процесса воспламенения и способствует протеканию вторичных процессов – гибели и рекомбинации радикалов.

**ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ՝ ՀԱՐՈՒՑԻՉԻ ԱՂՍՈՐԲՄԱՆ ՀԱՆԳՈՒՅՑԻ ՄԱԿԵՐԵՄԻ  
ՕՄԿՈՏԿԵԼՈՒԹՅԱՆ ԱՉՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻՂ - ԹԹՎԱԾԻՆ  
ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՑՄԾՐ ՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ՎՐԱ**

**Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պերօքսիդային միացության ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) ադսորբման հանգույցի ծակոտկենության ազդեցությունը ացետալդեհիդ-թթվածին խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային բոցավառման օրինաչափությունների վրա: Ուսումնասիրությունները կատարվել են մոդիֆիկացված բորաթթվով աէրոսիլի ( $\text{A}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$ ) հաբերի օրինակի վրա, նախապես տեղադրված ուղղահայաց ռեակցիոն անոթի հատակին և  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -ով մշակված անոթի հատակի մակերեսի դեպքում:

Մակերեսի ծակոտկենությունը բացասական ազդեցություն ունի նրա բոցավառման պրոցեսի հարուցման կատալիտիկ ակտիվության վրա և նպաստում է երկրորդային (անցանկալի) պրոցեսների ընդանալուն:

**THE INFLUENCE OF SURFACE POROSITY FOR THE PEROXIDE-  
INITIATOR ADSORPTION UNIT ON A LOW-TEMPERATURE IGNITION FOR  
ACETALDEHYDE-OXYGEN MIXTURES**

**A. M. ARUSTAMYAN**

The influence of porosity for peroxide compound ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) adsorption unit surface on a low-temperature ignition of acetaldehyde-oxygen mixtures has been studied considering the examples of Aerosil  $\text{A}_{175}$  pellet surfaces, modified by boric acid ( $\text{A}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$ ) and the surface of reactor bottom end, treated by  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

The porosity of surface inversely affects the catalytic activity of the ignition process initiation, contributing to secondary processes.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Արուստամյան Ա.Մ., Նալբանդյան Ա.Բ.* // ДАН СССР, 1981, т. 256, №5, с. 1145.
- [2] *Dorunts A.G., Arustamyan A.M., Nalbandyan A.B.* // Comb. and Flame, 1987, v. 69, №3, p. 251.
- [3] *Дорунц А.Г., Баберцян Л.П., Арустамьян А.М., Оганесян Э.М.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1987, т. 292, №3, с. 659.
- [4] *Nalbandyan A.B., Vardanyan I.A., Arustamyan A.M., Oganessyan E.A., Dorunts A.G.* // Dynamic of Reactive Systems. Pt. 1: Flames. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988, v. 113, p. 58.
- [5] *Արուստամյան Ա.Մ., Վարդանյան Ի.Ա.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 88.
- [6] *Arustamyan A.M., Vardanyan I.A.* // The First European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, 1997. Proceedings v. 4, p. 2979.
- [7] *Արուստամյան Ա.Մ., Վարդանյան Ի.Ա.* // Хим. физика, 1997, т. 16, №11, с. 86.
- [8] *Արուստամյան Ա.Մ., Վարդանյան Ի.Ա.* // Хим. физика, 1999, т. 18, №4, с. 34.
- [9] *Արուստամյան Ա.Մ.* // Хим. физика, 2000, т. 19, №4, с. 20.
- [10] *Նալբանդյան Ա.Բ., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975.

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

**A. M. ARUSTAMYAN**

Поступило 10 IX 2001

## НЕКРОЛОГИ НЕКРОЛОГИ

### РАЗМИК АКОПОВИЧ КУРОЯН



Химическая общественность Армении, коллектив Института тонкой органической химии понесли тяжелую и невосполнимую утрату. На 64 году жизни после тяжелой болезни ушел из жизни заведующий лабораторией “Синтеза биологически активных спирогетероциклических соединений” ИТОХ, доктор химических наук, профессор Размик Акопович Куроян.

В 1965-1968 гг. Р.А.Куроян, будучи аспирантом Института органической химии НАН РА, показал, что реакционная способность атома галогена во втором положении 2,3-дихлортетрагидрофурана аналогична атому галогена в  $\alpha$ -галогенэфирах, что дает возможность осуществления реакций присоединения к олефинам и диолефинам.

Начиная с 1968 г. до конца своей жизни Р.А.Куроян работал в Институте тонкой органической химии НАН РА. Он создал и успешно развил новое научное направление – химию азотсодержащих спирогетероциклических соединений (химия азаспиранов). Под его руководством разработано более сорока общих методов синтеза азаспиранов, в которых скомбинированы такие карбо- и гетероциклические кольца, как циклопентан, циклогексан, тетрагидропиран, тетрагидротиопиран, пиперидин, пергидродиазепин и их частично дегидрированные аналоги, а также хиноксалин, хиназолин, дигидро-нафталин, тетрагидробензотиофен, бутиролактон, тиазолидинопиперидин, тиазолидинопиперазин. Часть этих исследований составила содержание докторской диссертации, которую он с успехом защитил в 1984 г. Р.А.Куроян в последние годы своей научной деятельности, достигнув значительных успехов в химии азаспиранов, совместно с фармакологами предложил синтез двух потенциально новых препаратов, один из которых является антидепрессивно-транквилизирующим средством и проходит стадию доклинических испытаний под условным названием “Спиратин”.

Особенную ценность представляют результаты исследований Р.А.Курояна, относящиеся к декарбоксиляции 2,3-эпоксипропановых кислот. На основе исследований в этой области сделаны общие заключения, в соответствии с которыми в 2,3-эпоксипропановых кислотах и их производных при раскрытии оксиранового кольца реагентами кислой природы сохраняются закономерности декарбоксилирования глицидных кислот.

Результаты исследований профессора Р.А.Курояна изложены в 160 публикациях, из которых 29 авторских свидетельств и 2 патента. Под его руководством были защищены 9 кандидатских диссертаций.

Р.А.Куроян был членом редакционной коллегии “Армянского химического журнала”, а также членом специализированного совета по присвоению докторских и кандидатских научных степеней, действующего в Институте органической химии НАН РА.

Химическая общественность Армении испытывает большое уважение к светлой памяти Размика Акоповича Курояна – человека доброго, отзывчивого, скромного, эрудированного.

## РОЛАНД АРУТЮНОВИЧ ХАЧАТРЯН



В 2002 г. на 62-ом году жизни скончался видный ученый в области химии фосфорорганических соединений, доктор химических наук Хачатрян Роланд Арутюнович.

Научные исследования Хачатряна Р.А., посвященные реакциям алкилирования Р-Н кислот в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде как ненасыщенными галогенидами, так и ацетиленовыми, винулацетиленовыми и 1,3-диеновыми углеводородами внесли существенный вклад в развитие органической химии и химии ненасыщенных фосфорорганических соединений (ФОС). На основе этих исследований были разработаны эффективные и технологически приемлемые методы синтеза таких важных классов ФОС, какими являются фосфины, фосфонаты и фосфиноксиды. Им предложен также новый способ получения третичных фосфиноксидов алкилированием вторичных фосфиноксидов четвертичными аммониевыми солями.

Р.А.Хачатряном найдена новая реакция включения кислорода по Р-Н связи, имеющая место при пропаргилировании вторичных фосфиноксидов, а также обнаружено конкурентное О-алкилирование при пропаргилировании диэтилфосфита. В ходе этих исследований усовершенствован имеющийся в литературе метод синтеза Е-1,2-бис/дифенилфосфино/этана, являющегося ключевым реагентом в синтезе норфоса – известного лиганда в катализаторах асимметрического гидрирования.

Под руководством Р.А.Хачатряна предложен технологически приемлемый метод синтеза 1,2-бис/дифенилфосфиноксидо/этана. Установлено, что последний является высокоселективным экстрагентом серебра.

Определенный теоретический интерес представляют научные исследования Р.А.Хачатряна, проведенные в области синтеза и превращений ненасыщенных четвертичных фосфониевых солей. Выявлена чрезвычайная склонность последних к прототропным изомеризациям как в сторону фосфониевого центра, так и обратно. Им показано, что среди синтезированных фосфониевых солей трифенил-3-фенилпропадиенилфосфоний бромид обладает чрезвычайным электрофильным характером, что делает возможным присоединение к нему самых слабых нуклеофилов.

Методики синтеза полученных соединений внедрены в НИИ прикладной химии РА “АРИАК”, а трифенилфосфат внедрен в производство на Ереванском заводе химических реактивов.

Хачатрян Р.А. автор более ста работ. Под его руководством защищены пять кандидатских диссертаций.

Роланд Арутюнович был эрудированным, добрым и скромным человеком. Светлая память о нем навсегда останется в сердцах его друзей и коллег.

## 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

Ադոլֆ Հայրապետի Մանթաշյան .....	4
Հովհաննես Հակոբի Չալտիկյան .....	7

### Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Սեդրակյան Գ.Զ. Ազոտ պարունակող ածխի կոբալտի մետաղակոմպլեքսային միացության կատալիտիկ ակտիվության ուսումնասիրումը կախված սինթեզի վերջնական ջերմաստիճանից .....	9
Եղոյան Ռ.Վ. Պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային և թերմոդինամիկական բնութագրիչները մի քանի օրգանական լուծիչներում .....	16
Գևորգյան Մ.Գ. Կատիոնային ՄԱՆ-երի միցելների ադեցությունը ջրաօրգանական լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով դիֆենիլամինի օքսիդացման արագության վրա .....	22
Բալայան Հ.Գ., Հայրապետյան Ս.Ս., Մելքումով Մ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Կոացերվատների առաջացումը կոլոիդային սիլիցիումի դիօքսիդ-պոլիվինիլային սպիրտ համակարգում .....	32
Վարդանյան Լ.Ռ., Վարդանյան Ռ.Լ., Հարությունյան Վ.Ս., Ղոչիկյան Տ.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. Հիդրազիդների ինհիբիթորացնող հատկությունները օրգանական նյութերի օքսիդացման ռեակցիաներում .....	38

### Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Կալազովա Ռ.Վ., Կալոն Ն.Ի., Մարտիրյան Ա.Ի., Գրիգորյան Գ.Գ., Առուստամովա Լ.Գ. Ce-Ni-Co-Mo Համակարգի համաձուլվածքների հատկությունները և ֆազային բաղադրությունը .....	45
Խանամիրովա Ա.Ա., Ապրեսյան Լ.Պ., Հադիմսյան Հ.Ռ. Մասնակիորեն սիլիկազերծված ալյումինատային լուծույթների կարբոնացման դեպքում կորունդային խեցեղենի արտադրության համար օգտագործվող գերմանր ալյումինի արտադրության համար օգտագործվող գերմանր ալյումինի հիդրօքսիդի ստացումը .....	51
Զուլումյան Ն.Հ., Հովհաննիսյան Է.Բ., Թովմասյան Ռ.Բ., Կարախանյան Ս.Ս. MgCl <sub>2</sub> -NaOH-Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O Համակարգի ուսումնասիրությունը 20°C-ում .....	62
Ներսիսյան Լ.Գ., Բաբայան Հ.Գ., Գրիգորյան Ս.Կ. Հազվահողային էլեմենտների պարզ հիդրոմոլիբդատների սինթեզը և հատկությունների ուսումնասիրությունը .....	67

### Անալիտիկ քիմիա

Կարապետյան Ա.Ա., Միրզոյան Ֆ.Վ., Մարգարյան Ժ.Վ. Թիագինային ներկանյութերի հետ նիոբիումի (V) և տանտալի (V) հետերոպոլիթթյունների առաջացրած կոմպլեքսային ասոցիատների երկֆազ հավասարակշռական հաստատունները .....	74
Միրականյան Ս.Ա., Խուրշուդյան Ք.Լ. Կուլոնաչափական տիտրման մեթոդի կիրառումը որոշ դեղապրեպարատների անալիզում .....	79
Միրականյան Ս.Ա. Մոլիբդենի և պղնձի միկրոքանակների որոշումը անուղղակի կուլոնաչափական մեթոդով .....	85

### Օրգանական քիմիա

Թոփուզյան Վ.Օ., Խաչվանքյան Գ.Յու. Սուկցինիմիդների սինթեզը 3-(էթօքսիկարբոնիլ)բենզատրիագոլ-1-օքսիդի օգնությամբ .....	90
Թոփուզյան Վ.Օ., Խաչվանքյան Գ.Յու., Մկրտչյան Մ.Վ. N-Տեղակալված ամինաթթուների էթիլ էսթերների սինթեզը 3-(էթօքսիկարբոնիլ)բենզատրիագոլ-1-օքսիդի կիրառմամբ .....	95

Սաղյան Ա.Ս., Գեոլջանյան Ա.Վ., Մինասյան Լ.Գ., Մանասյան Լ.Լ., Հովսեփյան Ռ.Վ., Բելոկոն Յու.Ն. 4-Ամինագլուտամինիթթվի (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) և (2R,4R) ստերեոիզոմերների ասիմետրիկ սինթեզի նոր մեթոդ..	103
Սաղյան Ա.Ս., Գեոլջանյան Ա.Վ., Մարտիրոսյան Ն.Ռ., Դադայան Ս.Ա., Տարարով Վ.Ի., Բելոկոն Յու.Ն., Դոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. (R)-S-3-(3-հիդրօքսի)պրոպիլ-4-ալիլ-1,2,4-տրիագոլ-5-իլ-ցիսթեինի և (R)-S-3-պրոպիլ-4-ալիլ-1,2,4-տրիագոլ-5-իլ-ցիսթեինի ասիմետրիկ սինթեզը դեհիդրոպլանինի Շիֆֆի հիմքի Ni(II) քիրալային կոմպլեքսի միջոցով .....	114
Հովակիմյան Ս.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. Ամոնիումային աղերի ստիվենսի վերախմբավորումը նատրիումի ամալգամայի ազդեցությամբ.....	123
Բաբայան Լ.Ա., Գրիգորյան Ջ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. Ամոնիումային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորումը ացետոնում կալիումի կարբոնատի ազդեցությամբ .....	129
Քոչարյան Ս.Տ., Կարապետյան Վ.Ե., Չուրկինա Ն.Պ., Օսյան Ա.Ս. 3,3-Դիմեթիլբուտանոն-2-իլ և ալկին-2-իլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսյան վերախմբավորումը .....	134
Առուստամյան Ժ.Ս., Մարգարյան Է.Ա., Մարգարյան Կ.Ժ., Սաստրյան Տ.Օ., Մարգարյան Ռ.Է. 4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-ամինոմեթիլտետրահիդրոպիրանի որոշ արիլտեղակալված ածանցյալները և նրանց հակաառիթմիկ ակտիվությունը .....	139
Գոմկցյան Տ.Ա., Ենգոյան Ա.Փ., Դովլաթյան Վ.Վ. 2-Ամինա-4-մեթիլ-6-հիդրազինաազինների (պիրիմիդին, սիմ-տրիագին) փոխարկումները..	145
Սաղյան Ա.Ս., Պետրոսյան Ա.Ա., Համբարձումյան Հ.Հ., Մալեեվ Վ.Ի., Բելոկոն Յու.Ն. Հալոգենտեղակալված (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3,4-դիքլորբենզիլ)-պիրոլիդիլ-2-կարբօքսամիդը որպես նոր քիրալային ռեագենտ (S)- $\alpha$ -ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի համար..	150

#### Պոլիմերների քիմիա

Մատնիշյան Հ.Ա., Համբարձումյան Գ.Վ., Հախնազարյան Տ.Լ. Ջուգոբոված համակարգերով պոլիմերների էլեկտրաքիմիական սինթեզը առումատիկ դիագնոստիկաչափություններից.....	162
Հայրապետյան Ս.Ս., Առաքելովա Է.Ռ., Տոնոյան Ա.Օ., Սահակյան Ա.Ա., Դավթյան Ս.Պ. Ջերմային ռեժիմների եվ հակաօքսիդիչ հավելանյութերի ազդեցությունը պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաների թերմոօքսիդային քայքայման և գերհաղորդիչ հասկությունների վրա .....	170
Խաչատրյան Հ.Ռ., Տոնոյան Ա.Օ., Դավթյան Ս.Պ. Ջուգահեռ թիթեղների միջև մեթիլմեթակրիլատի ծավալային պոլիմերացման փորձնական ուսումնասիրությունը.....	180

#### Նամակներ խմբագրությանը

Առուստամյան Ա.Ս. Պերօքսիդի հարուցիչի աղտորման հանգույցի մակերեսի ծակոտկենության ազդեցությունը ացետալդեհիդթթվածին խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային բոցավառման վրա.....	188
--	-----

#### Մահախոսական

<i>Ռազմիկ Հակոբի Կուռոյան</i> .....	191
<i>Ռոլանդ Հարությունի Խաչատրյան</i> .....	193

Կանոններ հեղինակների համար .....	194
----------------------------------	-----

## СОДЕРЖАНИЕ

### Юбилей

<i>Адо́льф Айрапетович Манта́шян</i> .....	4
<i>Оганес Акопович Чалтыкян</i> .....	7

### Общая и физическая химия

<i>Седракян Г.З.</i> Исследование каталитической активности металлокомплексного соединения азотсодержащего угля на основе кобальта в зависимости от конечной температуры синтеза .....	9
<i>Егоян Р.В.</i> Молекулярные и термодинамические характеристики поливинилацетата в некоторых органических растворителях.....	16
<i>Геворкян М.Г.</i> Влияние мицелл катионных ПАВ на скорость окисления персульфатом калия дифениламина в водно-органических растворах .....	22
<i>Балаян Г.Г., Айрапетян С.С., Мелкумов М.А., Хачатрян А.Г.</i> Образование коацерватов в системе коллоидный диоксид кремния–поливиниловый спирт.....	32
<i>Варданян Л.Р., Варданян Р.Л., Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Аветисян А.А.</i> Ингибирующая способность некоторых гидразидов в реакциях окисления органических веществ.....	38

### Неорганическая химия

<i>Калагова Р.В., Калоев Н.И., Мартирян А.И., Григорян Г.Г., Арустамова Л.Г.</i> Фазовый состав и свойства сплавов системы Ce-Ni-Co-Mo .....	45
<i>Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Адимосян А.Р.</i> Получение высокодисперсного гидроксида алюминия при карбонизации частично обескремненных алюминатных растворов .....	51
<i>Зудумян Н.О., Оганесян Э.Б., Товмасян Р.Б., Караханян С.С.</i> Исследование взаимодействия в системе MgCl <sub>2</sub> -NaOH-Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O при 20°C .....	62
<i>Нерсисян Л.Г., Бабалян Г.Г., Григорян С.К.</i> Синтез и свойства простых гидромolibдатов редкоземельных элементов .....	67

### Аналитическая химия

<i>Карапетян А.А., Мирзоян Ф.В., Саркисян Ж.В.</i> Константы двухфазного равновесия комплексных ассоциатов молибденовых гетерополиоксидов ниобия (V) и тантала (V) с тиазиновыми красителями .....	74
<i>Сиракянян М.А., Хуршудян К.Л.</i> Применение метода кулонометрического титрования в анализе некоторых лекарственных препаратов.....	79
<i>Сиракянян М.А.</i> Косвенное кулонометрическое определение микроколичеств молибдена и меди.....	85

### Органическая химия

<i>Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю.</i> Синтез сукцинимидов с помощью 3-(этоксикарбонил)бензотриазол-1-оксида.....	90
<i>Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Мкртчян М.В.</i> Синтез этиловых эфиров п-замещенных аминокислот с применением 3-(этоксикарбонил)бензотриазол-1-оксида.....	95
<i>Сагиян А.С., Геолчянян А.В., Минасян Л.Г., Манасян Л.Л., Овсепян Р.В., Белоконь Ю.Н.</i> Новый подход к асимметрическому синтезу (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) и (2R,4R) стереоизомеров 4-аминоглутаминовой кислоты .....	103

<i>Сагиян А.С., Геолчянян А.В., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочилян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i>	
Асимметрический синтез (R)-S-3-(3-гидрокси)пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеина и (R)-S-3-пропил-4-аллил-1,2,4-триазол-5-ил-цистеина через хиральный комплекс Ni(II) оснований Шиффа дегидроаланина.....	114
<i>Овакмян С.А., Бабахянян А.В., Кочарян С.Т.</i>	
Перегруппировка Стивенса аммониевых солей под действием амальгамы натрия.....	123
<i>Бабаян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.</i>	
Перегруппировка Стивенса аммониевых солей под действием карбоната калия в ацетоне .....	129
<i>Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П., Осян А.М.</i>	
Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих 3,3-диметилбутанон-2-ильную и алкин-2-ильную группы.....	134
<i>Арустамян Ж.С., Маркарян Э.А., Маркарян К.Ж., Асатрян Т.О., Маркарян Р.Э.</i>	
Некоторые арилзамещенные 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропираны и их антиаритмическая активность....	139
<i>Гомкцяян Т.А., Енгоян А.П., Довлатян В.В.</i>	
Реакция 2-амино-4-метил-6-гидразиноазинов (пиримидин, симм-триазин).....	145
<i>Сагиян А.С., Петросян А.А., Амбарцумян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н.</i>	
Галоидзамещенный (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидил-2-карбоксамид – новый хиральный реагент для асимметрического синтеза (S)- $\alpha$ -аминокислот.....	150

#### Химия полимеров

<i>Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Ахназарян Т.Л.</i>	
Электрохимический синтез полимеров с системой сопряженных связей из солей ароматических диазосоединений .....	162
<i>Айрапетян С.М., Аракелова Э.Р., Тоноян А.О., Саакян А.А., Давтян С.П.</i>	
Влияние тепловых режимов формования и добавок антиоксидантов на процессы термоокислительной деструкции и СП свойства полимер-керамических композиций.....	170
<i>Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян С.П.</i>	
Блочная полимеризация метилметакрилата между параллельными пластинами .....	180

#### Письма в редакцию

<i>Арустамян А.М.</i>	
Влияние пористости поверхности узла адсорбции пероксида-инициатора на низкотемпературное воспламенение смесей ацетальдегида с кислородом .....	188

#### Некрологи

<i>Размик Акопович Куроян</i> .....	191
<i>Роланд Арутюнович Хачатрян</i> .....	193

<b>Правила для авторов</b> .....	194
----------------------------------	-----

## CONTENTS

### Anniversaries

<i>Adolf H. Mantashyan</i> .....	3
<i>Hovhannes H. Chaltikyan</i> .....	7

### General and Physical Chemistry

<i>Sedrakyan G.Z.</i> The investigation of a catalytic activity of the cobalt metal complex compound of nitrogen containing coal in dependence on the final temperature of synthesis .....	9
<i>Yeghoyan R.V.</i> Molecular and thermodynamic characteristics of polyvinylacetate in several organic solvents.....	16
<i>Gevorkyan M.G.</i> The influence of micelles of cationic surfactants on reaction rate on diphenylamine by potassium persulphate in aqua-organic solutions.....	22
<i>Balayan H.G., Ayrapetyan S.S., Melkumov M.A., Khachatryan H.G.</i> Formation of coacervates in the colloidal silica-polyvinyl alcohol system.....	32
<i>Vardanyan L.R., Vardanyan R.L., Harutyunyan V.S., Kochikyan T.V., Avetisyan A.A.</i> The inhibiting ability of hydrazides in oxidation reactions of organic compounds .....	38

### Inorganic Chemistry

<i>Calagova R.V., Caloev N.E., Martiryan A.E., Grigoryan G.G., Aroustamova L.G.</i> The phase composition and properties of Ce-Ni-Co-Mo system alloys .....	45
<i>Khanamirova A.A., Apresyan L.P., Adimosyan A.R.</i> Obtaining high-dispersed aluminum hydroxide to production corundum ceramics at the time of carbonization partially disiliconized aluminum solutions .....	51
<i>Zulumyan N.O., Hovhannisyanyan E.B., Tovmasyan R.B., Karakhanyan S.S.</i> Investigation of the $MgCl_2-NaOH-Na_2SiO_3-H_2O$ system at 20°C .....	62
<i>Nersisyan L.G., Babayan H.G., Grigoryan S.K.</i> Synthesis and characteristics of simple hydromolibdates of rare earth elements.....	67

### Analytical Chemistry

<i>Karapetyan A.A., Mirzoyan F.V., Sarkisyan Zh.V.</i> The biphasic balanced constants of complex associates formed by the thiazine dyes and heteropolycarboxylic acids niobium (V) and tantalum (V).....	74
<i>Sirakanyan M.A., Khurshudyan Ch.L.</i> The application of coulometric titration method in the analysis of some pharmaceuticals.....	79
<i>Sirakanyan M.A.</i> The indirect coulometric definition of microquantities of molybdenum and cuprous.....	85

### Organic Chemistry

<i>Topuzyan V.O., Khachvankyan G.Yu.</i> Synthesis of the succinimides by the 3-(ethoxycarbonyl)benzotriazol-1-oxide .....	90
<i>Topuzyan V.O., Khachvankyan G.Yu., Mkrtychyan M.V.</i> Synthesis of ethyl esters of n-substituted amino acids by using 3-(ethoxycarbonyl)benzotriazol-1-oxide ...	95
<i>Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Minasyan L.G., Manasyan L.L., Hovsepyan R.V., Belokon' Yu.N.</i> A new approach to the asymmetric synthesis of (2S,4S), (2S,4R), (2R,4S) and (2R,4R) stereoisomers of 4-aminoglutaric acid.....	103
<i>Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Martirosyan N.R., Dadayan S.A., Tararov V.I., Belokon' Yu.N., Kochikyan T.V., Harutyunyan V.S., Avetisyan A.A.</i> Asymmetric synthesis of (R)-S-3-(3-hydroxy)propyl-4-allyl-1,2,4-triazol-5-yl-cysteine and (R)-	

S-3-propyl-4-allyl-1,2,4-triazol-5-yl-cysteine via chiral complex of Ni(II) with Schiff's base of dehydroalanine.....	114
<i>Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Kocharyan S.T.</i> Stevens regrouping of ammonium salts under the action of amalgam of sodium .....	123
<i>Babayan L.A., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts under the action of potassium carbonate in acetone.....	129
<i>Kocharyan S.T., Karapetyan V.E., Churkina N.P., Osyan A.M.</i> Stevens rearrangement of ammonium salts containing 3,3-dimethylbutanon-2-yl and alkyne-2-yl groups .....	134
<i>Arustamyan Zh.S., Markaryan E.A., Markaryan K.Zh., Asatryan T.O., Markaryan R.E.</i> Some arylsubstituted 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-aminomethyltetrahydropyran and their antiarrhythmic activity .....	139
<i>Gomktsyan T.A., Yengoyan A.P., Dovlatyan V.V.</i> Transformation of 2-amino-4-methyl-6-hydrazinoazines(pyrimidine, S-triazine) .....	145
<i>Saghiyan A.S., Petrosyan A.A., Hambartsumyan H.H., Maleev V.I., Belokon' Yu.N.</i> Novel modified (S)-N-(benzoylphenyl)-1-(3,4-dichlorobenzyl)-pyrrolidine-2-carboxamide derived chiral auxiliaries for asymmetric synthesis of (S)- $\alpha$ -amino acids .....	150

### Polymeric Chemistry

<i>Matnishyan H.A., Hambartsumyan G.V., Hakhnazaryan T.L.</i> Electrochemical synthesis of the polymers with a system of the conjugated bonds from the salts of the aromatic compounds .....	162
<i>Hayrapetyan S.M., Arakelova E.R., Tonoyan A.O., Sahakyan A.A., Davtyan S.P.</i> The influence of thermal regimes and additives of antioxidants on the processes of thermooxidation destruction and superconducting properties of the polymer-ceramic compositions.....	170
<i>Khachatryan H.R., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.</i> Experimentally investigation of bulk polymerization of methylmethacrylate as between the parallel sheets .....	180

### Letters to the Editor

<i>Arustamyan A.M.</i> The influence of surface porosity for the peroxide-initiator adsorption unit on a low-temperature ignition for acetaldehyde-oxygen mixtures.....	188
---	-----

### Obituary

<i>Razmik H. Kuroyan</i> .....	191
<i>Roland H. Khachatryan</i> .....	193

<b>Rules for Authors</b> .....	194
--------------------------------	-----