

Издаётся 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
ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՆԻՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՍԻՏՅԱՆ 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

АВETISYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., GAYBAKYAN D.S., GEVORKYAN A.A., GRIGORYAN S.K., KUROVYAN R.H., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

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., KUROVYAN R.H., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

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

ЮБИЛЕИ

АЛЕКСАНДР ГРИГОРЬЕВИЧ МЕРЖАНОВ



Исполнилось 70 лет со дня рождения выдающегося ученого, одного из ярких представителей знаменитой Семеновской школы химической физики в области науки о горении, академика, директора Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, председателя научного совета по горению РАН Александра

Григорьевича Мержанова.

Фундаментальные труды Александра Григорьевича, посвященные теории и практике процессов горения, созданное им оригинальное научное направление “самораспространяющийся высокотемпературный синтез” (СВС) принесли ему широкую известность и заслуженное признание в мировом научном сообществе.

Идеи академика А.Г.Мержанова и созданное им научное направление были внедрены также в Институте химической физики НАН Армении. Под его научным руководством и при непосредственном участии здесь были созданы сектор СВС и специальное конструкторское бюро с опытным производством.

Практические результаты исследований, выполненных под руководством Александра Григорьевича, были внедрены на Кироваканском заводе высокотемпературных нагревателей и удостоены Государственной премии Армянской ССР.

Александр Григорьевич Мержанов воспитал целую плеяду высококвалифицированных специалистов – ученых для Армении, которые сегодня успешно развивают его идеи и традиции Мержановской научной школы в двух лабораториях ИХФ НАН РА. Его частые приезды в Армению, организованные им всесоюзные симпозиумы и конференции по процессам горения, а также школы-конференции по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу стимулировали развитие науки в этой области в Армении.

Отмечая славную юбилейную дату, ученые Армении, коллектив ИХФ НАН РА, редакция “Химического журнала Армении” желают Александру Григорьевичу Мержанову больших успехов, новых научных свершений, крепкого здоровья и дальнейшей неразрывной творческой связи с любимой им Арменией.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.44:546.821:546.8:539.12

**РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТРОЙНЫХ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ**

**А. Г. АЛЕКСАНИЯН, Н. Н. АГАДЖАНИЯН, А. Г. АКОПЯН, С. К. ДОЛУХАНИЯН,
В. Ш. ШЕХТМАН¹, Х. С. АРУТЮНЯН², К. А. АБРАМЯН, В. С. АЙРАПЕТЯН²,
О. П. ТЕР-ГАЛСТЯН и Н. Л. МНАЦАКАНЯН**

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

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

⁽²⁾ Ереванский физический институт

Поступило 17 V 2001

Исследованы радиационно-термические процессы в сложных системах типа Me-N-H, Me-C-N и Me-Me¹-N (Me - Ti, Zr, Hf; Me¹ - Co, Ni) под воздействием пучка ускоренных электронов ("ЛУЭ-5"). Установлена принципиальная возможность радиационно-термического синтеза гидридонитридов и карбогидридов титана и циркония, а также гидридов интерметаллидов. Показано, что взаимодействие с водородом твердых растворов азота, а также нестехиометрических карбидов на базе металлов IV группы происходит (аналогично тепловому взрыву) вследствие экзотермической реакции, инициированной пучком ускоренных электронов. Установлены основные закономерности РТС процесса. Структуры полученных в режиме РТС гидридонитридов идентичны ГПУ структурам соединений, ранее синтезированных в режиме СВС. В режиме РТС формируются в основном двухфазные состояния карбогидридов с ГПУ и ГЦК структурами. В указанных системах обнаружено явление "холодного синтеза" гидридонитридов, карбогидридов и гидридов интерметаллидов. Показано влияние дозы и мощности дозы на характеристики процесса и конечного продукта.

Рис. 2, табл. 5, библиографических ссылок 8.

Промежуточные фазы переходных металлов с азотной и углеродной подрешетками, а также с добавками второго металла представляют значи-

тельный интерес как гидридообразующие соединения с особыми физико-химическими свойствами. В этих фазах внедрения особенности образования радиационных дефектов под влиянием облучения связаны с гетероатомностью их кристаллического строения и гетеродесмичностью химических связей. Под действием облучения происходит смещение атомов из одной подрешетки в другую, что может привести к возникновению напряжений, образованию и росту числа дефектов, связанных с неметаллической подрешеткой сложной матрицы. Такого рода дефекты не могут образоваться у чистых металлов, т.к. они состоят из односортовых атомов [1]. При значительном различии массы атомов в гетероатомных соединениях возможно смещение сначала легких, а затем и тяжелых атомов. Также известно, что при равных условиях радиационные дефекты в карбидах и нитридах переходных металлов наблюдаются чаще, чем в самих металлах.

В связи со сказанным было интересно изучить радиационно-термические процессы в трехкомпонентных сложных системах $Me-(C, N)-H$, Me_1-Me_2-H .

Схема установки и методика эксперимента представлены нами в работе [2].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Система металл-азот-водород

Ранее нами изучались процессы горения в тройных системах $Me-N-H$ и были синтезированы гидридонитриды титана, циркония и гафния с гексагональной структурой (ГПУ) методом СВС [3,4]. Было показано, что твердые растворы азота в указанных металлах взаимодействуют с водородом со значительным экзотермическим эффектом; конечными продуктами реакции являются богатые водородом гидридонитриды с ГПУ структурой.

Для проведения настоящих исследований предварительно методом СВС были синтезированы твердые растворы азота в титане – $TiN_{0,18}$ и в цирконии – $ZrN_{0,17}$ с ГПУ структурами и содержанием азота 5,0 и 2,65 вес.%, соответственно. Установлено, что при взаимодействии $TiN_{0,18}$ и $ZrN_{0,17}$ с водородом под воздействием пучка ускоренных электронов при мощностях дозы облучения от 0,1-0,2 до 1 $Mrad/c$ происходит радиационно-термический синтез (РТС) гидридонитридов: $TiN_{0,18}H_{1,4-1,54}$ и $ZrN_{0,17}H_{1,37-1,65}$, аналогично РТС бинарных гидридов металлов IV группы [2].

На рис.1 представлен температурный профиль радиационно-термического процесса для системы $ZrN_{0,17}-H$ (кр.1) при мощности дозы 0,4 $Mrad/c$. Как видно из рисунка, температура образца с увеличением дозы облучения до 30 $Mrad$ постепенно возрастает до 280°C, после чего наблюдается резкий скачок температуры до 600°C. Затем начинается

плавное понижение температуры, хотя облучение продолжается до дозы 100 *Мрад*. Если облучение прекратить сразу же после резкого скачка температуры, то понижение температуры образца произойдет более интенсивно (рис.1, пунктирные линии). На рис.1 также представлены температурные профили, зарегистрированные при облучении $ZrN_{0,17}$ в вакууме (кр.3) и гидридонитрида $ZrN_{0,17}H_{1,65}$ в водороде (кр.4) при мощности дозы 0,4 *Мрад/с*. Температурные профили рис.1 четко демонстрируют первоначальный рост температуры на кр.1, обусловленный процессами преобразования энергии ускоренных электронов в тепловую. Дальнейший резкий скачок температуры на кр.1 от 280 до 612°C свидетельствует о протекании экзотермической реакции $ZrN_{0,17} + H_2$ во всем объеме образца. Температурные профили "холостых экспериментов" фактически подтверждают предположения, что процессы РТС, протекающие при облучении $ZrN_{0,17}$ в водороде, можно рассматривать как тепловой взрыв, как это было в бинарных гидридах.

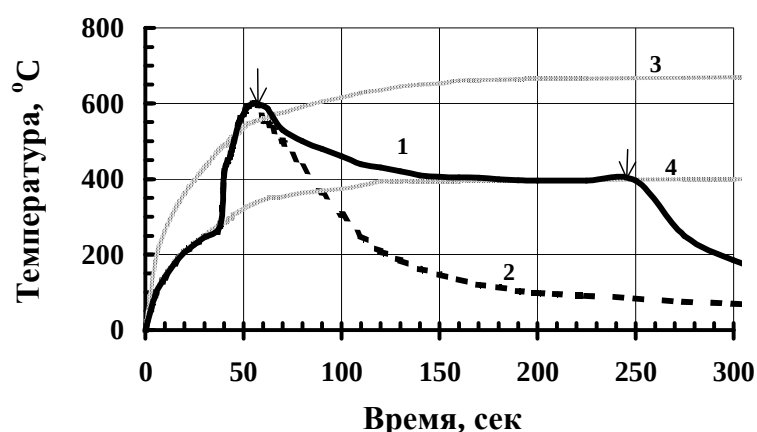


Рис.1. Температурные профили радиационно-термических процессов в системе $ZrN_{0,17}-H$: (кр. 1 и 2 – РТС, стрелками на кр. 1 и 2 (пунктир) указаны моменты отключения пучка; кр. 3 – "калибровка" $ZrN_{0,17}$ в вакууме, кр. 4 – "калибровка" гидридонитрида в водороде).

Другая серия экспериментов посвящена влиянию предварительного облучения образцов $TiN_{0,18}$ и $ZrN_{0,17}$ в вакууме при разных мощностях дозы (от 0,05 до 0,9 *Мрад/с*) на радиационно-термические процессы. При облучении этих образцов в вакууме температуры образцов в зависимости от дозы облучения повышаются (табл. 1). После выключения пучка происходило остывание образца до уровня комнатной температуры. Далее в камеру подавался водород и через несколько секунд температура

Таблица 1

Мощ - ность дозы, <i>Мрад/с</i>	Радиационно-термический синтез				Холодный синтез					
	$T_{нач},$ °C	$T_{реак.},$ °C	$H_2,$ вес. %	Формула	Доза, <i>Мрад</i> <i>д</i>	$T_{нагр.},$ °C вакуум	$T_{нач. XC},$ °C	$T_{реа к.},$ °C	$H_2,$ вес. %	Формула
С и с т е м а Zr-N-H										
СВС	по реакции $ZrN_{0,17} + H_2; T_{гор} = 700^\circ C$								1,5	$ZrN_{0,17}H_{1,4}$ 3
0,05	Н е т р е а к ц и и				100	175	35	560	1,62	$ZrN_{0,17}H_{1,5}$ 4
0,1	Н е т р е а к ц и и				100	310	35	575	1,65	$ZrN_{0,17}H_{1,5}$ 7
0,2	165	620	1,73	$ZrN_{0,17}H_{1,65}$	100	645	35	560	1,75	$ZrN_{0,17}H_{1,6}$ 6
0,3	235	580	1,54	$ZrN_{0,17}H_{1,46}$						
0,4	280	612	1,45	$ZrN_{0,17}H_{1,38}$						
0,5	295	650	1,46	$ZrN_{0,17}H_{1,39}$	100	610	35	610	1,69	$ZrN_{0,17}H_{1,6}$ 2
0,6	300	660	1,47	$ZrN_{0,17}H_{1,4}$						
0,7	300	670	1,5	$ZrN_{0,17}H_{1,42}$						
0,8	300	675	1,47	$ZrN_{0,17}H_{1,39}$						
0,9	300	700	1,45	$ZrN_{0,17}H_{1,37}$	100	620	35	590	1,64	$ZrN_{0,17}H_{1,5}$ 6
1	300	765	1,54	$ZrN_{0,17}H_{1,46}$						
С и с т е м а Ti-N-H										
СВС	по реакции $TiN_{0,18} + H_2; T_{гор} = 650^\circ C$								2,5	$TiN_{0,18}H_{1,37}$
0,05	Н е т р е а к ц и и					Н е т р е а к ц и и				
0,1	Н е т р е а к ц и и				100	420	75	490	2,8	$TiN_{0,18}H_{1,45}$
0,2	Н е т р е а к ц и и				30	420	45	630	2,83	$TiN_{0,18}H_{1,46}$
0,3	Н е т р е а к ц и и				30	520	35	620	2,8	$TiN_{0,18}H_{1,45}$
0,4	490	670	2,8	$TiN_{0,18}H_{1,45}$	—	—	—	—	—	—
0,5	330	620	2,95	$TiN_{0,18}H_{1,54}$	100	590	35	470	2,94	$TiN_{0,18}H_{1,52}$
0,9	335	585	2,93	$TiN_{0,18}H_{1,53}$	100	840	35	565	2,76	$TiN_{0,18}H_{1,43}$
1,0	435	735	2,7	$TiN_{0,18}H_{1,40}$	—	—	—	—	—	—

образца резко повышалась до 500-600°C, т.е. без специального инициирования проходила экзотермическая реакция синтеза. В результате этой реакции были получены гидридонитриды титана и циркония (табл. 1). Такое же явление, которое было названо нами "холодный синтез" (ХС), впервые наблюдалось при взаимодействии с водородом металлов IV группы [2]. Надо отметить, что температуры при этом развиваются ниже (примерно на 100°C), чем при РТС.

Характерное время возможной выдержки перед запуском водорода зависит от материала: например, ХС в системе $ZrN_{0,17}$ - Н происходит даже через 1 ч после облучения, и продуктом синтеза является гидридонитрид стандартного состава.

Радиационно-термический синтез карбогидридов

Известно, что в режиме СВС образование карбогидридов происходит при горении в атмосфере водорода смеси металла с углеродом, например $Ti+0,4C+H_2$ [5,6]. Было показано, что реакцию горения ведет углерод, развиваются высокие температуры порядка 1800°C. При остывании начинается реакция взаимодействия водорода с промежуточным продуктом горения – нестехиометрическим карбидом, которое сопровождается небольшим эндозффектом, и в результате формируется ГПУ карбогидрид.

Для режима РТС использование исходной смеси металл-углерод оказалось непригодным. При облучении в водородной атмосфере такой смеси пучком ускоренных электронов предпочтительной является гидридная реакция: результирующий продукт только бинарный гидрид, а углерод не вступает в реакцию.

В этой связи для получения карбогидридов титана и циркония в режиме РТС предварительно были синтезированы (методом СВС) нестехиометрические карбиды $TiC_{0,4}$ и $ZrC_{0,4}$ с ГЦК структурами и содержанием углерода 8,0 и 5,53 вес.%, соответственно.

Эксперименты показали, что под пучком ускоренных электронов нестехиометрические карбиды титана и циркония взаимодействуют с водородом с образованием карбогидридов. Характеристики радиационно-термических процессов, протекающих в этой системе, и конечных продуктов синтеза представлены в табл. 2.

На рис. 2 представлены термограммы РТС для системы $TiC_{0,4}$ -Н. Полученные температурные профили РТС свидетельствуют о протекании экзотермических реакций, инициированных пучком электронов, во всем объеме образцов. Здесь реакция происходит в режиме теплового взрыва, как и в системе Ме-Н. Надо отметить, что нестехиометрические карбиды титана и циркония не

Таблица 2

Мощность дозы, Мрад/с	Радиационно-термический синтез				Холодный синтез					
	$T_{нач.}, ^\circ\text{C}$	$T_{реак.}, ^\circ\text{C}$	Сод. H_2 в продукте, вес. %	Общая расчетная формула*	Доза, Мрад	$T_{нагр.}, \text{ в вакууме}, ^\circ\text{C}$	$T_{нач.}, \text{ ХС}, ^\circ\text{C}$	$T_{реак.}, ^\circ\text{C}$	Сод. H_2 в продукте, вес. %	Общая расчетная формула*
С и с т е м а $\text{ZrC}_{0,4} - \text{H}$										
СВС	по реакции $\text{Zr} + 0,4\text{C} + \text{H}_2; T_{гор} = 1950^\circ\text{C}$								1,0	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,97}$ ГЦК
0,025	Н е т р е а к ц и и				70	110	55	395	1,12	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{1,09}$
0,05	Н е т р е а к ц и и				70	220	55	422	0,99	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,96}$
0,1	95	405	1,29	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{1,25}$	70	320	55	422	1,11	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{1,08}$
0,2	135	427	1,06	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{1,03}$	70	463	55	437	1,01	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,98}$
0,3	160	487	1,01	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,98}$	40	535	55	585	0,95	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,92}$
0,4	185	520	0,99	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,96}$	50	490	55	457	0,96	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,93}$
0,5	210	535	0,97	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,94}$	70	540	55	420	0,98	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,95}$
0,6	—	—	—	—	70	715	55	437	1,01	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,98}$
0,7	237	628	1,06	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{1,03}$	70	803	55	443	0,95	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,92}$
0,8	—	—	—	—	70	850	55	437	1,03	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{1,0}$
0,9	248	635	0,99	$\text{ZrC}_{0,4}\text{H}_{0,96}$	—	—	—	—	—	—
С и с т е м а $\text{TiC}_{0,4} - \text{H}$										
СВС	по реакции $\text{Ti} + 0,4\text{C} + \text{H}_2; T_{гор} = 1200^\circ\text{C}$								2,0	$\text{TiC}_{0,4}\text{H}_{1,08}$ ГПУ
0,25	Н е т р е а к ц и и				25	400	100	435	1,28	$\text{TiC}_{0,4}\text{H}_{0,69}$
0,5	Н е т р е а к ц и и				—	—	—	—	—	—
0,6	385	630	1,72	$\text{TiC}_{0,4}\text{H}_{0,93}$	—	—	—	—	—	—
0,8	447	780	1,86	$\text{TiC}_{0,4}\text{H}_{1,0}$	50	747	100	490	1,57	$\text{TiC}_{0,4}\text{H}_{0,85}$
1,0	463	843	1,88	$\text{TiC}_{0,4}\text{H}_{1,01}$	—	—	—	—	—	—

взаимодействуют с водородом в режиме горения (СВС). Поэтому реализация этой реакции при облучении говорит о существенной роли радиационной активации исходных нестехиометрических карбидов.

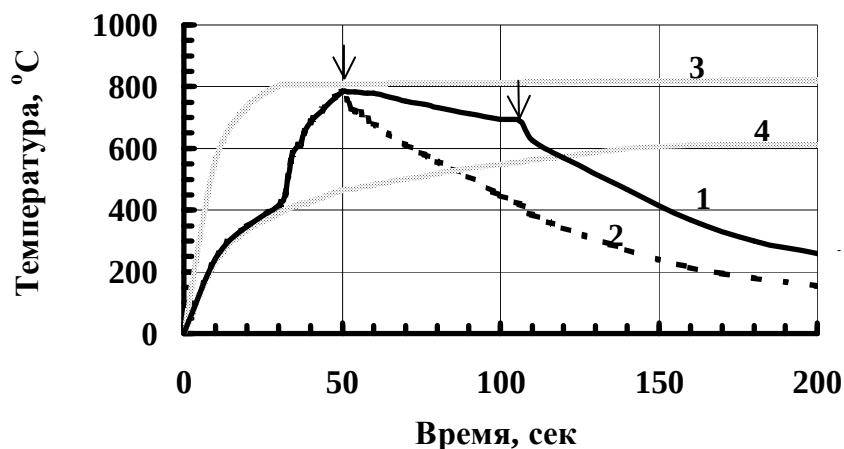


Рис. 2. Температурные профили радиационно-термических процессов в системе $TiC_{0.4}-H$: (кр. 1 и 2 – РТС, стрелками на кр. 1 и 2 (пунктир) указаны моменты отключения пучка; кр. 3 – "калибровка" $TiC_{0.4}$ в вакууме, кр. 4 – "калибровка" карбогидрида в водороде).

Еще более ярко проявляется влияние пучка ускоренных электронов при предварительном облучении нестехиометрических карбидов титана и циркония в вакууме. После остывания облученных образцов $TiC_{0.4}$ и $ZrC_{0.4}$ до 40-60°C в камеру подавался водород, и начиналось экзотермическое взаимодействие указанных карбидов с водородом. В результате в режиме холодного синтеза формировались ГПУ и ГЦК карбогидридные фазы титана и циркония.

Радиационно-термические процессы в системе интерметаллид - водород

Исследование процесса формирования гидридов ИМС под воздействием пучка ускоренных электронов является важной и интересной задачей, поскольку в настоящее время актуально исследование абсорбционной емкости и кинетических характеристик ИМС при легировании их матриц, а также влияние внешних воздействий на водородоемкость ИМС.

Исходные интерметаллиды Ti_2Co ; Zr_2Ni ; $ZrNi$ были нами синтезированы в режиме горения (методом СВС) [7,8].

Было установлено, что в системах Ti_2Co-H , Zr_2Ni-H , $ZrNi-H$ реализуется радиационно-термический синтез с образованием гидридов интерметаллидов. Эксперименты показали, что система $Me-Me^1$ по сравнению с бинарными системами $Me-H$ более "чувствительна" к

внешнему воздействию, и процесс РТС возможен при более низких мощностях доз (до 0,025 *Мрад/с*). Характерной особенностью СВС процессов в системе интерметаллид-водород, в отличие от металлов IV группы, являются низкие температуры горения (250-550°C) [7,8]. Эта особенность сказалась и при взаимодействии указанных интерметаллидов с водородом при облучении (РТС).

Однако воздействие пучков электронов высоких мощностей на металлическую матрицу интерметаллидов в атмосфере водорода понижает абсорбционные свойства. Проследим это явление на примере системы Zr_2Ni-H_2 . Для интерметаллида Zr_2Ni в условиях СВС были подобраны оптимальные условия гидрирования – низкие давления водорода 1-3 *атм*, и дисперсность 0,3-1,5 *мм*, когда единственный продукт взаимодействия – фаза Zr_2NiH_{5-x} . В радиационных экспериментах эти требования также соблюдались. Результаты радиационно-термического синтеза (РТС) для системы Zr_2Ni-H_2 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Мощность дозы, <i>Мрад/с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	$T_{нач.},$ °C	$T_{max},$ °C	Конц-ия водорода в продукте, <i>масс. %</i>	Фазовый состав
0,6	100	255	550	1,79	Zr_2NiH_{5-x}
0,4	100	220	542	1,63	– " –
0,2	100	230	462	1,47	– " –
0,1	11	110	472	1,86	– " –
0,05	12	85	423	1,91	– " –
0,025	15	55	435	1,85	– " –
0,025	9	55	330	1,82	– " –

Интересно, что указанные в таблице температуры относительно высокие. В режиме СВС это соответствовало бы процессу гидрогенолиза (распада исходной матрицы ИМС на другой интерметаллид $ZrNi$ и гидрид циркония). Тем не менее, в условиях облучения формируется лишь фаза гидроксида интерметаллида Zr_2NiH_{5-x} (тетрагональная, $a=6,860$; $c=5,657$).

Следует отметить, что концентрация водорода у продуктов, поглотивших большие дозы радиации (100 *Мрад*), ниже по сравнению с продуктами, поглотившими меньшие дозы радиации. Наиболее вероятной причиной этого следует считать гибель (отжиг) части радиационных дефектов, в результате чего понижается абсорбция H_2 интерметаллидом.

Аналогично вышеприведенным системам $Me-N-H$ и $Me-C-H$, в системе интерметаллид- H_2 также наблюдалось явление холодного синтеза. Условия проведения экспериментов по ХС приведены в табл. 4. Температурный диапазон радиационного разогрева ИМС находился в пределах 360-825°C. Холодный синтез начинается при подаче водорода после охлаждения образцов не ниже 40°C. Регистрируемые максимальные температуры,

развиваемые при этом, так же как в СВС, порядка 100-650°C. Установлено, что относительно высокие мощности дозы предварительного облучения в вакууме способствуют формированию фаз с большими концентрациями водорода.

Из таблицы видно, что в режиме ХС предварительное облучение ИМС в вакууме при указанных мощностях дозы способствовало формированию более богатых водородом гидридов, тогда как в условиях РТС абсорбционные свойства ИМС оказались несколько ниже.

Особенности образования радиационных дефектов для ИМС особенно ярко проявились в экспериментах, которые проводились по следующей схеме: при облучении в вакууме, когда температура образцов стабилизировалась и больше не росла, пучок отключался, и в камеру подавался водород (1,0-1,3 *атм*). Температуры радиационного разогрева и контакта с водородом (T_k) для каждой мощности дозы, максимальные температуры реакции гидрирования и концентрация водорода в продукте для системы Zr_2Ni-H приведены в табл. 5.

Реакция взаимодействия с водородом непосредственно после облучения начинается с весьма низких температур, не характерных для данной системы (с 45°C). При этом нижний порог радиационной активации металлической матрицы понизился в этих условиях до 0,007 *Мрад/с*, дозы облучения здесь также малы. Концентрация водорода в полученных продуктах стабильно высока (не менее 1,90%).

Синтезированные гидриды имеют следующие структурные характеристики: структура Ti_2CoH_3 – кубическая (ГЦК, $a = 11,89\text{\AA}$); Zr_2NiH_5 – тетрагональная ($a = 6,86\text{\AA}$; $c = 5,657\text{\AA}$); $ZrNiH_3$ – орторомбическая $a=3,501\text{\AA}$; $b=10,465\text{\AA}$; $c=4,30\text{\AA}$). Отражения пиков на дифрактограммах синтезированных продуктов уширены, что, по-видимому, говорит о наноразмерности полученных продуктов. Приведенные данные подтверждают первоначальные предположения о различиях в природе и стабильности радиационных дефектов исследуемых систем в сравнении с чистыми металлами.

Таблица 4

ИМС	Мощность дозы, <i>Мрад/с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	Температуры, °С			Сод. водорода в гидриде, % масс.	Формула гидрида
			радиационного разогрева	подачи водорода	”холодного синтеза”		
Ti ₂ Co	CBC (1 - 3 атм)		T _{гор.} = 120 - 300°C			1,70	Ti ₂ CoH _{3-x}
	0,3	48	535	70	235	1,48	Ti ₂ CoH _{3-x}
	0,6	90	825	40	207	1,90	Ti ₂ CoH _{3-x}
	1,0	80	780	60	132	1,79	Ti ₂ CoH _{3-x}
Zr ₂ Ni	CBC (1 - 3 атм)		T _{гор.} = 180 - 310°C			1,90	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,1	100	365	100	623	1,91	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,2	100	360	40	465	1,91	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,4	100	510	100	640	1,90	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,6	100	710	100	596	1,96	Zr ₂ NiH _{5-x}
ZrNi	CBC (1 - 3 атм)		T _{гор.} = 180 - 450°C			1,96	ZrNiH _{3-x}
	0,5	95	620	355	395	1,69	ZrNiH _{3-x}
	0,7	95	825	160	210	1,96	ZrNiH _{3-x}

* – $x < 0,5$

Таблица 5

Мощность дозы, <i>Мрад/с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	Темп-ра контакта с водородом, $T_k, ^\circ\text{C}$	Максимальная температура реакции, $^\circ\text{C}$	Конц-ия водорода в продукте, масс. %	Формула гидрида
0,2	54	440	640	2,03	$\text{Zr}_2\text{NiH}_{5,00}$
0,1	27	275	550	1,97	$\text{Zr}_2\text{NiH}_{4,86}$
0,05	13.5	180	580	2,02	$\text{Zr}_2\text{NiH}_{5,00}$
0,025	7.0	95	523	1,92	$\text{Zr}_2\text{NiH}_{4,75}$
0,0125	3.87	70	510	1,94	$\text{Zr}_2\text{NiH}_{4,78}$
0,007	2.9	45	340	1,95	$\text{Zr}_2\text{NiH}_{4,85}$

Таким образом, впервые изучены радиационно-термические процессы в системах Me-N-H , Me-C-H , $\text{Me-Me}^{\text{I}}\text{-H}$. Синтезированы гидридонитриды и карбогидриды титана, циркония, гидриды интерметаллидов Ti_2CoH_3 , Zr_2NiH_5 , ZrNiH_3 . Показано, что радиационно-термический синтез в сложных водородсодержащих системах происходит в режиме теплового взрыва; механизм взаимодействия и закономерности протекания РТС идентичны для систем Me-H , $\text{MeN}_x\text{-H}$ и $\text{MeC}_x\text{-H}$, $\text{Me-Me}^{\text{I}}\text{-H}$. Обнаружена возможность "холодного синтеза", т.е. экзотермического взаимодействия предварительно облученных в вакууме образцов – твердых растворов азота в титане и цирконии, нестехиометрических карбидов титана и циркония и их интерметаллидов – с водородом при низких температурах. Установлены оптимальные параметры облучения, приводящие металлы и сплавы в такие энергетические состояния, когда реализуются радиационно-термический и холодный синтез. В сложных углерод-, либо азотсодержащих системах реакция холодного синтеза реализуется при предварительном облучении мощностями дозы – 0,025 и 0,05 *Мрад/с*; соответственный нижний порог реализации холодного синтеза в системах Zr-H и Ti-H в 10 раз выше – 0,2 *Мрад/с*. Можно предположить, что в промежуточных фазах на базе переходных металлов (твердые растворы, нестехиометрические карбиды, интерметаллиды) генерация дефектов и, как следствие, химическая активация в отношении водорода возможны при значительно более низких дозах радиации.

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

**ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ-ԹԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԸ ՋՐԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ**

**Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ս. Կ. ԴՈԼՈՒԽԱՆՅԱՆ,
Վ. Շ. ՇԵԽՏՄԱՆ, Խ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ,
Վ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Պ. ՏԵՐ-ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ**

Հետազոտվել են Me-N-H, Me-C-H և Me-Me¹-H (Me-Ti, Zr, Hf; Me¹-Co, Ni) տիպի բարդ համակարգերում ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները արագացված էլեկտրոնային փնջի ազդեցության տակ: Հաստատվել է տիտանի և ցիրկոնիումի հիդրիդոնիտրիդների և կարբոհիդրիդների, ինչպես նաև ինտերմետաղական հիդրիդների ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզի (ՌԹՍ) սկզբունքային հնարավորությունը: Ցույց է տրված, որ IV խմբի մետաղների հիմքով ազոտի պինդ լուծույթների և ոչ ստեխիոմետրիկ կարբիդների փոխազդեցությունը ջրածնի հետ տեղի է ունենում արագացված էլեկտրոնային փնջով հարուցված էկզոթերմիկ ռեակցիայի հետևանքով (ջերմային պայթյունին անալոգ): Որոշվել են ՌԹՍ-ի հիմնական օրինաչափությունները: ՌԹՍ ռեժիմում ստացված հիդրիդոնիտրիդների ստրուկտուրան նույնն է, ինչ վաղօրոք ԲԻՍ ռեժիմում սինթեզված հեքսագոնալ ստրուկտուրայով միացություններին: ՌԹՍ-ի ռեժիմում ձևավորվում են հիմնականում երկֆազ հեքսագոնալ և խորանարդային ստրուկտուրայով կարբոհիդրիդներ: Նշված համակարգերում հայտնագործվել է հիդրիդոնիտրիդների, կարբոհիդրիդների և ինտերմետաղական հիդրիդների “սառը սինթեզի” երևույթը: Ցույց է տրված պրոցեսի բնութագրերի և վերջնանյութերի վրա էլեկտրոնային փնջի ընդհանուր դրզայի և դրզայի հզորության ազդեցությունը:

**THERMAL-RADIATION PROCESSES IN THE TERNARY HYDROGEN
CONTAINING SYSTEMS**

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

The thermal-radiation processes in the ternary systems such as Me-N-H, Me-C-H and Me-Me¹-H (Me-Ti, Zr, Hf; Me¹-Co, Ni) are studied under the action of accelerated electron beam (LAE-5). The working parameters of the accelerator are: 4 MeV, mean current – 150 mA.

The principal possibility of thermal-radiation synthesis (TRS) of hydridonitrides and carbohydrides of titanium and zirconium, as well as of intermetallic hydrides is established.

It is shown, that the interaction solid solutions of nitrogen and non-stoichiometric carbides on the basis of IV group metals with hydrogen occurs (similarly thermal explosion) owing to exothermal reaction initiated by a beame of accelerated electrons.

The main regularities of the TRS process are established. The structures of hydridonitrides obtained in the mode TRS are identical to HCP structures of

compounds, before synthesized in the mode SHS. Two-phase carbohydrides with HCP and FCC structures in the mode TRS mainly are formed.

The mechanism of interaction and the regularities of TRS course in systems Me-H, MeN_x-H, MeC_x-H и Me-Me¹-H are identical.

The possibility of "cold synthesis", i.e. exothermic interaction with hydrogen at low temperatures of preliminary irradiated in vacuum, samples (solid solutions of nitrogen in titanium and zirconium, non-stoichiometric carbides of titanium and zirconium and their intermetallides) is obtained. The optimal parameters of irradiation, reducing metals and alloys in such energy states when can be implemented radiation-thermal and cold synthesis are installed.

In the composite carbon- or nitrogen-containing systems the cold synthesis reaction is implemented at preliminary irradiation by dose rates – 0,025 and 0,05 Mrad/sec; the corresponding lower threshold of cold synthesis implementation in systems Zr-H and Ti-H is 10 times higher, 0,2 Mrad/sec.

From the carried out researches follows, that in intermediate phases on the basis of transition metals (solid solutions, nonstoichiometric carbides, intermetallides) the generation of defects and, as a consequence, the chemical activation related to hydrogen, are possible at considerably less doses of radiation.

The work is performed at financial support of International Science and Technology Centre, Project A - 192.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ковальченко М.С., Огородников В.В. Радиационное повреждение тугоплавких соединений. М., Атомиздат, 1979, с. 160.
- [2] Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Агаджанян Н.Н., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с.
- [3] Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1984, т. 276, №1, с. 131.
- [4] Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Налбандян А.Б., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1985, № 3, с. 73.
- [5] Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1981, №4, с. 24.
- [6] Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1985, № 5, с. 53.
- [7] Акопян А.Г., Долуханян С.К., Карапетян А.К., Мержанов А.Г. // Изв.АН СССР, С. "Неорганические материалы", 1983, т. 19, № 6, с. 881.
- [8] Долуханян С.К., Каримян Р.А., Акопян А.Г., Мержанов А.Г. // Ж.НХ, 1983, т. 28, № 5, с. 1101.

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
В ПРОТОЧНОМ ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ**

Д. С. ДАВТЯН, Л. С. МАНУКЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 30 XII 2001

Осуществлена двумерная постановка твердофазной фронтальной полимеризации кристаллических мономеров в трубчатых реакторах непрерывного действия с учетом диссипации энергии при сухом трении образовавшегося полимера со стенками реактора. На основе анализа результатов численного счета показано, что в зависимости от температуры потока и стенок реактора наблюдается слияние или разделение полимеризационно-кристаллизационных тепловых волн.

Варьирование температур потока и стенок реактора показывает, что для разделенных тепловых автоволн наблюдаются два разных типа потери устойчивости, связанных с плавлением кристаллического полимера и с теплоотдачей из зоны реакции в окружающую среду. Потеря устойчивости стационарных тепловых волн наблюдается при изменении коэффициента теплопроводности и плотности образовавшегося полимера.

Сухое трение кристаллического полимера со стенками реактора приводит к диссипативному тепловыделению, при скоростях потока 8-10 раз превышающих скорость распространения фронта.

Рис. 9, библиографических ссылок 22.

Фронтальная полимеризация жидких мономеров в непрерывных трубчатых реакторах, как правило, сопровождается налипанием сильновязкой полимерной массы к стенкам, что приводит к образованию градиента скоростей течения по радиусу реактора и, вследствие этого, к формированию сильно вытянутой струи мономерной жидкости [1], которая дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

Полимеризация жидких мономеров в проточном трубчатом реакторе в общей постановке исследована также в работах [2-6], а в стационарной про-

ведено усреднение по сечению реактора, температуре, глубине превращения и концентрации инициатора без учета [7] и с учетом [8] осевой теплопередачи.

Можно полагать, что образование струйных течений нивелируется, если в качестве исходных веществ используются кристаллические мономеры, поскольку в этих случаях их перемещение по каналу реактора описывается законом поршневого движения.

Особенности фронтальной полимеризации кристаллических мономеров в периодических трубчатых реакторах экспериментально изучены в ряде работ [9-17].

В работах [9,10] для процессов полимеризации кристаллических мономеров, сопровождающихся кристаллизацией образовавшегося полимера, доказаны существование и единственность тепловых автоволн. Эти работы явились стимулом для дальнейшего экспериментального исследования полимеризационно-кристаллизационных автоволн для порошкообразных мономеров [11-17].

Постановка задачи. Представляет интерес исследование тепловых режимов и особенностей фронтальной полимеризации кристаллических мономеров (акриламид, комплексы нитратов переходных металлов с акриламидом, анионная активированная полимеризация лактамов и др.) в трубчатых реакторах непрерывного действия. Схематическое изображение трубчатого реактора представлено на рис. 1.

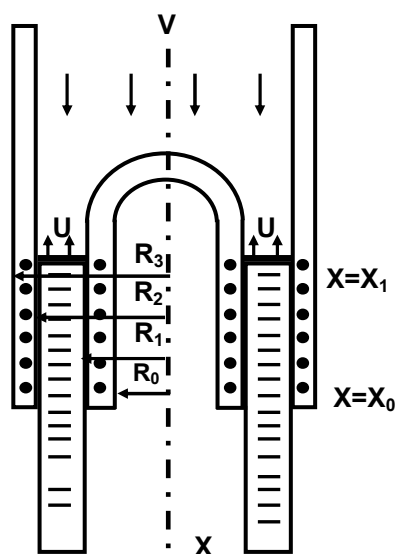


Рис.1 Схематическое изображение трубчатого реактора фронтальной полимеризации

Двумерное уравнение теплопроводности, описывающее распределение температуры реагирующей смеси вследствие экзотермической реакции полимеризации и кристаллизации образовавшегося полимера, может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\chi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_1}{c\rho} W_1 + \frac{Q_2}{c\rho} W_2;$$

$$R_1 \leq r \leq R_2; x_0 \leq x \leq x_1; \quad (1)$$

В уравнении (1) t, x, r – время, координаты по длине и радиусу реактора, T – температура реакционной среды, χ – коэффициент температуропроводности, ρ, c – плотность и теплоемкость, V – скорость потока, Q_1, Q_2 – тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации, а W_1 и W_2 – соответственно их скорости, которые определяются из следующих кинетических уравнений [19-22].

$$W_1 = \frac{\partial \alpha}{\partial t} + V \frac{\partial \alpha}{\partial x} = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(\alpha - \varepsilon_1)(1 - \alpha); \quad (2)$$

$$W_2 = \frac{\partial \eta}{\partial t} + V \frac{\partial \eta}{\partial x} = k_{10} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)[\alpha \eta_p(T) - \eta](\eta + \varepsilon_2); \quad (3)$$

В уравнениях (2), (3) α, η – глубина полимеризации и кристаллизации, K_{10}, K_{20}, E_1, E_2 – предэкспоненциальные множители и энергии активации для констант скоростей процессов полимеризации и кристаллизации, R – газовая постоянная, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – другие кинетические параметры [19, 22], $\eta_p(T)$ – равновесная степень кристалличности, определяемая соотношением [19, 20, 21].

$$\eta_p(T) = 0.54 \left(1 - \frac{\alpha(1 + \eta T) - 1}{\alpha(1 + \eta T_{пл.}) - 1} \right)^2 \quad (4)$$

$T_{пл.}$ – температура плавления кристаллического полимера.

К системе уравнений (1)-(4) необходимо добавить начальные и граничные условия:

$$T(t = 0, x_0 \leq x \leq x_1) = T_0; \alpha = 0; \eta = 0; T(t = 0; x = x_0) = T_3$$

$$T(t = 0, x \leq x \leq x_1) = T_m;$$

$$T(t, x_0 \leq x \leq x_1) \Big|_{\substack{R_0 \leq r \leq R_1 \\ R_2 \leq r \leq R_3}} = T_m \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1}^{r=r_2} = (-1)^n \lambda_n (T - T_m); n = 1 \text{ при } T > T_m; n = 2 \text{ при } T_m > T$$

где λ – коэффициент теплоотдачи

$$r = R_1; \lambda_2 \left. \frac{\partial T_m}{\partial r} \right|_{R_1+} = \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_1-}; T_m|_{R_1+} = T|_{R_1-} \quad (6)$$

$$r = R_2; \lambda_2 \left. \frac{\partial T_m}{\partial r} \right|_{R_2-} = \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_2+}; T_m|_{R_2-} = T|_{R_2+} \quad (7)$$

Система уравнений (1)-(4) с начальными граничными условиями (5)-(7) описывает фронтальную полимеризацию в трубчатом реакторе без учета сухого трения кристаллического твердого полимера с металлическими стенками реактора. Для учета диссипативного тепловыделения при сухом трении необходимо учитывать, что сила трения ($F_{тр}$) равна:

$$F_{тр} = k \cdot P \cdot S \cdot V_e$$

Здесь k – коэффициент сухого трения, P – давление, S – площадь поверхности контакта кристаллического полимера со стенками реактора, V_e – единичный вектор, указывающий направление.

Диссипативное тепловыделение за счет сухого трения равно:

$$q_{тр} = \frac{F_{тр}}{S} \cdot V, \quad (8)$$

где V – скорость движения твердого полимера.

С учетом (8) для величины удельного потока тепла получим

$$q_{тр} = k \cdot P \cdot V. \quad (8)'$$

Коэффициент сухого трения зависит от степени кристалличности по линейному закону, поэтому, принимая $k = k_{тр} \cdot \eta(T)$, выражение (8)' окончательно перепишем в виде:

$$q_{тр} = k_{тр} \cdot P \cdot V \cdot \eta(T)$$

Скорость движения кристаллического полимера по каналу реактора определяется величиной расхода исходных реагирующих веществ (Q), поэтому

$$V = \frac{Q}{\pi(R_2 - R_1)^2}. \quad (9)$$

Теперь для учета диссипативного тепловыделения за счет сухого трения кристаллического полимера с металлическими стенками реактора уравнение (1) и условия (6) и (7) необходимо переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{Q}{\pi(R_1 - R_2)^2} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\chi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_1}{c\rho} W_1 + \frac{Q_2}{c\rho} W_2;$$

$$R_1 \leq r \leq R_2; x_0 \leq x \leq x_1; \quad (1)'$$

$$r = R_1; -\lambda_2 \frac{\partial T_m}{\partial r} = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} + k_{тр} \cdot T \cdot V \cdot \eta(T); T_m \Big|_{R_1^+} = T \Big|_{R_1^-} \quad (6)'$$

$$r = R_2; -\lambda_2 \frac{\partial T_m}{\partial r} = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} + k_{тр} \cdot T \cdot V \cdot \eta(T); T_m \Big|_{R_2^-} = T \Big|_{R_2^+} \quad (7)'$$

Таким образом проводилось численное решение двух систем дифференциальных уравнений (1)-(4) с условиями (5)-(7) и (1)', (2)-(4) с условиями (5), (6)', (7)' соответственно без и с учетом диссипативного тепловыделения. При решении задачи варьировались температура потока, величина расхода, температура стенок реактора, теплофизические характеристики и коэффициент трения.

Обсуждение результатов численного счета ($q_{тр}=0$). Численный счет системы (1)-(7) показал, что в ходе фронтальной полимеризации кристаллических мономеров реализуются два основных режима – совмещенный автоволновой тепловой режим полимеризации и кристаллизации, когда процессы полимеризации и кристаллизации идут параллельно и разделены по пространству на две составляющие тепловые волны, соответствующие последовательному протеканию этих процессов.

Типичный характер выхода на стационарное состояние (рис. 2а) и распределение температуры волны (рис. 2б) показаны на рис. 2.

Варьирование температуры потока и стенок реактора показывает, что если T_0 и T_m меняются в интервалах $T_0 \leq 360$ и $360 < T_m \leq 400$ К, то имеет место слияние полимеризационно-кристаллизационных волн.

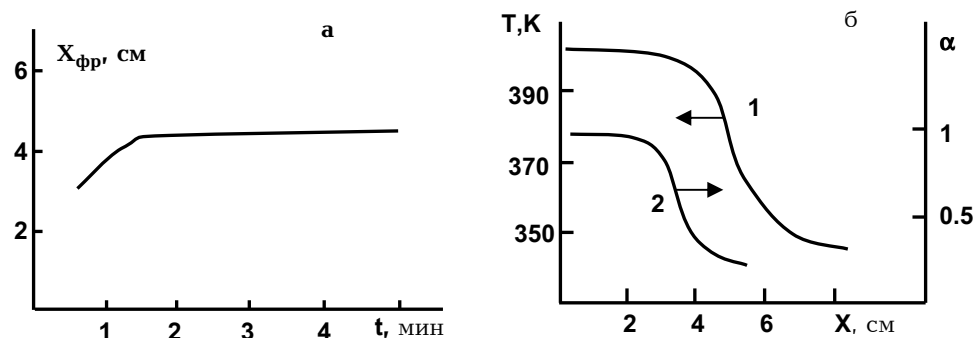


Рис.2 Зависимость координаты фронта от времени (а.) и распределение температуры (б.1) и глубины превращения (б.2) по пространству при совмещенном процессе полимеризации и кристаллизации.

Проведение фронтальной полимеризации при температурах потока и стенок реактора, превышающих 370 и 410К, соответственно происходит изменение структуры температурных профилей и теплового режима фронтальной полимеризации. Тепловая волна расщепляется на две составляющие: полимеризации (рис. 3а, кр.1) и кристаллизации (рис. 3а, кр.2).

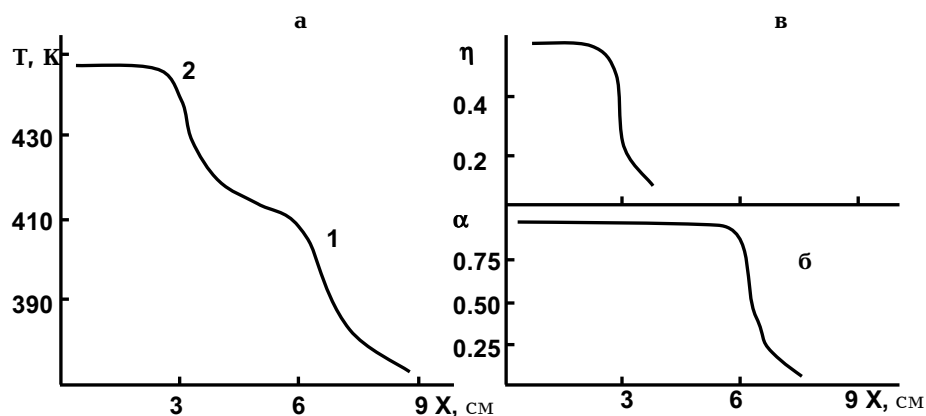


Рис.3 Распределение температуры (а.1, а.2) и глубина полимеризации (б) и кристаллизации (в) по длине реактора.

В данном случае, наподобие стадийных процессов горения [20], кристаллизационная волна распространяется по продукту полимеризации (рис. 3б, в).

В стационарном режиме для разделенных по пространству тепловых волн характер распределения расплавленного и кристаллического полимеров по объему реактора (рис. 4а,б) зависит от температуры стенок

реактора (T_m) и максимальной температуры разогрева в зоне реакции (T_a). При $T_m < T_a$ более высокая температура в осевой части реактора приводит к увеличению скорости полимеризации, в то время как скорость тепло-выделения за счет кристаллизации и степень кристалличности там ниже.

Скорость и степень кристалличности выше в слоях, прилегающих к стенкам реактора, т. к. здесь температура ниже. Поэтому расплавленный полимер в центральной части реактора занимает больший объем (рис. 4а). По той же причине наблюдается иная картина при $T_m > T_a$, т.е. расплавленный полимер занимает меньший объем в осевой части реактора (рис.

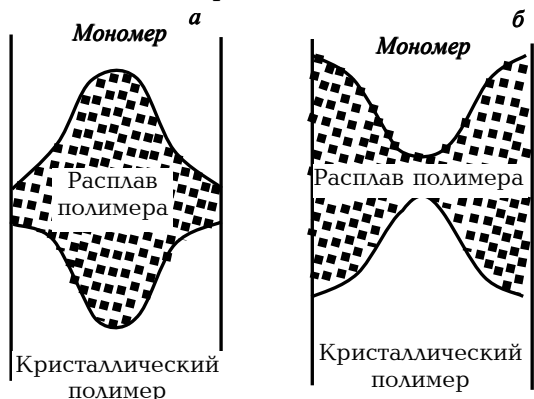


Рис.4 Распределение зон расплавленного и кристаллического полимера по объему реактора.

4б). Варьирование температур потока и стенок реактора показывает, что для разделенных волн полимеризации и кристаллизации наблюдаются два разных типа потери устойчивости кристаллизационных стационарных волн.

Первый вид кратковременной потери устойчивости кристаллических автоволн имеет характер затухающих колебаний и, по всей вероятности, связан с

фазовым переходом кристаллизация-плавление. В данном случае при проведении фронтальной полимеризации кристаллических мономеров при температурах потока, когда адиабатический разогрев за счет полимеризации и кристаллизации достигает температуры плавления кристаллического полимера или же становится выше, начинается процесс эндотермического плавления, приводящий к охлаждению полимерной массы. Затем, после охлаждения, возобновляется кристаллизация, приводящая к повышению температуры. Подобное чередование процессов плавления и кристаллизации повторяется до тех пор, пока в системе не устанавливается некоторая температура, которая и определяет как местонахождение кристаллизационного фронта, так и степень кристалличности полимера.

На рис. 5 показаны зависимости координат полимеризационной (а,1) и кристаллизационной (а,2) волн для разделенных процессов. Из рис. 5а (кр. 1, 2) видно, что полимеризационная волна выходит на нормальное стационарное состояние, тогда как кристаллизационная волна до выхода на стационар колеблется около этого состояния.

Геометрическая форма для полимеризационного фронта (рис. 5б) в центральной части реактора является выпуклой, тогда как форма кристаллизационного фронта вогнута к выходу из реактора. На рис. 5б для времен

t_1 , t_2 , t_3 , характеризующих минимальные значения амплитуд колебания, показана динамика изменения геометрической формы кристаллического фронта. Здесь интересно, что кратковременная потеря устойчивости кристаллизационных волн не сказывается на стационарном состоянии полимеризационного фронта. В данном случае "безучастие" полимеризационной волны к колебаниям кристаллизационной волны объясняется удалением зоны кристаллизации от зоны полимеризации за счет плавления кристаллического полимера в осевой части реактора.

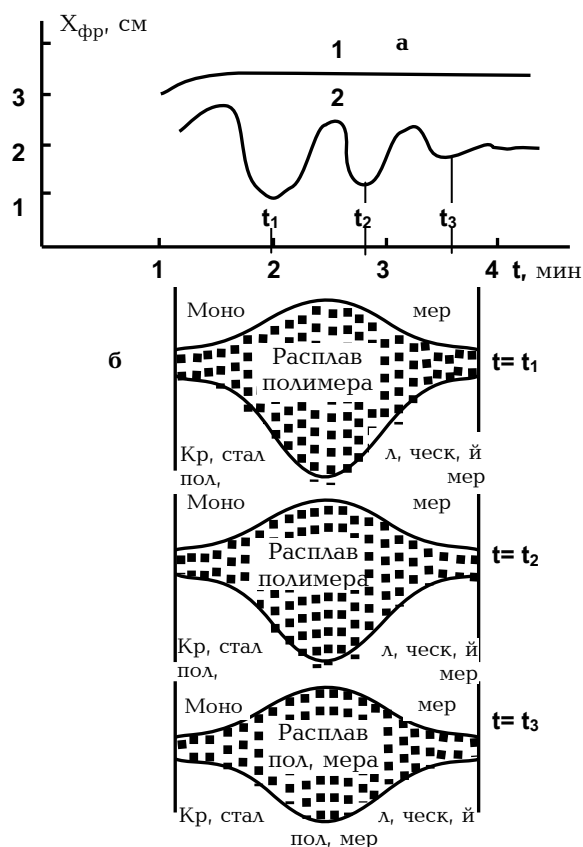


Рис.5 Зависимость координаты полимеризации (а1) и кристаллизации (а2). Динамика изменения кристаллического полимера в разные времена (б).

Уменьшение температуры стенок реактора ниже 410K также приводит к возникновению колебательных режимов. Но в данном случае, в отличие от предыдущего, потеря устойчивости стационарного кристаллического фронта обусловлена теплопотерями из зоны кристаллизации.

При температурах стенок реактора 405 и потока 380K в системе возникают колебания кристаллической волны (рис. 6а,б), которые постепенно сокращают расстояние между полимеризационными и кристаллизационными волнами и в итоге, как это видно из рис. 6б,

происходит их слияние. Слияние волн приводит к стабилизации волнового процесса и система переходит к совмещенному полимеризационно-кристаллизационному стационарному фронту.

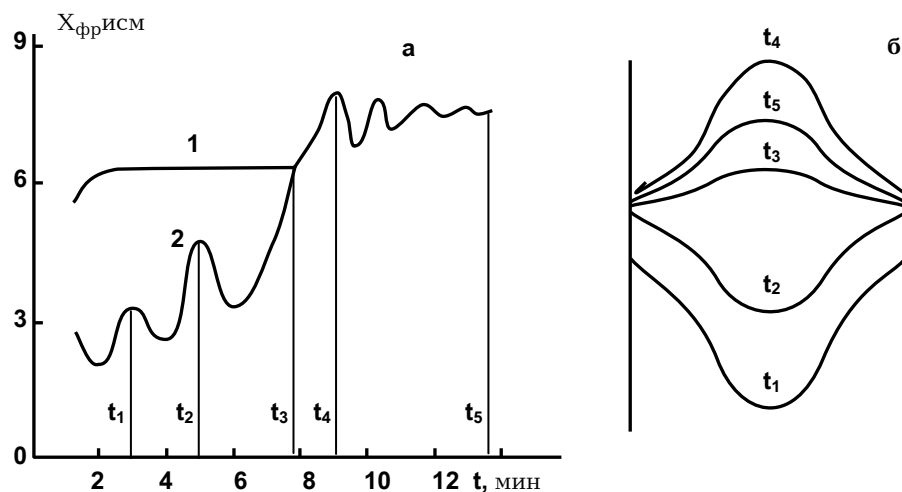


Рис.6 Зависимость $X_{фр}$ от времени (а) для полимеризации (1) и кристаллизации (2) и динамика изменения зоны кристаллизации (б).

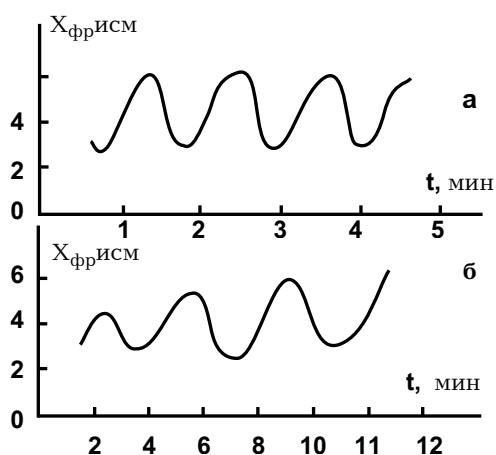


Рис.7 Влияние температуры стенок реактора и потока на характер колебаний
а - $T_{0я}=360K; T_{мя}=350K$;
б - $T_{0я}=360K; T_{мя}=350K$

Уменьшение температур стенок до 350 и потока 360K приводит к потере устойчивости совмещенного полимеризационно-кристаллизационного фронта в виде периодических колебаний (рис. 7а). При дальнейшем уменьшении температуры стенок реактора характер колебания меняется, возрастает амплитуда колебания (рис. 7б). С каждым периодом колебаний волна приближается к выходу из реактора и, когда амплитуда колебания волны доходит до конца реактора, полимеризационно-кристаллизационная

волна безвозвратно выносится из реактора, что приводит к прекращению процесса полимеризации.

Неожиданные результаты были получены при варьировании теплофизических

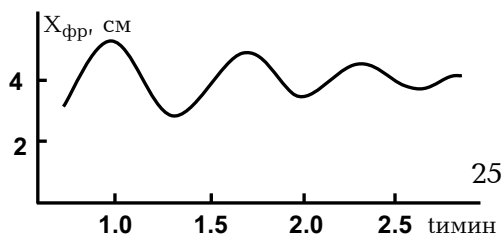


Рис.8 Автоколебательный режим

характеристик плотности и коэффициента теплопроводности. Изменение ρ и λ по ходу численного счета проводилось следующим образом: изначально задавались определенные значения параметров ρ и λ , характерные для кристаллических мономеров. Затем, когда степень кристалличности полимера на волне полимеризации достигала 10%, численный счет продолжался уже до конца процесса с новыми значениями ρ и λ , превышающими их прежние значения. Интервал изменения отношений $\frac{\rho_1}{\rho}$ и $\frac{\lambda_1}{\lambda}$ составлял 1 - 1,2 и 1 - 1,4, соответственно. Здесь ρ , λ , λ_1 , ρ_1 - плотности и коэффициенты для аморфного и кристаллического полимера.

Оказалось, что, начиная со значений $\frac{\rho_1}{\rho} = 1,05$ и $\frac{\lambda_1}{\lambda} = 1,2$, наблюдается

потеря устойчивости стационарных совмещенных полимеризационно-кристаллизационных автоволн. На рис. 8 показано установление стационарного состояния при скачкообразном изменении плотности и коэффициента теплопроводности. Дальнейшее увеличение отношения $\frac{\rho_1}{\rho}$ и

$\frac{\lambda_1}{\lambda}$ не сказывается на характере колебания, а лишь действует на его частоту и амплитуду.

Для разделенных фронтальных режимов полимеризации и кристаллизации также задавались различные значения плотности и коэффициента теплопроводности для процессов полимеризации и кристаллизации. Однако в данном случае, в отличие от предыдущего, сразу же после завершения процесса кристаллизации задавались другие значения ρ и λ . Оказалось, что изменение значений ρ_1 и λ_1 в разумных пределах не влияет на стационарное состояние кристаллизационных автоволн, а лишь действует на расстояние между разделенными волнами. Влияние λ_1/λ при постоянстве ρ на расстояние между полимеризационным и кристаллизационным волнами показано на рис. 9.

Учет сухого трения.

Для процессов фронтальной полимеризации (радикальная, ионная, поликонденсация) скорость распространения меняется от 0,5 до 3 см/мин. Поэтому при численном решении системы (1)', (2) - (3) с начальными и граничными условиями (5), (6)', (7)' скорость передви-

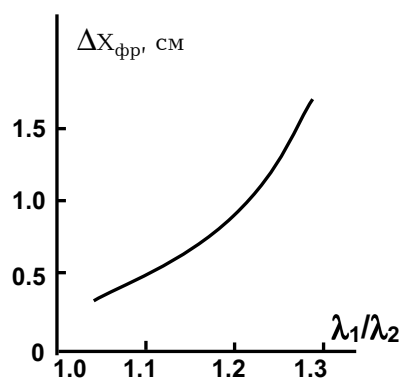


Рис.9а Влияние отношения λ_1/λ_2 на расстояние между полимеризационными и кристаллизационными фронтами.

жения исходной реагирующей смеси и продуктов реакции по каналу трубчатого реактора варьировали в указанных пределах. Однако результаты численного счета показали, что при реальных значениях коэффициента сухого трения кристаллического Со-содержащего металлокомплексного мономера с металлической поверхностью и при значениях скорости перемещения полимера по каналу трубы 0,5-3 см/мин практически не наблюдается диссипативного тепловыделения. Этот результат позволяет считать, что наличие сухого трения не влияет на результаты, полученные в предыдущем параграфе. Варьирование величины $q_{тр}$ показало, что лишь при значениях, в 8-10 раз превышающих реальное значение коэффициента сухого трения в прилегающих к стенкам слоях реактора, происходит плавление кристаллического полимера из-за диссипативного тепловыделения. Образование расплавленного полимера у стенок реактора толщиной 0,4-0,6 мм не влияет на фронтальные тепловые режимы совмещенных процессов полимеризации и кристаллизации.

ՀԱՍՔԱՅԻՆ ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇ ՀԱՐՑԵՐ

Դ. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Լ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Արնդահատ գործողության խողովակային ռեակտորներում, հաշվի առնելով առաջացած պոլիմերի էներգիայի դիսիպացիան ռեակտորի պատերի հետ չոր շփման ժամանակ, իրականացված է ֆրոնտալ պոլիմերացման երկչափ խնդրի դրվածքը: Թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության հիման վրա ցույց է տրված, որ կախված հոսքի և ռեակտորի պատերի ջերմաստիճանից դիտվում է պոլիմերացման-բյուրեղացման ջերմային ալիքների միաձուլում կամ տարանջատում:

Ռեակտորի պատերի և հոսքի ջերմաստիճանների փոփոխությունը ցույց է տվել, որ տարանջատված ջերմային ալիքների համար դիտվում են կայունության կորուստի երկու տարբեր ձևեր՝ կախված բյուրեղական պոլիմերի հալման և ռեակցիոն զոնայից դեպի շրջապատող միջավայր ջերմային կորուստի հետ: Ստացիոնար ջերմային ալիքների կայունության կորուստ դիտվում է նաև առաջացած պոլիմերի ջերմահաղորդականության գործակցի և խտության փոփոխման դեպքում:

Բյուրեղական պոլիմերի չոր շփումը ռեակտորի պատերի հետ բերում է դիսիպատիվ ջերմանջատմանը միայն այն դեպքում, երբ հոսքի արագությունը 8-10 անգամ գերազանցում է ֆրոնտի արագությանը:

SOME PROBLEMS OF THE THEORY OF FRONTAL POLYMERIZATION OF CRYSTALLIC MONOMERS IN FLOWING PIPE REACTOR

D. S. DAVTYAN, L. S. MANUKYAN, A. H. TONNOYAN and S. P. DAVTYAN

A 2-dimensional solid phase frontal polymerization of crystalline monomers in continuous flowing pipe reactors, taking into account energy dissipation at dry friction of the obtained polymer with reactor walls. Basing on the numerical analysis of the results, it is shown polymerization-crystallization thermal waves either merge or split, depending on the flow and walls' temperature.

The variation of walls' and flow temperature reveals that for split thermal autowaves two types of stability loss are observed, related to melting of the crystalline polymer or convective heat transfer from reaction zone to surrounding medium. The stability loss of stationary thermal waves is observed in case of changes in heat conductivity factor and density of the obtained polymer.

The dry friction of crystalline polymer with reactor walls results in dissipative heat release at flow velocities 8 – 10 exceeding that of the front.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Ж. прикл. мех. и теорет. физики, 1979, №1, с.130.
- [2] Ваганов Д.А. // Ж. прикл. мех. и теорет. физики, 1977, №1, с.114.
- [3] Бутаков А.А., Зенин А.М. // Физика горения и взрыва, 1978, №5, с.191.
- [4] Бутаков А.А., Максимов Э.И. // ДАН СССР, 1973, т.209, №3, с.643.
- [5] Максимов Э.И., Смирнов Л.П. // Критические явления распространения фронта при полимеризации. В сб. "Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с.164.
- [6] Максимов Э.И. Закономерности процессов в реакторе вытеснения с учетом продольного переноса и боковых теплопотерь. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка 1977.
- [7] Жирков П.В., Боярченко В.И., Бостанджиян С.А. // Квазистационарный подход к задаче о тепловом взрыве при течении реагирующих сред. В сб. "Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с. 282.
- [8] Жирков П.В., Бостанджиян С.А., Боярченко В.И. // Теорет. основы хим. технологии, 1980, т.14, №5, с.702.
- [9] Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1983, т.268, с. 62.
- [10] Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1983, т.273, с. 1155.
- [11] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.909.
- [12] Вольперт В.А., Мегрובה И.Н., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва, 1985, №4, с.46.
- [13] Помогайло А.Д., Давтян С.П., Тамчак А.А., Джарджималиева Г.И. // Материалы 8-ого Всесоюзного симпозиума. "Химическая физика процессов горения и взрыва", Ташкент, 1986, с.8.
- [14] Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D. // I. Polym. Sci, P.Ch., 1994, v.32, p.1201.
- [15] Савостянов В.С., Помогайло А.Д., Белов Б.С., Критская Д.А., Пономарев А.М. // Изв. АН СССР, Серия хим., 1990, №4, с.768.

- [16] *Gurtis G., Hashenko V.M.* // I. Am. Chem Soc., 1996, v.118, p. 3783.
- [17] *Fortenberry D.I., Pojman I.A.* // j. Polym. Sci. part A: Polym. Chem., 2000, v.38, p. 1129
- [18] *Кипин И.А.* Автореф. дисс. "Макрокинетика кристаллизации полимеров и ее приложение к моделированию процесса получения изделий из поликапроамида" канд. физ-мат. наук, Пермь, 1984.
- [19] *Малкин А.Я., Кипин И.А., Болгов С.А., Бегишев В.П.* // Инж. физ. ж. 1984, т.46, с.124.
- [20] *Бегишев В.П., Кипин И.А., Малкин А.Я.* // ВМС, серия Б, 1982, т.24, №9, с.656.
- [21] *Бегишев В.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я.* // ВМС, серия Б., 1983, т.25, с.343.
- [22] *Волкова Т.В.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности анионной активированной полимеризации α -капролактама" канд. хим. наук. М., 1982.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.437

**ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-
ТИТАНАТА СВИНЦА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ**

**С. Г. ГРИГОРЯН, А. Л. МАНУКЯН, А. Г. АЙРАПЕТЯН, А. М. АРЗУМАНЯН,
Л. Г. РАШИДЯН и А. А. ТРОЗЯН**

Армянский институт прикладной химии “АРИАК”, Ереван

Поступило 10 IX 1999

Предложен модифицированный метод синтеза и описана технология получения тонких пленок цирконата-титаната свинца, допированного лантаном. Для получения тонких пленок и керамических порошков применен золь-гель метод. Для получения золя в реакции Шленка в качестве лантанового прекурсора впервые успешно использован лаурат лантана, обладающий высокой совместимостью с компонентами системы Pb-Zr-Ti.

Пленки формировались на подложках сапфира с или без промежуточного слоя титаната свинца. Проведены рентгеноструктурные и термогравиметрические исследования. Показано, что полученные пленки имеют структуру перовскита. Наличие на подложке сапфира промежуточного слоя из титаната свинца меняет преимущественную ориентацию пленки.

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

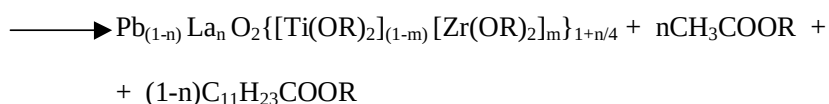
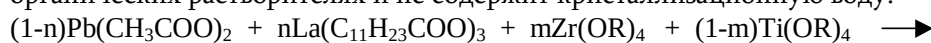
Сегнетоэлектрические тонкие пленки на основе свинца PbTiO_3 . $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в последние годы вызывают к себе все более пристальное внимание [1-3] как потенциально перспективные материалы для применения в пьезоэлектрических детекторах, электрооптических устройствах и ячейках памяти. Одним из методов улучшения селективных характеристик этих материалов является их допирование, в частности, лантаном или ниодимом [4-6].

В настоящей статье описан золь-гель метод получения тонких сегнетоэлектрических пленок титаната цирконата свинца, допированного лантаном (PLZT).

Известны методы получения тонких пленок и порошков PLZT, в которых в качестве лантансодержащего прекурсора применяются

алкоголяты или хлорид лантана. Недостатками алкоголятов лантана являются их высокая склонность к гидролизу на воздухе, малая доступность и, как следствие, высокая стоимость. Известно также, что реакция Шленка является наиболее удобной реакцией для получения комплексных алкоголятов в золь-гель методе получения тонких керамических пленок [7]. Реакция Шленка подразумевает использование ацетата двухвалентного свинца и допанта также в виде соли. При частичной замене ацетата свинца солью лантана, в связи с тем, что валентность лантана отличается от 2 и равняется 3, необходимо вводить корректировку состава по титану и цирконию для соблюдения нужного стехиометрического состава. Применение ацетата лантана в качестве прекурсора [7] имеет недостатки, поскольку последний содержит кристаллизационную воду $[La(CH_3COO)_3 \cdot 5H_2O]$ и ограниченную растворимость в метилцеллозолье.

Нами впервые предлагается использовать лаурат лантана в качестве лантанового прекурсора. Последний обладает высокой растворимостью в органических растворителях и не содержит кристаллизационную воду.



$$n=0.09, m=0.52$$

В качестве среды использовали бутанол(изобутанол) и метилцеллозоль. Переход золя в гель осуществлялся частичным гидролизом золя добавлением разбавленной азотной кислоты или воды в случае использования метилцеллозоля и бутанола (изобутанола), соответственно. Стабильность синтезированных PLZT гелей значительно выше в метилцеллозолье и близка к таковой для PZT гелей [7], поэтому все дальнейшие исследования проводились с использованием метилцеллозоля в качестве растворителя. Конечные концентрации PLZT золя составляли 0,5 М для получения пленок и 1,0 М для получения керамических порошков. Конечная концентрация для гидролизованных растворов (гелей) составляла 0,20 М.

Проведены рентгеноструктурные и термогравиметрические исследования гель-порошка $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.5317}Ti_{0.4908})O_3$ (PLZT). Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ и ТГ) анализы проведены на дериватографе “Q-1500” в температурном интервале 20-700°C со скоростью изменения температуры 10 град/мин на воздухе. Для этих измерений исходная гель с содержанием сушилась на воздухе при 100°C в течение двух часов. Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 1), в температурном интервале 100-150°C наблюдается потеря веса порядка 4-5%, что, по-видимому, обусловлено

испарением остатков растворителя. Повышение температуры позволяет выделить два процесса. Первый процесс в интервале 200-400°C связан с разложением и испарением органических веществ и сопровождается, по-видимому, образованием низковалентных окислов, например Pb. Второй процесс (выше 400°C) обусловлен окислением низковалентных окислов и образованием пирохлорной фазы, а затем, при температурах 490-510°C – перовскитной фазы.

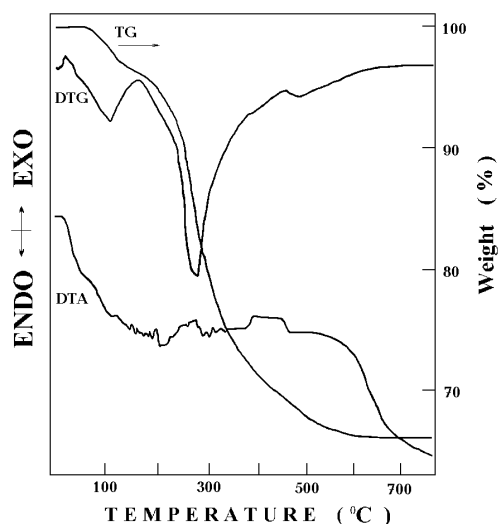


Рис. 1. ДТА, ДТГ и ТГ порошка PLZT.

Для рентгеноструктурных исследований образцы гель-порошков PLZT отжигались при 700°C на воздухе в течение двух часов. Дифрактограмма порошка PLZT представлена на рис.2.

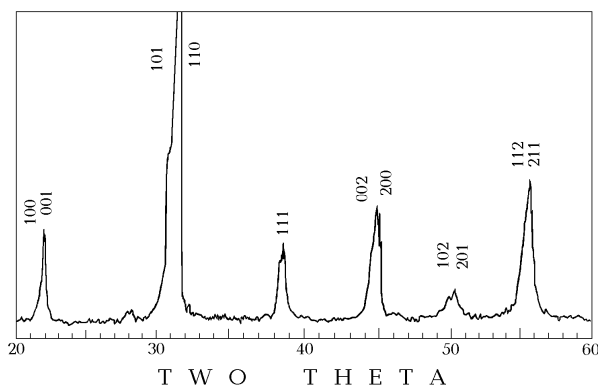


Рис. 2. Дифрактограмма порошка PLZT.

Согласно экспериментальным данным, исследуемые образцы PLZT имеют структуру перовскита и не содержат примесных фаз. Симметрия – тетрагональная класса 4 mm (сегнетоэлектрическая фаза). Рассчитанные из

дифрактограммы параметры решетки соединения PLZT следующие: $a=b=3,950$, $c=4,035$, отношение $c/a - 1,0215$.

Пленки PLZT получали из синтезированной гели с концентрацией 0,2 моль/л на подложках из сапфира (110). Дифрактограмма полученной пленки представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, пленка имеет перовскитную структуру и в отличие от порошка преимущественно ориентирована в направлении (110).

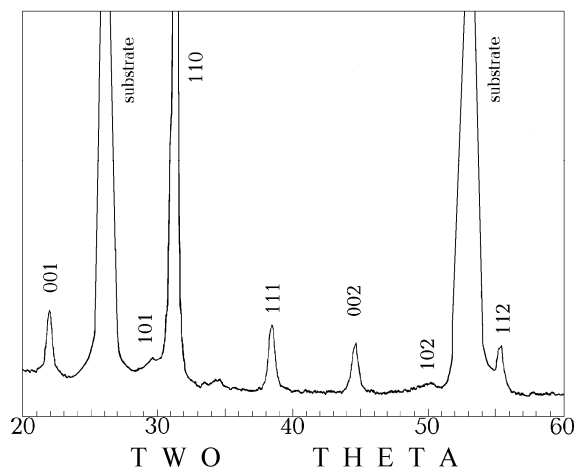


Рис.3. Дифрактограмма пленки PLZT на подложке сапфира (110).

Дифрактограмма пленки PLZT на сапфире с промежуточным слоем из титаната свинца приведена на рис. 4. При сравнении дифрактограмм (рис. 3 и 4) отчетливо видно, что наличие промежуточного слоя титаната свинца меняет преимущественную ориентацию пленки.

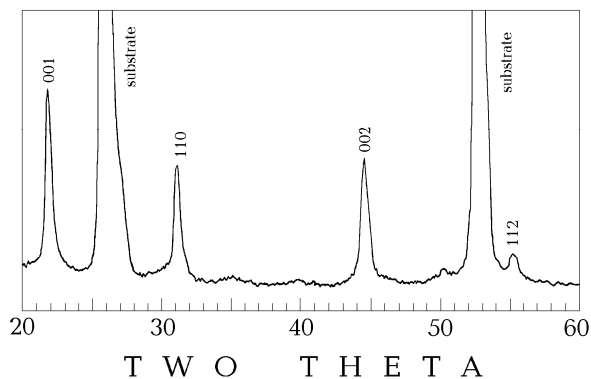


Рис.4. Дифрактограмма пленки PLZT на подложке сапфира (110) с промежуточным слоем титаната свинца.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурные исследования проводились на установке “ДРОН-2,0 2((CuK α))”, а термогравиметрические – на дериватографе “Q-1500” на воздухе со скоростью нагревания 10 град/мин.

Лаурат лантана получали по методике Мехротры [8]. Комплексные алкоголяты циркония получали “in situ” из тетраацетилацетоната циркония по методике [9]. Изопропоксид циркония получали по методике [10].

Получение PLZT геля. 1,726 г (0,0045 моля) ацетата свинца $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{H}_2\text{O})]$ и 50 мл метилцеллозолява помещают в колбу с дефлегматором и добавляют 0,3312 г (0,00045 моля) лаурата лантана $[\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3]$ и 20 мл метилцеллозолява. Ацетат свинца дегидратируют отгонкой азеотропа метилцеллозолява с водой, затем отгоняют метилцеллозолев, доводя общий объем раствора до 20 мл. Отдельно готовят раствор 0,697 г (0,00245 моля) изопропоксида титана $[\text{Ti}(\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O})_4]$ в 20 мл метилцеллозолява, отгоняют метилцеллозолев, доводя объем до 10 мл, смесь охлаждают до 50°C и прибавляют 1,293 г (0,00265 моля) ацетилацетоната циркония $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$ в 20 мл метилцеллозолява. Снова отгоняют метилцеллозолев, доводя объем до 20 мл. Второй раствор прибавляют к первому, отгоняют метилцеллозолев, доводя общий объем до 10 мл. Получают прозрачный раствор красного цвета с концентрацией комплексного алкоголята 0,005 моля в 10 мл раствора.

Для приготовления геля берут 1 мл раствора комплексного раствора и к нему прибавляют 0,144 мл воды и 0,007 мл азотной кислоты + 1,48 мл метилцеллозолява. Смесь оставляют для “созревания” (частичного гидролиза) в течение 24 ч.

Получение PLZT пленок. Исходная гель после фильтрования калибровочной пипеткой наносилась на предварительно химически очищенную подложку. Распыление гели на подложке проводилось на центрифуге со скоростью 3000 об/мин в течение 45 сек. После нанесения гели проводилась сушка при температуре 400°C на воздухе в течение 10 мин. Для достижения определенной толщины пленки вышеописанная операция повторялась 6-8 раз. Вслед за сушкой последнего нанесенного слоя пленка отжигалась в вертикальной печи с автоматическим подъемом температуры в среде кислорода при 700°C в течение 30 мин.

Порошки PLZT получались из высушенных гель-порошков отжигом на воздухе при 700°C в течение двух часов.

Настоящая работа стала возможной благодаря финансовой поддержке Национального фонда развития науки и передовых технологий-NFSAT и американского фонда CRDF. Грант ACH-008-98.

**ԼԱՆԹԱՆՈՎ ԱՎԵԼԱՑՎԱԾ ԿԱՊԱՐԻ ՑԻՐԿՈՆԱՏ-ՏԻՏԱՆԱՏԻ ԲԱՐԱԿ
ԹԱՂԱՆԹԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԶՈՒ-ՀԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

**Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Լ. Հ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ և Ա. Հ. ՏՐՈԶՅԱՆ**

Առաջարկված է լանթանով ավելացված կապարի ցիրկոնատ-տիտանատի բարակ թաղանթների ստացման տեխնոլոգիա և սինթեզի եղանակ: Բարակ թաղանթների և կերամիկական փոշիների ստացման համար կիրառված է զոլ-հել եղանակը: Զոլի ստացման համար Շլենկի ռեակցիայով լանթանային պրեկուրսորի դեպքում առաջին անգամ կիրառված է լանթանի լաուրատը: Անցկացված են թերմոգրավիմետրիկ ուսումնասիրություններ:

**SOL-GEL METHOD OF PREPARATION OF THIN FILMS OF LEAD
TITANATE ZIRCONATE DOPED BY LANTHANUM**

**S. G. GRIGORYAN, A. L. MANUKIYAN, A. G. HAYRAPETYAN,
A. M. ARZOUMANYAN, L. H. RASHIDYAN and A. H. TROZIAN**

The method of synthesis and technology of preparation of thin films of lead titanate zirconate doped by lanthanum are described. For preparation of thin films and ceramic powders sol-gel method has been applied. For preparation of the complexed alkoxide solution lanthanum laurate has been successfully used. The latter has shown high compatibility with the components of the Pb-Zr-Ti system.

The PLZT films was prepared on sapphire substrates with or without lead titanate interlayer. X-ray diffraction and thermal studies have been carried out. The films obtained showed perovskite structure. The interlayer presence changes crystallographic orientation of the films.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sheppard L.M.* // Ceram. Bull., 1992, v. 71, p. 85.
- [2] *Scott J.F., Paz de Araujo C.A.* // Science, 1989, v. 246, p. 1400
- [3] *Gnadinder F.P., Bondurant D.W.* // IEEE Spectrum., 1989, v. 7, p. 30.
- [4] *Dai X., Xu Z., Li J-F., Viehland D.* // J. Appl. Phys., 1995, v. 77(10), p. 3354
- [5] *Dai X., Xu Z., Viehland D.* // J. Appl. Phys., 1995, v. 77(10), p. 5086.
- [6] *Yeh M.H., Liu K.S., Ling Y.C., Wang J.P., Lin I.N.* // J. Appl.Phys., 1995, v.77(10), p. 5335
- [7] *Budd K.D., Dey S.K., Payne D.A.* // British Ceramic Society. Proceedings. London, 1985, v.36, p. 107.
- [8] *Misra S.N., Misra T.N., Mehrotra R.C.* // J. Inorg. Nucl.Chem., 1964, №7, p. 615.
- [9] *Grigoryan S.G., Rashidyan L.H., Arakelova S.V., Mkrtichan N.E., Arzumanyan A.M., Manukyan A.L.* // Chemical J. of Armenia, 1998, v. 51, №2, p.48.
- [10] *Bradley D.C.* // Progr. Inorg. Chem., 1960, v. 2, p. 303.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.27 + 547.711

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ПЕРЕГРУППИРОВКИ ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛКАРБИНОЛОВ**

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

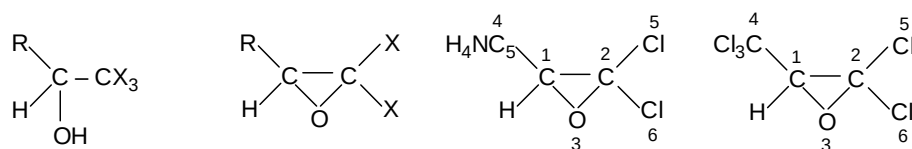
Поступило 10 XI 1999

С помощью метода MNDO изучен механизм реакции перегруппировки тригалогенметилкарбинолов на примерах 2-пиридилтрихлорметил- и бис-трихлорметилкарбинолов. В отличие от всех других подобных карбинолов, продуктами перегруппировки которых являются α -хлоркарбоновые кислоты, бис-трихлорметилкарбинол превращается в трихлоракриловую кислоту. При этом только в данном случае стало возможным выделение промежуточного гем-дихлорэпоксиды. В остальных случаях образование в ходе реакций гем-дихлорэпоксидов было лишь постулировано. Исходя из распределения зарядов на атомах эпоксидных колец 1(2-пиридил)- и 1(трихлорметил)-2,2-дихлорэтиленоксидов ранее было показано, что эти эпоксиды не могут являться ключевыми интермедиатами, на которые непосредственно идет нуклеофильная атака. Расчет заданных структур вторичных карбениевых ионов с пиридильной и трихлорметильной группами, полученными из соответствующих цвиттер-ионов, показал, что карбокатион с трихлорметильной группой существует в изомерной форме, обусловленной 1,2-переносом иона хлора от трихлорметильной группы на карбениевый центр. Образование нового карбокатиона в результате такой изомеризации является причиной аномальной перегруппировки бис-трихлорметилкарбинола. Предложенный механизм реакции перегруппировки тригалогенметилкарбинолов объясняет также относительную стабильность 1(трихлорметил)-2,2-дигалогенэтиленоксидов по отношению к другим постулированным, но экспериментально не обнаруженным эпоксидам. Результаты расчетов подтверждают предположение о том, что в ходе реакций перегруппировки или нуклеофильного замещения тригалогенметилкарбинолов образуются гем-дигалогенэпоксиды. Однако лишь их последующая трансформация в цвиттер-ионы и затем в карбокатионы приводит к образованию конечных продуктов реакций.

Табл. 2, библиограф. ссылки 14.

Тригалогенметилкарбинолы (I) в основной среде подвергаются внутримолекулярной перегруппировке с образованием α -галогенкарбоновых кислот [1,2]. В результате реакций соединений I с моноклеофилами образуются продукты дизамещения вицинального строения, а с бинуклеофилами – пяти- и шестичленные гетероциклические соединения [3-6]. Исходя из результатов этих исследований авторы полагают, что в ходе реакций образуются промежуточные гем-дигалогенэпоксиды II, которые вследствие своей неустойчивости быстро изомеризуются в галогенангидриды α -галогенкарбоновых кислот или в присутствии нуклеофилов подвергаются нуклеофильной атаке по α -углеродному атому эпоксидов (II). Такое заключение сделано на основании результатов реакций карбинолов I с 1,3- и 1,4 бинуклеофилами, свидетельствующих о региоселективности нуклеофильного замещения [5,6]. Из стабильных эпоксидов II известны лишь 1(трихлорметил)-2,2-дигалогенэтиленоксиды [7,8].

Ранее [9] было рассчитано распределение зарядов на атомах 1(2-пиридил) – (III) и 1(трихлорметил)-2,2-дихлорэтиленоксидов (IV). Результаты расчетов показали, что эти эпоксиды не являются ключевыми интермедиатами, по которым непосредственно идет нуклеофильная атака, т.к. полученное распределение зарядов на атомах эпоксидных колец не может привести к факту региоселективности нуклеофильного замещения карбинолов (I). Поэтому реакции I должны классифицироваться как ступенчатые, в которых наряду с эпоксидами II участвует ряд других интермедиатов. Выбор их определяется возможностью раскрытия по связи C(1)-O(3), а также разрыва одной из связей C(2)-Cl эпоксидного кольца, приводящих к образованию цвиттер-ионов V и VI и карбокатионов VII и VIII, соответственно.



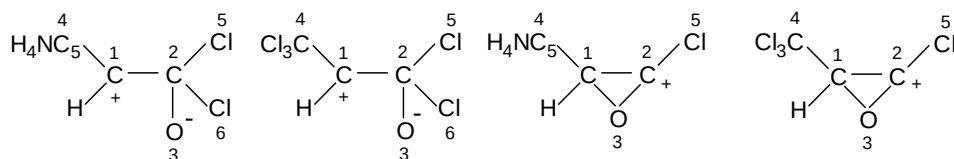
R = H, Alk, Ar; X = Cl, Br

I

II

III

IV



V

VI

VII

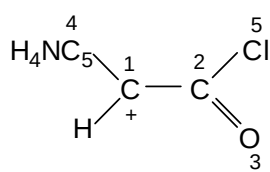
VIII

Если реакция многостадийна, выбор и описание каждого из интермедиатов могут в значительной мере прояснить ее механизм. Знание

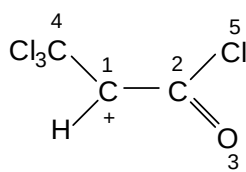
теплот образования возможных интермедиатов, а также их геометрических строений позволяет судить о структуре переходного состояния и, следовательно, о механизме реакции.

С целью изучения механизма перегруппировки тригалоген-метилкарбинолов методом MNDO [10] проведены расчеты предполагаемых интермедиатов, а также продуктов перегруппировки XIII и XIV 2-пиридилтрихлорметил- и бис-трихлорметилкарбинолов, соответственно.

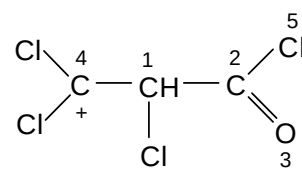
Раскрытие эпоксидов III и IV по связи C(1)-O(3) приводит к образованию цвиттер-ионов V и VI, а разрыв связей C(2)-Cl(6) – к карбокатионам VII и VIII. Исследование геометрического строения этих интермедиатов показывает, что длины связей C(2)-O(3) в структурах V и VI сильно укорочены, а длины связей C(2)-Cl(6) удлинены по сравнению с соответствующими длинами связей в эпоксидах III и IV (табл.1). Индексы Вайберга [11] в V и VI для связи C(2)-O(3) соответственно равны 1,781 и 1,762, а для связи C(2)-Cl(6) – 0,611 и 0,682. В структурах VII и VIII сильно удлинены связи C(1)-O(3) и укорочена связь C(1)-C(2). Все это указывает на тенденцию перехода структур V-VIII в соответствующие карбиниевые ионы IX и X. Геометрическому строению переходных состояний для этих двух различных стадий, приводящих к структурам IX и X, должны соответствовать структуры, связанные с разрывом связей C(3)-Cl(6) и C(1)-O(3) и образованием новой связи C=O.



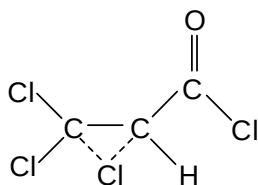
IX



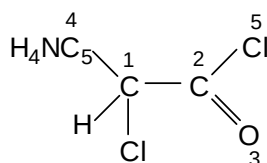
X



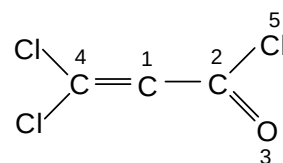
XI



XII



XIII



XIV

Несмотря на то, что значения индексов Вайберга для связи C(2)-Cl(6) в эпоксидах III и IV оказались наименьшими [9], необратимый разрыв этой связи менее вероятен, чем растяжение и разрыв связи C(1)-O(3). Поскольку для сильно эндотермических процессов перехода структур III в VII ((H=957,2 кДж/моль) и IV в VIII ((H=1040,8 кДж/моль) энергия активации не может быть меньше этих величин, то обратимые стадии перехода III в V

((H=192,6 кДж/моль) и IV в VI ((H=279,5 кДж/моль) должны быть энергетически предпочтительными.

Константа равновесия для любой обратимой реакции определяется разностью свободных энергий (ΔG) между реагентами и продуктами реакции:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии процесса, соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура

Степень превращения эпоксидов III и IV в соответствующие цвиттер-ионы V и VI определяются величинами $K_1(III \xrightarrow{\quad} V)$ и $K_2(IV \xrightarrow{\quad} VI)$, которые в свою очередь представляют собой отношения констант скоростей прямой и обратной реакций. Количество интермедиата, присутствующего в реагирующей системе в любой момент времени, зависит от скорости стадии, в которой он образуется, и от скорости его последующего расходования. Поскольку структуры III и IV различаются группами, не принимающими непосредственного участия в процессе раскрытия эпоксидного кольца, то можно ожидать, что их энтропии равновесия могут оказаться одинаковыми. При этом влияние сольватации на два аналогичных процесса не должно приводить к заметному изменению величины ΔG , т.к. изменения в ΔS компенсируются соответствующими изменениями в ΔH [12]. Отношение констант равновесия в предположении, что $\Delta S_1 = \Delta S_2$, можно представить в следующем виде:

$$-RT \ln \frac{K_1}{K_2} = \Delta H_1 - \Delta H_2; \quad \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}}$$

В нашем случае K_1 и K_2 – константы равновесия для стадии перехода эпоксидов III и IV в их соответствующие цвиттер-ионные формы V и VI. Отношение этих констант, равное $4,9(10^{16})$, показывает, что концентрации и, следовательно, скорости образования и расходования цвиттер-иона V должны быть существенно выше соответствующих характеристик для цвиттер-иона VI. Если скорости образования и расходования цвиттер-иона V велики, то выделение промежуточного соединения III становится невозможным.

Таким образом, стабильность эпоксида IV по отношению к III и, очевидно, к другим постулированным, но экспериментально не обнаруженным эпоксидам, обусловлена величинами их относительных констант равновесия K_1 и K_2 .

В цвиттер-ионах V и VI связь C(2)-Cl(6) сильно удлинена, и при ее окончательном разрыве следовало бы ожидать образования карбениевых ионов IX и X. Рассчитанная структура IX показывает укорочение связей C(1)-C(2), C(2)-O(3) и C(1)-C(5) по сравнению с этими же связями в цвиттер-

ионе V. Однако расчет заданной структуры X приводит к изомерному карбокатиону XI. Очевидно, что структура X не соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии и близка по геометрическому строению к структуре переходного состояния (активированный комплекс) для стадии перехода VI в XI.

Поскольку в цвиттер-ионе VI одна из связей C(4)-Cl трихлорметильной группы лежит в одной плоскости с вакантной P_z -орбиталью атома C(1) (двугранный угол Cl-C(4)-C(1)-C(2)(90°), то такое расположение обеспечивает максимальное взаимодействие между ними. Вследствие этого происходит изомеризация карбениевого иона X в термодинамически более выгодную структуру XI. Очевидно, что мостиковая форма XII является переходной структурой в процессе миграции иона хлора с центра C(4) на C(1). В карбокатионе XI связь C(1)-Cl(6) длиннее (табл.1) по сравнению с соседними связями C(4)-Cl (0,1691 и 0,1697 нм), а межатомное расстояние C(4)...Cl(6) равно 0,2707 нм.

Как и следовало ожидать, наибольший положительный заряд в IX находится на атоме C(1), а в XI – на атоме C(4) (табл.2). Такое распределение зарядов предполагает образование соответствующих продуктов перегруппировки XIII и XIV. Отличительная особенность перегруппировки бис-трихлорметилкарбинола состоит в том, что в результате изомеризации карбениевого иона IX в структуру XI образуется хлорангидрид трихлоракриловой XIV, а не 2,3,3,3-тетрахлорпропановой кислоты, которая должна получаться из карбокатиона X. Подобная изомеризация невозможна для всех других карбениевых ионов типа IX, и потому их перегруппировка должна приводить к галогенангидридам α -галогенкарбоновых кислот. При этом если атака иона хлора на карбокатион IX может происходить как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, то в случае карбокатиона X она происходит только внутримолекулярно.

Таблица 1

Длины связей (нм) в структурах III-XIV и их теплоты образования (кДж/моль) по данным MNDO расчетов

Струк- туры	1 – 2	1 – 3	1 – 4	2 – 3	2 – 5	2 – 6	1 – 6	ΔH
III	0,1530	0,1428	0,1500	0,1394	0,1767	0,1772	—	29,96
IV	0,1534	0,1422	0,1535	0,1395	0,1761	0,1771	—	—
V	0,1549	—	0,1431	0,1231	0,1769	0,1900	—	146,10
VI	0,1537	—	0,1521	0,1234	0,1768	0,1857	—	222,58
VII	0,1502	0,1518	0,1484	0,1293	0,1660	—	—	133,46
VIII	0,1503	0,1490	0,1543	0,1299	0,1658	—	—	987,25
IX	0,1503	—	0,1396	0,1206	0,1765	—	—	894,73
XI	0,1549	—	0,1513	0,1201	0,1766	—	0,1784	855,21
XIII	0,1537	—	0,1520	0,1210	0,1785	—	0,1803	781,58
XIV	0,1493	—	0,1355	0,1211	0,1786	—	0,1757	—74,89
								—
								153,40

Заряды на атомах в структурах III-XIV по данным MNDO расчетов

Струк- туры	C(1)	C(2)	O(3)	C(4)	Cl(5)	Cl(6)
III	0,133	0,187	-0,233	0,008	-0,078	-0,093
IV	0,039	0,189	-0,190	0,229	-0,048	-0,071
V	0,361	0,426	-0,372	-0,137	-0,382	-0,394
VI	0,380	0,398	-0,371	0,112	-0,265	-0,273
VII	0,248	0,310	-0,063	-0,101	0,244	-
VIII	0,129	0,302	-0,013	0,141	0,302	-
IX	0,291	0,247	-0,127	-0,122	-0,073	-
XI	-0,035	0,264	-0,085	0,338	-0,088	-
XIII	0,122	0,308	-0,213	0,001	-0,170	-0,147
XIV	-0,068	0,360	-0,190	0,124	-0,168	-0,035

Исходя из строения продуктов нуклеофильного замещения бис-тригалогенметилкарбинолов можно сделать вывод, что указанная изомеризация карбениевого иона X не успевает реализоваться и первичная атака нуклеофила идет по атому C(1) [7,13,14]. Более того, под действием третичных аминов смешанные хлор-, бромсодержащие гексагалогенизопропанола подвергается изомеризации с образованием галогенангидридов (-галогенкарбоновых кислот [13]. Такое поведение обусловлено блокировкой карбениевого центра X неподеленной парой третичного амина, в результате чего становится невозможным 1,2-перенос иона хлора с атома C(4) на атом C(1), и галогенид-ион, находящийся во внешней сфере образующейся аммониевой соли, атакует атом C(1).

Расчет структур III-XIV, которые могут образоваться при последовательной трансформации реагентов в продукты, приводит к объяснению экспериментально наблюдаемой стабильности эпоксида IV по сравнению с другими эпоксидами и выявлению причины аномальной перегруппировки бис-трихлорметилкарбинола. Результаты расчетов рассматриваемых интермедиатов подтверждают предположение о том, что в ходе перегруппировки или нуклеофильного замещения карбинолов I образуются гем-дигалогенэпоксиды II. Однако лишь последующая их трансформация в карбениевые ионы типа IX, X или XI приводит к образованию конечных продуктов реакций.

**ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների վերախմբավորման ռեակցիայի մեխանիզմը 2-պիրիդիլտրիքլորմեթիլ- և բիս-տրիքլորմեթիլկարբինոլների օրինակների վրա MNDO մեթոդի օգնությամբ: Ի տարբերություն մյուս նույնատիպ կարբինոլների, որոնց վերախմբավորման արգասիքները հանդիսանում են α -հալոգենկարբոնաթթուներ, բիս-տրիքլորմեթիլկարբինոլը վերախմբավորվում է տրիքլորակրիլաթթվի: Ընդ որում միայն այդ դեպքում է հնարավոր դառնում միջանկյալ հեմ-դիքլորէպօքսիդի անջատումը: Նախկինում ցույց է տրվել, որ 1(2-պիրիդիլ)- և 1(տրիքլորմեթիլ)-2,2-դիքլորմեթիլէնօքսիդները, էպօքսիդային օղակների վրա լիցքերի բաշխման հետևանքով, չեն կարող հանդիսանալ ինտերմեդիատներ, որոնց վրա անմիջականորեն ընթանա նուկլեոֆիլ հարձակում: Տրված 1(2-պիրիդիլ)- և 1(տրիքլորմեթիլ)խմբերով կարբկատիոնների հաշվարկները ցույց են տալիս, որ վերջինս գոյություն ունի մի այլ իզոմերային ձևում: Նոր առաջնային կարբկատիոնի առաջացումը հանդիսանում է բիս-տրիքլորմեթիլ-կարբինոլի անոմալ վերախմբավորման պատճառը: Տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների վերախմբավորման ռեակցիայի առաջարկված մեխանիզմը՝ բացատրում է նաև 1(տրիքլորմեթիլ)-2,2-դիհալոգենմեթիլէնօքսիդների հարաբերական կայունությունը մնացած ուրիշ պոստուլացված, բայց փորձով չհայտնաբերված էպօքսիդների նկատմամբ: Հաշվարկների արդյունքները հաստատում են այն ենթադրությունը, որ տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների վերախմբավորման կամ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների ընթացքում առաջանում են հեմ-դիհալոգենէպօքսիդներ: Սակայն միայն նրանց հաջորդական փոխարկումները ցվիտտեր-իոնների և այնուհետև կարբկատիոնների բերում է այդ ռեակցիաների վերջնական արգասիքների առաջացմանը:

**QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE MECHANISM
OF TRIHALOGENMETHYLCARBINOLS REARRANGEMENT**

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

The mechanism of the rearrangement reaction of trihalogenmethylcarbinols has been studied by MNDO method at the instance of 2-pyridyltrichloromethyl- and bis-trichloromethylcarbinol. Unlike all other similar carbinols, the rearrangement products of which are α -chlorocarbonic acids, bis-trichloromethylcarbinol turns into the trichloroacrylic acid. And only in this case evolving of intermediate hem-dichloroepoxide gets possible. In any other case hem-dichloroepoxides formation during the reaction was only postulated. It has been shown earlier, proceeding from the charge distribution on epoxide ring atoms of 1(2-pyridyl)- and 1(trichloromethyl)-2,2-dichloroethylepoxides, that these epoxides can't be the key intermediates, on which nucleophyl attack takes place immediately. The calculation of the given structures of secondary carbonic ions with pyridyl- and trichloromethyl groups, obtained from the corresponding zwitter-ions showed that carbocation with trichloromethyl group exists in

isomer form, stipulated by the 1,2-transfer of chloride-ion from the trichloromethyl group on the carbonic centre. Formation of the new carbocation as result of such isomerisation is the reason of abnormal rearrangement of bis-trichloromethylcarbinol. The suggested mechanism of rearrangement reaction of trihalogenmethylcarbinols explains also the relative stability of 1(trichloromethyl)-2,2-dihalogenethylenoxides as related to the other postulated, but not discovered experimentally epoxides. Calculations results confirm the supposition that hem-dihalogenepoxides are formed during the rearrangement or nucleophylic substitution reactions of trihalogenmethylcarbinols. However, only their subsequent transformation into the zwitter-ions and then carbocations leads to the formation of final reaction products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Reeve W., McKee R.Y., Brown R., Lakshmanan S., McKee G.A.* // *Canad. J. Chem.*, 1980, v. 58, N5, p. 485.
- [2] *Reeve W., Barron E.R.* // *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, №13, p. 1917.
- [3] *Weizman G., Shulzbacher M., Bergman E.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, №3, p. 1153.
- [4] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Ханамиян А.А., Аветисян А.А.* // *ЖОрХ*, 1988, т. 24, вып. I, с. 220.
- [5] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1986, т. 39, №11, с. 685.
- [6] *Гукасян А.О., Аббас Ш.С., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Уч. зап. ЕГУ*, 1990, №2, с. 97.
- [7] *Neunhoeffter O., Spange A.* // *Ann.*, 1960, bd. 632, №1-3, s. 22.
- [8] *Гукасян А.О., Гукасян Н.Т., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1992, т. 45, №1-2, с. 79.
- [9] *Мхитарян А.В., Аветисян А.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2001, т. 54, №1-2, с. 56.
- [10] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, №15, p. 4899.
- [11] *Борисова Н.П.* Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии. Л., Изд. ЛГУ, 1981, с. 273.
- [12] *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., Мир, 1977, с. 172.
- [13] *Галстян Л.Х., Гукасян А.О., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1994, т. 47, №1-3, с. 146.
- [14] *Галстян Л.Х., Гукасян А.О., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1996, т. 49, №1-3, с. 112.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.128 + 546.55

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МЕТИОНИНА
С ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

**Տ. Կ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Կ. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՍԵՏՐՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ,
Գ. Տ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ե. Յ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ**

Ереванский государственный университет

Поступило 4 II 2000

Методом ЯМР ^1H и йодометрии изучена кинетика и механизм реакции метионина (Met) с гидропероксидом кумола (ГПК- ROOH) в водной среде в интервале температур 303-333 К. Показано, что в отличие от других природных аминокислот Met непосредственно взаимодействует с ГПК, в ходе реакции окисляясь, превращается в метионинсульфоксид. Скорость реакции выражается кинетическим уравнением:

$$W_o = -d[\text{ROOH}]/dt = K[\text{Met}]_o[\text{ROOH}]_o.$$

Температурная зависимость константы скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса (энергия активации в Дж/моль):

$$K = (1,59 \pm 0,04) 10^8 \exp [-52000 \pm 400/RT], \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Установлено, что при комплексообразовании гидропероксид координируется с метионином через электронную пару серы. Состав комплекса 1:1. На основании экспериментальных данных приводится предполагаемая схема реакции.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

В живом организме окисление белков, липидов, углеводов и других веществ протекает с образованием промежуточных гидропероксидных соединений, распад которых может привести к образованию свободных радикалов, которые в свою очередь могут взаимодействовать с кислородом, водой, образуя новые активные радикалы, способные разлагать липидные и протеиновые слои клетки, тем самым, провоцируя окислительный стресс и деструкцию тканей [1]. Предотвращение этих нежелательных процессов имеет важное значение для сохранения и жизнедеятельности живых организмов. Поэтому поиск антиоксидантов и стабилизаторов для этих процессов является одним из главных целей наших исследований. Ранее

нами было изучено влияние аминокислот, а также их комплексов с переходными металлами на распад гидропероксидов кумола и трет-бутила (модельные объекты). В работах [2-5] показано, что многие природные аминокислоты, такие, как глицин, аланин, валин, гистидин, лизин и другие в водной среде не влияют на распад гидропероксидов, однако в присутствии щелочи комплексы этих аминокислот с ионами металлов проявляют каталитическую активность на распад гидропероксидов. В отличие от этих аминокислот в присутствии одного только метионина (α -амино- γ -метилмеркаптомасляная кислота $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$) происходит распад гидропероксида. Цель данной работы – выяснение кинетики и механизма этой реакции, объяснение этого явления, получение новых кинетических параметров (константы скоростей, предэкспонент, энергия активации, влияние pH и др.) для использования их в моделировании изучаемых систем. В статье приводятся результаты исследования кинетики и механизма реакции ГПК с Met в водной среде в интервале температур 303-333 К. За ходом реакции следили как по уменьшению концентрации гидропероксида (йодометрически), так и по образованию (накоплению) одного из продуктов реакции метионинсульфоксида по методу ЯМР ^1H . Для установления точности йодометрического метода параллельно проводились определение гидропероксида независимым физическим способом-методом газожидкостной хроматографии.

Данные ЯМР ^1H исследований

Для выяснения механизма взаимодействия гидропероксида с метионином результаты кинетических исследований сопоставлены с данными ЯМР ^1H . Спектры ЯМР сняты на спектрометре “TESLA BS-497” (100 МГц) в D_2O . Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта – трет-бутилового спирта. Как видно из приведенных на рис. 1 спектров (приведена только часть спектров – от 0 до 3 м.д.), синглет при 2,1, который соответствует группам d(CH₃) b(CH₂) метионина, уменьшается. В области 2,7 м.д. наблюдается синглет от d(CH₃) b(CH₂) метионинсульфоксида, который в ходе реакции увеличивается. На спектрах ЯМР четко видны эти сигналы.

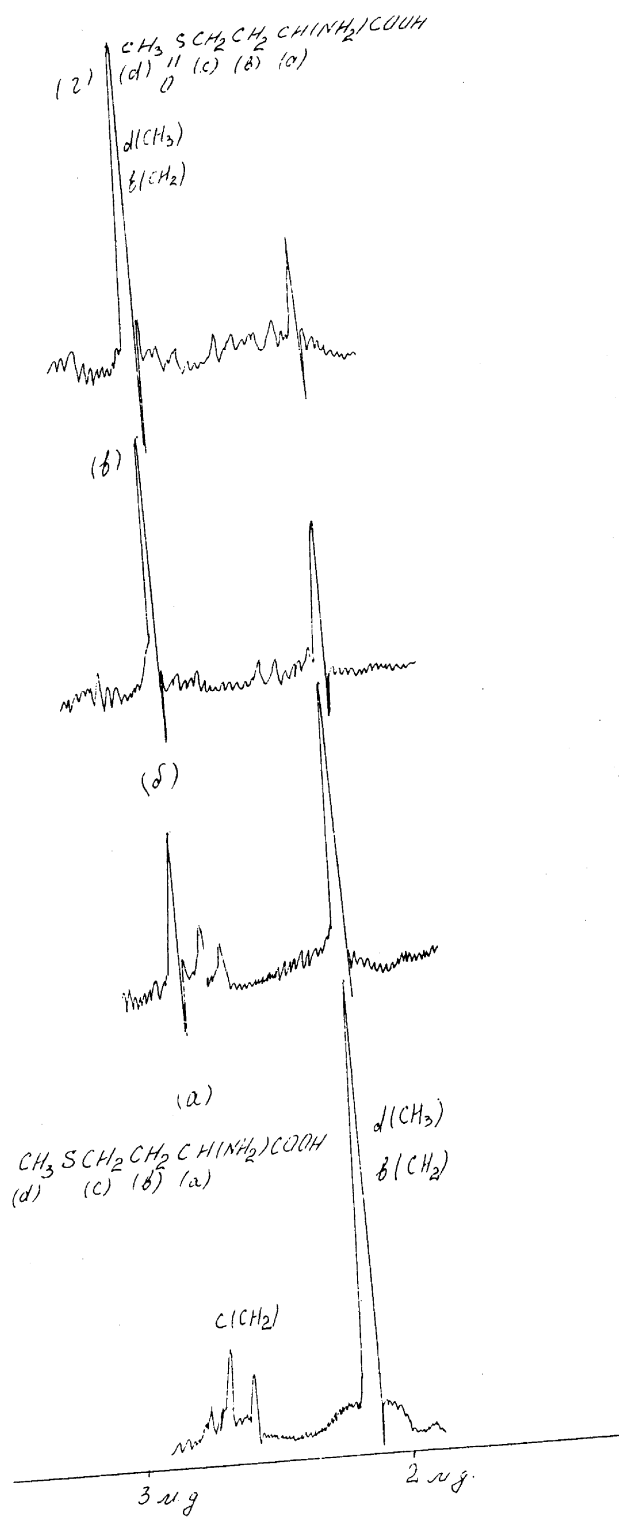


Рис. 1. ЯМР ^1H спектры реакционной смеси ГПК–Met при $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Met}]_0 = 0,05$ моль/л. $t=0$ (а), $t=30$ мин (б), $t=90$ мин (в), $t=120$ мин (г).

Кинетические исследования реакции ГПК-Мет

За скоростью реакции следили йодометрическим методом [6].

Из литературы [7] известно, что метионин также можно определить методом йодометрии, что основано на окислении метионина раствором йода в фосфатном буфере (при определенных количествах Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4) с $\text{pH} \sim 7,5$.

В нашем случае при йодометрическом определении ГП [6] реакционная проба (1 мл) добавляется в ледяную уксусную кислоту (10 мл), которая создает кислую среду с pH примерно 5, при которой метионин превращается в соль (а КJ в HJ) и которая уже не реагирует с йодом. Однако, невзирая на этот факт, для устранения всякого сомнения о якобы возможном расходе йода (выделенного по реакции: $\text{ROOH} + 2\text{HJ} - \text{ROH} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$) при взаимодействии с метионином, имеющимся в пробе, нами проведено (параллельно с йодометрическими) количественное определение гидропероксида в пробах реакции другим независимым способом – методом газо-жидкостной хроматографии [9-10] на приборе “Varian Model-3600”, колонка – стеклянный капилляр “J & W Scientific DB-5” (15 м), диаметр-0,53 мм, ширина пленки жидкой фазы 1,5 мк, поток газа – гелия – 20 мл/мин, подающий газ – 40 мл/мин. Условия хроматографии: от 50 (1 мин) до 150°C (градиент 10-15°C в мин), испаритель 80°C, детектор 150°C (пламенно-ионизационный). В качестве внутреннего стандарта использовалось необходимое рассчитанное количество ацетона. Данные анализа приведены в таблице.

Таблица

Хроматографические данные анализа расхода гидропероксида в реакции ГПК-Мет при 40°C, $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Met}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$

t, мин	Хромат м ГПК, г	P-X, моль/л	X, моль/л	X/P-X
0	0,0466	0,0307	0	0
30	0,0347	0,0228	0,0079	0,347
50	0,0293	0,0193	0,0114	0,590
70	0,0229	0,0151	0,0156	1,003
90	0,0202	0,0133	0,0174	1,307

Экспериментальные результаты (расход гидропероксида X во времени t), полученные на основании хроматографического анализа гидропероксида, совпадают с данными йодометрического анализа гидропероксида кумола (в пределе ошибки 3%). Константа скорости реакции ГПК-Мет при 40°C, рассчитанная по данным таблицы, составляя графическую зависимость X/P-X от t, получилась: $K = 0,407 \text{ л/моль·мин}$, что вполне совпадает со значением, полученным

нами йодометрическим анализом гидропероксида – $K_p^{гр} = 0,411 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$. Итак, полученные значения констант скоростей, определенные двумя независимыми методами, подтверждают, что в пробе реакционной системы ГПК+Met истинное количество гидропероксида можно определить методом йодометрии, не боясь присутствия метионина (при проведении определения ГПК в наших условиях).

Определена начальная скорость (W_0) реакции, зависимость которой от исходных концентраций гидропероксида и метионина выражается законом первого порядка. Начальные скорости рассчитаны по кривым $x = f(t)$. Соотношение $W_{0Met}/[Met]$ и $W_{0ГПК}/[ГПК]$ постоянно. Это означает, что порядок реакции по реагентам (метионину и гидропероксиду) равняется единице. За скоростью реакции следили также по уменьшению концентрации метионина. Из спектров ЯМР 1H (рис.1) рассчитана $[Met]=f(t)$. По этим данным определены значения констант скоростей по уравнению $K=A/At(A-x)$, где A – исходная; $(A-x)$ – текущая концентрация метионина; K – константа скорости реакции, рассчитанная по расходу метионина (рис.1а). Например, при 313K значение $K^{гр} = 0,411$ (по расходу ГПК) и $0,400 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ (по расходу Met), т.е. они в пределах ошибки эксперимента совпадают. Таким образом, скорость реакции выражается следующим уравнением второго порядка: $W_0 = -d[ROOH]/dt = K[Met]_0[ROOH]_0$.

Определена температурная зависимость константы скорости реакции в интервале температур 303-333 K (рис. 2а, б). Значения констант скоростей определены графически по рис.2а, составленному согласно кинетическому уравнению $K = x/tP(P-x)$, где K – константа скорости реакции ($\text{л/моль}\cdot\text{мин}$), P и $(P-x)$ – исходная и текущая концентрации гидропероксида (моль/л). Из рис.2а по тангенсу уклона прямых $tg\varphi = x/t(P-x) = KP$ определены значения констант скоростей при различных температурах: 333-1,90; 323-0,722; 313-0,411; 303 K-0,200 $\text{л/моль}\cdot\text{мин}$.

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис.2б). По этому рисунку графически определены средние значения энергии активации и предэкспонента реакции: $E_{гр}=12400 \text{ кал/моль}=52000 \text{ Дж/моль}$ и $PZ=1,59\cdot 10^8$.

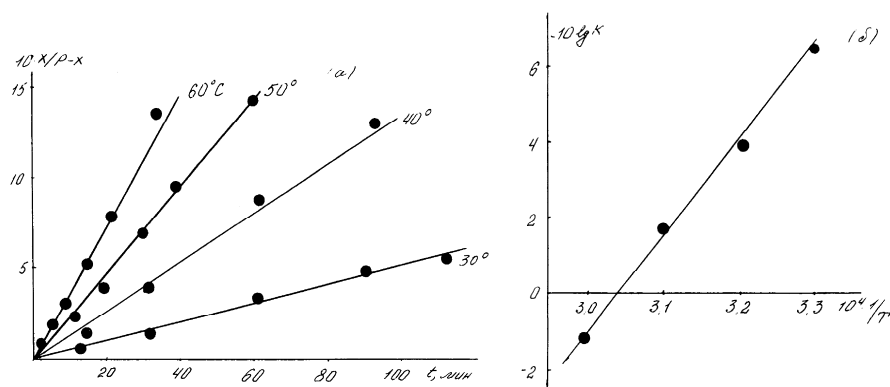


Рис. 2. (а) Зависимость функции $X/P-X$ от времени при различных температурах, (б) зависимость констант скорости от температуры в аррениусовских координатах.

Для выяснения механизма этой реакции изучена возможность образования промежуточного комплекса гидропероксида с метионином и сделана попытка выявить природу активного центра в молекуле метионина. Поэтому реакцию проводили не только в нейтральной (когда в реакционной системе имеем молекулярную и цвиттерионную формы метионина), но и в щелочной (когда блокирована карбоксильная $-COOH$ группа) и в кислой средах (когда блокирована амино- NH_2 группа аминокислоты). Данные приведены на рис.3, из которого видно, что скорость реакции при указанных условиях практически не меняется. Это означает, что ни карбоксильная, ни аминная группы метионина не являются реакционным центром. Очевидно, что этим центром является атом серы метионина.

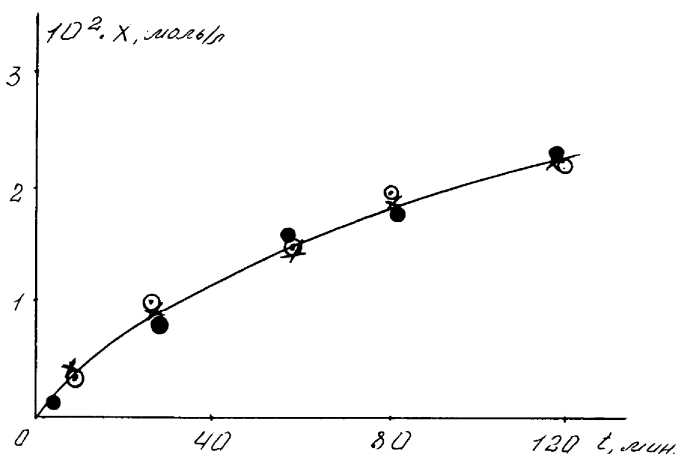
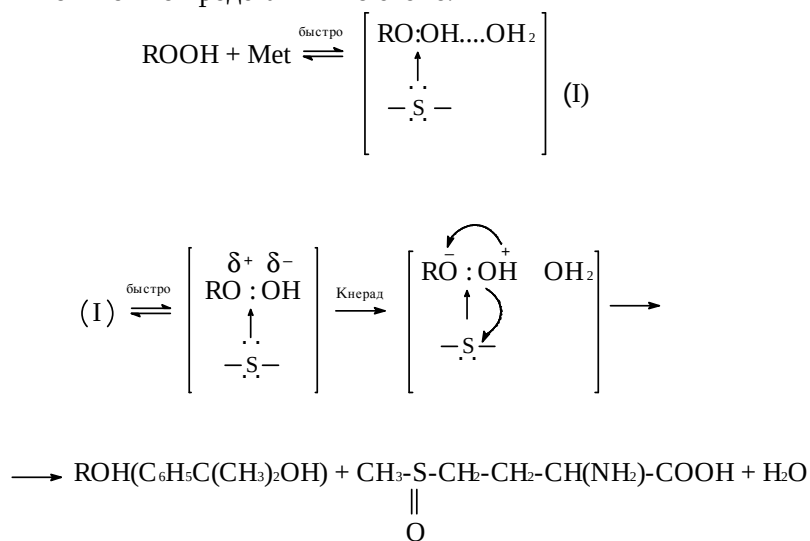


Рис. 3. Влияние щелочи и кислоты на реакцию ГПК-Met при 313K, x – $[ГПК]_0 = [Met]_0 = 0,05$ моль/л, o – $[ГПК]_0 = [Met]_0 = [KOH]_0 = 0,05$ моль/л, * – $[ГПК]_0 = [Met]_0 = [H_2SO_4]_0 = 0,05$ моль/л.

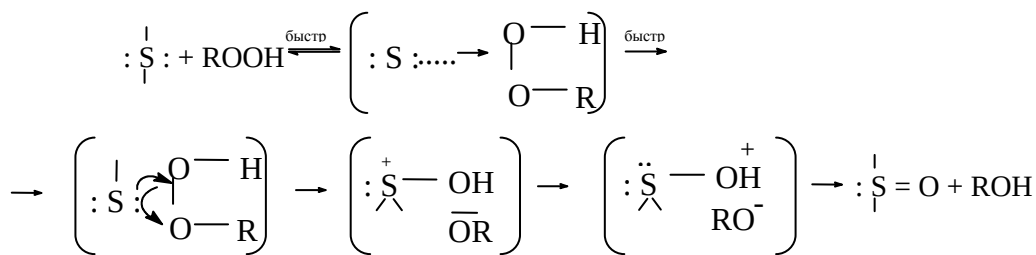
Обсуждение результатов

Нами было показано, что многие аминокислоты (глицин, лизин, гистидин, глутамин и др.) не реагируют с гидропероксидами в водных средах, а становятся активными только в присутствии щелочей и ионов металлов [2-5]. Продолжая эти исследования, мы столкнулись с новым интересным явлением, когда серусодержащая аминокислота метионин $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ непосредственно взаимодействует с гидропероксидом. Кинетическим и ЯМР ^1H методами показано, что образуется комплекс ГПК-Met состава 1:1 и что конечными продуктами реакции являются метионинсульфоксид $\text{CH}_3\text{-S(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ и фенилизопропанол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{OH}$. Мягкие условия, выбранные нами для реакции ГПК-Met, обеспечивают окисление метионина до метионинсульфоксида, а в жестких условиях метионин, как известно, окисляется до метионинсульфона [8]. Порядок реакции по реагирующим компонентам равняется единице, а суммарный порядок – двум, что вытекает из закона скоростей реакции (1), причем в интервале температур 303(333 К эта закономерность не меняется. С целью выяснения предполагаемого механизма комплексообразования между реагентами исследовано влияние щелочи и кислоты на скорость реакции (рис.3). Установлено, что реакционным центром в молекуле метионина является атом серы, электронная пара которой участвует в комплексообразовании.

Таким образом, сопоставляя полученные нами спектроскопические и кинетические данные механизм реакции между гидропероксидом кумола и метионином можно представить по схеме:



Окисление метионина можно представить также следующей схемой:



ԿՈՒՍՈ ԼԻ ՀԻՂԴՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՄԵԹԻՈՆԻՆԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

**Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Յա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ**

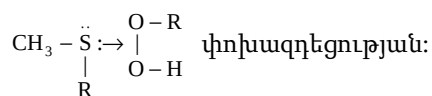
ՄՄՌ ¹H և յոդոմետրիայի եղանակներով ուսումնասիրվել է կոմոլի հիդրոպերօքսիդի (ROOH) և մեթիոնինի (Met) միջև ընթացող ռեակցիայի կինետիկան և մեխանիզմը ջրային միջավայրում 303-333K ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի հետևանքով մեթիոնինը օքսիդանում է մինչև մեթիոնինսուլֆօքսիդ: Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է երկրորդ կարգի կինետիկական հավասարումով՝

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]/dt = k[\text{Met}]_0 [\text{ROOH}]_0:$$

Ռեակցիայի արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է Արենիուսի հավասարումով՝

$$K = (1,59 \cdot 10^4) \exp[-52000 + 400/RT], \text{ 1/մոլ.ր.}$$

Պարզված է, որ ռեակցիայի սկզբնական փուլը 1:1 բաղադրությամբ ROOH-մեթիոնին կոմպլեքսի առաջացումն է: Կոմպլեքսագոյացումը հետևանք է



THE KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE WITH METHIONINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

**S. K. GRIGORYAN, K. R. GRIGORYAN, G. G. PETROSYAN, G. L. GRIGORYAN,
G. S. GRIGORYAN and E. Ja. VARDANYAN**

In our early works it has been shown that many natural aminoacids such as glycine, histidine, lysine, glutamine and others don't react with cumene hydroperoxide (CHP) in aqueous solutions and they became active only at the presence of hydroxides and metal ions. In this conditions aminoacid-metal complexes are formed, which can be used as model homogen catalizators able to decompose hydroperoxides (ROOH). And only S-containing aminoacid methionine (Met)-CH₃-S-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH at the absence of hydroxide and metal ion reacts with hydroperoxide.

By NMR ^1H and iodometric methods the kinetics and mechanism of CHP decomposition under the influence of methionine has been investigated in aqueous solutions at 303-333K temperature range.

From the analysis of NMR ^1H data it has been determined the products of the reaction which are: methioninesulphoxide $\text{CH}_3\text{-S(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ and phenylisopropylalcohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{OH}$. The reaction obeys the second order rate law:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]/dt = K[\text{ROOH}]_0[\text{Met}]_0$$

The temperature dependence of the rate constant submits to the Arrhenius equation:

$$K = (1,59 \pm 0,04) \cdot 10^8 \exp [-52000 \pm 400/RT], \text{ l/mol}\cdot\text{m}.$$

In order to find out the mechanism of the reaction influence of hydroxides and acids has been investigated. It has been established that the first step of the reaction is the 1:1 ROOH-Met intermediate complexformation. The sulfur atom of the methionine is the donor atom to which hydroperoxide coordinates.

Based on experimental data a probable mechanism of ROOH-Met reaction is given.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Carrico R.J., Deutch H.F. // J. Biol. Chem., 1995, 245, p.723.
- [2] Григорян С.К., Варданян Е.Я. // Арм. хим. ж., 1990, т.43, №4, с.217.
- [3] Григорян С.К., Григорян К.Р. // Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1990, т. 1 (173), с.74.
- [4] Григорян С.К., Григорян К.Р., Григорян Г.Л., Варданян Е.Я., Маркарян Ш.А. // Арм. хим. ж., 1992, т.45, №3-4, с.284.
- [5] Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Арм. хим. ж., 1997, т.50, №3-4, с.15.
- [6] Григорян С.К., Варданян Е.Я., Мелконян Л.Г. // Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1973, т. 3, с. 70.
- [7] Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической химии // под ред. Т.Л. Сенова. М., 1978, с. 225.
- [8] Кнунянц И. Л. Химический энциклопедический словарь, 1983, с. 339.
- [9] Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию, М., Мир, 1970, с. 142.
- [10] Вяхирев Д.А., Шушунова А.Р. Руководство по газовой хроматографии, М., Высшая школа, 1975, с. 125.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.712.1.054

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛИЕВЫХ И ПРЕИМУЩЕСТВЕННО КАЛИЕВЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ С СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, БЛИЗКИМ К ИСТИННЫМ РАВНОВЕСНЫМ КОНЦЕНТРАЦИЯМ SiO_2 В СИСТЕМЕ $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

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

Показано, что гидромносиликаты двухвалентных элементов являются хорошими обескремнивающими добавками к калиевым и калий-натриевым алюминатным растворам, образующимся при переработке щелочными способами высококалийных алюмосиликатных (нефелиновых и псевдолейцитовых) пород. При взаимодействии гидромносиликатов двухвалентных металлов с алюминатными растворами из них в твердую фазу переводится более 75% растворенного диоксида кремния, а содержание SiO_2 в обескремненных растворах, направляемых на карбонизацию, уменьшается до значений, близких к истинным равновесным концентрациям SiO_2 в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Табл. 3, библиограф. ссылок 20.

Возможные области применения глинозема в значительной степени зависят от дисперсности и чистоты (в основном по содержанию диоксида кремния и щелочных элементов, которое строго лимитируется [1]) исходного гидроксида алюминия [2]. Согласно принятой технологии [2,3], малощелочной малокремнеземистый высокодисперсный альфа-глинозем (корунд) (ММВК), соответствующий техническим требованиям [1], получается кальцинацией технического гидроксида алюминия (ТГА) с промежуточной или последующей очисткой от содержащихся в нем примесей нерастворимых соединений SiO_2 и R_2O и тонким измельчением.

Альтернативным существующему способу приготовления ММВК является направление, заключающееся в воспрепятствовании попаданию SiO_2 и R_2O в $\text{Al}(\text{OH})_3$ и образованию крупных кристаллов ТГА на стадии его синтеза при обескремнивании и карбонизации щелочных алюминатных растворов.

Алюминатные растворы, образующиеся при выщелачивании алюминатных спеков и поступающие на обескремнивание, пересыщены по кремнезему и содержат SiO_2 на уровне его метастабильной равновесной концентрации, а содержание SiO_2 в растворах после обескремнивания, направляемых на карбонизацию, приближается к истинным равновесным концентрациям SiO_2 в системе $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Известно, что равновесные концентрации SiO_2 в чисто калиевых алюминатных растворах (KAlO_2) или в преимущественно калиевых алюминатных растворах (RAlO_2) выше, чем в натриевых алюминатных растворах (NaAlO_2) [4], в связи с чем обескремнивание KAlO_2 и RAlO_2 проходит труднее, а карбонизация лучше, чем NaAlO_2 [2,4].

Сравнение условий обескремнивания алюминатных растворов, обеспечивающих минимальное остаточное содержание диоксида кремния в растворах, с условиями их карбонизации, способствующими получению гидроксида алюминия, чистого по SiO_2 и R_2O , показывает [2-4], что для выделения чистого $\text{Al}(\text{OH})_3$ из алюминатных растворов, по-видимому, целесообразно проводить их неглубокое обескремнивание, а карбонизацию частично обескремненных растворов осуществлять в условиях, обеспечивающих выделение $\text{Al}(\text{OH})_3$ с заданными свойствами.

Целью настоящей работы было установление возможности проведения обескремнивания KAlO_2 и RAlO_2 с добавками гидромносиликатов Me^{2+} (где $\text{Me}^{2+}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$).

Экспериментальная часть

Для обоснования возможности применения гидромносиликатов (ГМС) Me^{2+} в качестве обескремнивающих добавок и определения предела и условий перехода SiO_2 в твердую фазу при обескремнивании KAlO_2 и RAlO_2 с ГМС Me^{2+} необходимо знать величину их истинной растворимости в этих растворах. Эта величина, определяющая в конечном счете глубину обескремнивания, устанавливается по концентрации SiO_2 в равновесных растворах.

Исследование растворимости ГМС Me^{2+} в KAlO_2 и RAlO_2 и процесса их обескремнивания с добавками $\text{MeSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проводилось на синтетических алюминатных растворах, близких по составу к производственным растворам. Алюминатные растворы имели следующий состав, г/л: $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}} \cong 150$, $\text{R}_2\text{O}_{\text{кауст.}} \cong 135$, $\text{R}_2\text{O}_{\text{карб.}} \cong 15$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 85$, $\text{SiO}_2 \cong 3,7$ и $\alpha_{\text{кремн.}} \cong 23$ (при исследовании обескремнивания), $\text{SiO}_2 = 1,45$ $\alpha_{\text{кремн.}} \cong 58$ (при

исследовании растворимости ГМС Me^{2+}), $\alpha_{\text{кауст.}} \sim 1,69$, массовое отношение $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ в RAlO_2 равно 8:2.

Гидромоносиликаты Me^{2+} получались при взаимодействии $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при температурах 70-80°C с щелочно-кремнеземистыми растворами, образующимися при комплексной переработке нефелиновых пород способом М.Г.Манвеляна. Образующиеся ГМС Me^{2+} тонкодисперсны, имеют удельную поверхность 80-88 $\text{м}^2/\text{г}$ и не содержат остаточных количеств исходных компонентов. Добавка $\text{MeSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ к KAlO_2 и RAlO_2 при определении их растворимости составляла 25 г/л, а при обескремнивании этих растворов с ГМС Me^{2+} – 2,5-25 г/л.

Растворимость ГМС Me^{2+} в KAlO_2 и RAlO_2 определяли в лабораторных автоклавчиках емкостью 25 мл, вращающихся “через голову” со скоростью 60 об/мин в термостате при температурах (Т) 100-175°C и продолжительности (τ) 0,5-100 ч до установления метастабильного или истинного равновесия. Обескремнивание KAlO_2 и RAlO_2 с добавкой ГМС Me^{2+} осуществляли в автоклаве емкостью 300 мл, снабженном якорной мешалкой (150 об/мин) и электрообогревом, при температурах 100-175°C и продолжительности 1-5 ч.

Твердые и жидкие фазы, образующиеся в исследуемых процессах, изучали химическими, фотометрическими и кристаллооптическими методами, практикуемыми в глиноземной промышленности.

Исследование растворимости ГМС Me^{2+} показало, что взаимодействие всех гидромоносиликатов Me^{2+} с KAlO_2 и RAlO_2 имеет принципиально одинаковый характер. Оно характеризуется наличием двух периодов: интенсивного растворения исходного ГМС Me^{2+} до насыщения раствора диоксидом кремния (до установления метастабильного равновесия) и снижения содержания SiO_2 в растворах (до установления истинных равновесных концентраций). Как видно из табл. 1, время достижения метастабильного равновесия по SiO_2 (2,75-4,35 г/л) и значения истинных равновесных концентраций SiO_2 в KAlO_2 и RAlO_2 (0,32-0,59 г/л) зависят не только от общих факторов (температуры и относительного содержания Na_2O в RAlO_2), но и от природы ГМС Me^{2+} .

Время установления равновесия по SiO_2 и значения метастабильных равновесных концентраций SiO_2 в алюминатных растворах при прочих равных условиях увеличиваются в ряду $\text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{SrSiO}_3 \rightarrow \text{BaSiO}_3$, а значения истинных равновесных концентраций SiO_2 уменьшаются в ряду $\text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{SrSiO}_3 \rightarrow \text{BaSiO}_3 \rightarrow \text{MgSiO}_3$ (табл.1). Из рассмотренных можно заключить, что в растворе $\text{MeSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в KAlO_2 , в RAlO_2 в 1,54 – 2,26 раза меньше растворимость, в щелочных, в алюмосиликатных, в каустовых, следовательно, в растворах дозавкой ГМС Me^{2+} куду обескремнивания лучше, чем в асфальте ГАСК и (ГАСК + ГАСН).

Таблица 1

**Равновесные концентрации SiO_2 (г/л) в алюминатных растворах
при взаимодействии с ними гидромоносиликатов
двухвалентных элементов
 τ (ч) – время установления равновесия**

Метастабильные равновесные концентрации									
Т, °С	MgSiO ₃ ·nH ₂ O		CaSiO ₃ ·nH ₂ O		SrSiO ₃ ·nH ₂ O		BaSiO ₃ ·nH ₂ O		
	τ	SiO ₂	τ	SiO ₂	τ	SiO ₂	τ	SiO ₂	
Калиевые алюминатные растворы									
100	6	3,28	6	3,29	4	3,99	4	4,11	
120	2	3,39	2	3,40	2	4,08	2	4,26	
150	1	3,49	1	3,51	0,5	4,15	0,5	4,30	
175	0,5	3,56	0,5	3,59	0,5	4,20	0,5	4,35	
Калий-натриевые алюминатные растворы с масс. отн. K ₂ O:Na ₂ O=8:2									
100	4	2,75	4	2,75	4	3,86	4	4,07	
120	2	3,08	2	3,16	1	4,00	1	4,08	
150	1	3,17	1	3,20	0,5	4,08	0,5	4,15	
175	0,5	3,27	0,5	3,28	0,5	4,18	0,5	4,21	
Истинные равновесные концентрации									
T, °C	MgSiO ₃ ·nH ₂ O		CaSiO ₃ ·nH ₂ O		SrSiO ₃ ·nH ₂ O		BaSiO ₃ ·nH ₂ O		ГАСК, ГАСН
Калиевые алюминатные растворы									
100	0,52		0,59		0,58		0,58		1,050
120	0,50		0,54		0,52		0,50		0,965
150	0,46		0,51		0,50		0,49		0,900
175	0,45		0,50		0,48		0,47		0,775
Калий-натриевые алюминатные растворы с масс. отн. K ₂ O:Na ₂ O=8:2									
100	0,45		0,57		0,54		0,51		0,980
120	0,40		0,51		0,50		0,48		0,896
150	0,37		0,50		0,48		0,47		0,801
175	0,32		0,47		0,46		0,46		0,724

Результаты проведенного одностадийного обескремнивания алюминатных растворов с добавкой ГМС Me^{2+} и, для сравнения, с CaO в наиболее характерных условиях представлены в табл. 2. Как видно, остаточное содержание SiO_2 в растворах уменьшается по мере повышения температуры, увеличения продолжительности процесса, добавки ГМС Me^{2+} , уменьшения содержания в исходных растворах K_2O от 100 до 80%, а также в зависимости от природы гидромоносиликата – в ряду $\text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{SrSiO}_3 \rightarrow \text{BaSiO}_3$. Обескремнивающее действие на KAlO_2 и RAlO_2 одинаковых количеств добавляемых $\text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ практически одинаково, а добавок $\text{SrSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – более высокое, чем действие CaO , несмотря на меньшее атомарное отношение Me^{2+} в вводимых ГМС Me^{2+} (по сравнению с CaO) к Al^{3+} раствора. В табл. 3 приведены сравнительные условия обескремнивания KAlO_2 и RAlO_2 с добавками ГМС Me^{2+} до остаточного

содержания SiO_2 в маточных растворах ($\cong 0,90 \text{ г/л}$) и близкого к истинным равновесным концентрациям SiO_2 в KAlO_2 и RAlO_2 .

Таблица 2

Обескремнивание щелочных алюминатных растворов с добавкой гидромосиликатов двухвалентных элементов

Т _и °С	ти ч	Добавка гидромо- носиликата Ме ²⁺ , г/л	Содержание SiO ₂ (г/л) в растворах после обескремнивания с добавкой				
			MgSiO ₃ · nH ₂ O	CaSiO ₃ · nH ₂ O	SrSiO ₃ · nH ₂ O	BaSiO ₃ · nH ₂ O	CaO
Калиевые алюминаты							
100	1	0	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87
	1	2,5	3,1	3,1	3,0	3,28	3,0
	1	25	3,0	3,05	3,04	3,02	3,04
150	1	0	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70
	1	2,5	2,5	2,50	2,50	2,50	2,53
	1	25	1,4	1,1	1,0	0,84	1,10
175	5	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	5	2,5	0,6	0,90	0,88	0,82	0,89
	5	25	0,40	0,39	0,34	0,32	0,42
Калий – натриевые алюминаты, масс. доп. K ₂ O:Na ₂ O = 8:2							
100	1	0	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
	1	2,5	3,10	3,10	3,10	3,08	3,08
	1	25	2,71	2,71	2,70	2,70	2,70
135	2	0	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
	2	2,5	2,18	1,99	1,90	1,50	1,90
	2	25	1,19	0,94	0,70	0,52	0,88
175	5	0	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
	5	2,5	0,60	0,56	0,54	0,52	0,52
	5	25	0,39	0,34	0,32	0,30	0,33

я

Твердые фазы, образующиеся при взаимодействии KAlO_2 и RAlO_2 с ГМС Me^{2+} , согласно результатам химического и кристаллооптического анализов, состоят из карбогидроалюмосиликата магния, гидроалюмосиликатов кальция и бария, гидроалюмината стронция, гидросиликатов Me^{2+} , ГАСН и ГАСК.

Таблица 3

Условия обескремнивания щелочных алюминатных растворов с добавкой гидромносиликатов двухвалентных элементов, обеспечивающие остаточное содержание SiO_2 в маточных растворах $\approx 0,90$ г/л

Алюминатные растворы	$\text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{SrSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
	Т, °С	τ , ч	добавка, г/л	Т, °С	τ , ч	добавка, г/л	Т, °С	τ , ч	добавка, г/л	Т, °С	τ , ч	добавка, г/л
Калиевые алюминатные растворы	120	5	22	120	5	21	120	5	18	120	5	16
	150	2	22	150	2	20	150	2	17	150	1	24
Калий- натриевые алюминатные растворы ($\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=8:2$)	120	5	21	120	5	17	120	5	10	120	5	7
	135	3	17	135	3	16	135	2	15	135	2	10

Обсуждение результатов

На основании литературных данных о свойствах ионов, атомов и химических соединений натрия, калия [4] и двухвалентных элементов [5–12] и анализа твердых и жидких фаз, образующихся при взаимодействии $\text{MeSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с KAlO_2 и RAlO_2 , можно следующим образом представить механизм этого процесса. Благодаря исключительно малому размеру иона Si^{4+} ($r_{\text{Si}^{4+}} = 0,39\text{Е}$) в сравнении с $r_{\text{Na}^+} = 0,98\text{Е}$ и $r_{\text{K}^+} = 1,33\text{Е}$ и высокой плотности зарядов на поверхности иона Si^{4+} ($33,5 \text{ кулон}/\text{м}^2$) в отличие от плотности зарядов на поверхности ионов Na^+ ($1,33 \text{ кулон}/\text{м}^2$) и K^+ ($0,72 \text{ кулон}/\text{м}^2$), происходит экранирование центрального иона Si^{4+} плотной сольватной оболочкой, тормозящей выделение его из щелочных (особенно калиевых) алюминатных растворов. Гидромоносиликаты Me^{2+} , добавляемые к KAlO_2 и RAlO_2 , разрушают сольватную структуру связанного кремния и выводят его из раствора в осадок. При этом происходят, по-видимому, такие реакции. Гидромоносиликаты Me^{2+} реагируют с каустической щелочью алюминатных растворов с разрывом связей Me^{2+} с ионом $[\text{SiO}_3]^{4-}$ и образованием при температурах до 150°C гидроалюминатов, а при температурах выше 150°C – гидроксидов соответствующих элементов и гидросиликатов калия и натрия [3]. Гидроксиды Me^{2+} реагируют с алюминатами и карбонатами калия и натрия алюминатных растворов, образуя карбогидроалюминат магния $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13] и гидроалюминаты кальция, стронция и бария $3\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7,14,15], а с растворенным SiO_2 – гидросиликаты Me^{2+} . Карбогидроалюминат магния и гидроалюминаты кальция и бария вступают во взаимодействие с SiO_2 алюминатного раствора с образованием твердых растворов типа гидрогранатов [13,16] – $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6 - 2n)\text{H}_2\text{O}$. Гидроалюминат стронция твердого раствора с SiO_2 не образует [14].

Различное влияние исследованных ГМС Me^{2+} на результаты процесса обескремнивания KAlO_2 и RAlO_2 вызвано различными свойствами и поведением ионов, атомов и соединений Me^{2+} . Уменьшение времени установления равновесия по SiO_2 и повышение значений метастабильных равновесных концентраций SiO_2 в алюминатных растворах в ряду $\text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{SrSiO}_3 \rightarrow \text{BaSiO}_3$ (табл. 1) можно, по всей вероятности, объяснить тем, что гидратационная активность ГМС Me^{2+} в существенной степени зависит от вида катиона и определяются его электронной конфигурацией и свойствами. При одинаковой внешней электронной конфигурации ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} отличаются друг от друга строением. В ряду формально изовалентных, но различных по размеру

ионов $Mg^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ уменьшается величина вторых ионизационных потенциалов, уменьшается прочность связи внешних валентных электронов с ядром и возрастает экранирующий эффект [11]. Естественно, ослабление силы связи валентных электронов при переходе от Mg^{2+} к Ba^{2+} влияет на характер химической связи, образуемой катионами Me^{2+} с анионом $[SiO_3]^{4-}$. Поскольку процесс взаимодействия исходных ГМС Me^{2+} с водой и каустической щелочью алюминатного раствора предполагает разрыв этой связи, гидратационная активность $MeSiO_3 \cdot nH_2O$ будет возрастать, а свободная энергия гидратации ионов будет соответственно убывать в ряду $Mg^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ [8].

Уменьшение значений истинных равновесных концентраций SiO_2 в $KAlO_2$ и $RAlO_2$ при взаимодействии с ними ГМС Me^{2+} в ряду $CaSiO_3 \rightarrow SrSiO_3 \rightarrow BaSiO_3$ объясняется тем, что в направлении от Mg^{2+} к Ba^{2+} возрастает основной характер гидроксидов, повышается их растворимость в водных растворах, увеличивается константа диссоциации, облегчается взаимодействие $Me(OH)_2$ с Al_2O_3 в гидротермальных условиях и ускоряется гидротермальный синтез алюмосиликатных фаз [6,9]. Причиной наименьших значений истинных равновесных концентраций SiO_2 в алюминатных растворах, взаимодействующих с $MgSiO_3 \cdot nH_2O$, является, вероятно, более быстрое насыщение диоксидом кремния карбогидроалюмината магния, чем гидроалюминатов кальция и бария.

Из исследованных ГМС Me^{2+} лучшей обескремнивающей способностью для $KAlO_2$ и $RAlO_2$ обладают $SrSiO_3 \cdot nH_2O$ и $BaSiO_3 \cdot nH_2O$ (табл. 2,3), что объясняется приведенными выше свойствами ГМС Me^{2+} , а также изоморфизмом Sr^{2+} и Ba^{2+} с K^+ , особенно характерным для силикатных систем, и возможностью замещения иона K^+ ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} [17-20].

Твердые фазы, образующиеся при обескремнивании $KAlO_2$ и $RAlO_2$ гидромоносиликатами Me^{2+} , целесообразно перерабатывать для регенерации оксидов алюминия и двухвалентных металлов спеканием и выщелачиванием. Такие твердые фазы опробованы нами в качестве абразивной составляющей чистящих паст. Испытания показали, что паста, состоящая в основном (на 88-94%) из твердых фаз указанного ранее состава с добавкой небольших количеств неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-7) и триполифосфата натрия, обладает высокой чистящей способностью и производительностью, хорошими эксплуатационными свойствами. Паста гигиенична в работе, не токсична, легко смывается с любых поверхностей холодной водой. Она может быть использована для чистки загрязненных твердых глазурованных и неглазурованных поверхностей (стекло, фарфор, фаянс, керамика, санитарно-техническое оборудование).

Таким образом, можно заключить, что $SrSiO_3 \cdot nH_2O$ и $BaSiO_3 \cdot nH_2O$ являются хорошими обескремнивающими добавками к калиевым и преимущественно калиевым алюминатным растворам. Выберируя

температуру, продолжительность обескремнивания и дозировку $\text{MeSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, можно в определенных условиях перевести в твердую фазу из калиевых и калий-натриевых алюминатных растворов, содержащих SiO_2 на уровне условной метастабильной концентрации, основное количество (более 70%) диоксида кремния, а содержание SiO_2 в KAlO_2 и RAlO_2 , направляемых на карбонизацию, снизить до значений, близких к истинным равновесным концентрациям SiO_2 в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

**ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՎ ԱՌԱՎԵԼԱՊԵՍ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՄԻԼԻԿԱԶՈՂ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ՝
ՄՈՏԻՎ SiO_2 -Ի ԻՍԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻՆ
 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ**

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Հ. Ռ. ՀԱՐԻՄՈՍՅԱՆ

Ապացուցված է, որ երկարժեք տարրերի հիդրոմիասիլիկատները հանդիսանում են կալիումական և կալիում-նատրիումական ալյումինատային լուծույթների լավ սիլիկազերծող հավելանյութեր:

Մեղմ պայմաններում կալիումական և առավելապես կալիումական ալյումինատային լուծույթների հետ $\text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ փոխազդեցության ժամանակ լուծույթներից պինդ ֆազ տեղափոխվում 75% ավել լուծված սիլիկահող, իսկ սիլիկազերծված և կարբոնացման ուղարկվող լուծույթների մեջ SiO_2 -ի քանակը փոքրանում է մինչև իսկական հավասարակշիռ կոնցենտրացիայի $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ համակարգում:

**OBTAINING POTASSIUM AND MAINLY POTASSIUM ALUMINATE
SOLUTIONS CONTAINING SILICONE DIOXIDE, SIMILAR TO THE TRUE
EQUILIBRIUM CONCENTRATION OF SiO_2 IN $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ SYSTEM**

A. A. KHANAMIROVA, L. P. APRESSYAN, and H. R. ADIMOSYAN

It has been shown that bivalent element hydromonosilicates are good disiliconizing additions for potassium and potassium-sodium aluminate solutions. During $\text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ interaction with potassium and mainly potassium aluminate solutions in soft conditions, more than 75% of dissolved silicon dioxide transferred into the solid phase and SiO_2 content in disiliconized solutions that are being send to carbonization, diminished to the meanings, which are similar to the true equilibrium concentrations of SiO_2 in $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Глинозем. Технические требования. ГОСТ 6912.1-93.
- [2] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1983, с. 243.
- [3] *Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З.* Производство глинозема. М., Металлургия, 1978, с. 344.
- [4] *Манвелян М.Г., Ханамирова А.А.* Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1973, с. 300.
- [5] *Кондратьева И.П.* // ЖНХ, 1996, т. 11, №10, с. 2207.
- [6] *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М., Мир, 1969, ч. 2, с. 494.
- [7] *Дент-Глассер Л.С.* // Кристаллография, 1971, т. 16, №6, с. 1188.
- [8] *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1971, с. 592.
- [9] *Овраменко Н.Л., Овчаренко Ф.Д.* // ДАН СССР, 1974, т. 219, №3, с. 617.
- [10] *Гурвич Л.В. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974, с. 351.
- [11] *Каушанский В.Е., Тимашов В.В.* // ЖПХ, 1975, т. 48, №11, с. 2402.
- [12] Кисотно-основные свойства химических соединений элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М., Наука, 1982, с. 396.
- [13] *Волкова Н.С., Еремин Н.И.* Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов. М., Металлургиздат, 1971, с. 61.
- [14] *Carlson E.T.* // J. Res. Nat. Bur. Standarts, 1955, v. 54, №2, p. 329.
- [15] *Невский Н.Н.* // ДАН СССР, 1982, т. 264, №4, с. 857.
- [16] *Аракелян О.И., Чистякова А.А.* // Труды ВАМИ, 1965, №54-55, с. 121.
- [17] *Торопов Н.А., Исмаев А.А.* // ДАН СССР, 1868, т. 180, №4, с. 889.
- [18] *Винчелл Л.Н., Винчелл Г.В.* Оптические свойства искусственных минералов. М., Мир, 1969, с. 458.
- [19] *Урусов В.С.* // Изв. АН СССР (неорг. матер.), 1970, т. 6, №7, с. 1229.
- [20] *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962, с. 1055.

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА(III) ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ
АКРИДИНОВОГО РЯДА РИВАНОЛОМ В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**

**Н. О. ГЕОКЧЯН, К. Х. АВАКЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН,
Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 18 VII 2000

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса золота (III) с органическим основным красителем акридинового ряда риванолом в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется дихлорэтаном. Максимальное светопоглощение и флуоресценция наблюдаются при $\lambda=370$ и 490 нм, соответственно. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата хлораурата (III) риванола и его экстракции в органическую фазу: кислотность водной фазы, концентрация реагента-красителя, диапазон определяемых содержаний золота (III). Изучена избирательность экстракции хлораурата (III) риванола в присутствии ряда мешающих и сопутствующих ионов.

Разработана методика экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота (III) в сульфидных рудах.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Риванол – 2-этокси-6,9-диаминоакридина лактат-моногидрат – является диаминопроизводным акридина. Он успешно применен нами для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств благородных металлов в сульфидных рудах [1,2].

Из красителей акридинового ряда ранее для экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств золота в качестве реагентов применялись акридиновый оранжевый, акридиновый желтый и акрифлавин [3-5]. Преимуществом акридиновых красителей перед широко распространенными родаминовыми красителями (в частности, риванола перед другими акридиновыми красителями) является низкое фоновое излучение органических экстрактов, обусловленное незначительным

извлечением простых солей при экстракции как дихлорэтаном, так и сложными эфирами уксусной кислоты. По этой причине акридиновые красители, и особенно риванол, отличаются высокой избирательностью и низкими пределами обнаружения при определении микроколичеств целого ряда элементов.

В данной работе изучена флуоресцентная реакция золота(III) с риванолом и разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств золота в солянокислой среде.

Стандартный раствор золота(III) готовили по методике, описанной в [6]. Раствор риванола готовили путем растворения точной навески предварительно перекристаллизованного медицинского препарата в теплой дистиллированной воде. Равновесные значения pH водных фаз измеряли при помощи pH-метра-милливольтметра "pH-121". Спектры светопоглощения органических экстрактов и водных растворов снимали на спектрофотометре "СФ-16". Спектры и интенсивность флуоресценции органических экстрактов измеряли на спектрофлуориметре "MPF-43B" фирмы "Перкин-Элмер".

С целью выбора наиболее подходящего экстрагента были испробованы различные органические растворители: бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, хлорзамещенные углеводороды, а также их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом, обеспечивающим максимальные значения дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов хлораурата(III) риванола и минимальные – фоновой флуоресценции "холостых" экстрактов, оказался дихлорэтан. Соотношение объемов водной и органической фаз 1:1 (по 5 мл каждой).

Максимумы на спектрах возбуждения и испускания дихлорэтановых экстрактов образующегося в системе ионного ассоциата хлораурата(III) риванола наблюдаются при 370 и 490 нм соответственно. Флуоресценцию возбуждали монохроматическим световым потоком, генерируемым ксеноновой лампой. В качестве диспергирующего элемента использовалась дифракционная решетка (1440 штрих/мм).

Дифференциальную интенсивность флуоресценции (разность между интенсивностью флуоресценции экстрактов хлораурата(III) риванола (I) и интенсивностью флуоресценции "холостых" экстрактов, не содержащих золото(III) (I_0)) измеряли в широком интервале кислотности водной фазы pH от 4,0 до 7,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальную и постоянную интенсивность флуоресценции имеют экстракты, полученные из водных растворов с кислотностью pH от 1,0 до 0,5 моль/л. Исходя из практических соображений в дальнейшем экстракцию проводили из водных растворов с концентрацией соляной кислоты 0,5 моль/л. В указанной области кислотности интенсивность флуоресценции экстрактов ионного ассоциата хлораурата(III) риванола достигает максимального значения при добавлении в водную фазу 2,0-2,4 мл 0,04% раствора риванола.

В установленных оптимальных условиях при равных объемах водной и органической фаз фактор извлечения ионного ассоциата хлораурата(III) риванола дихлорэтаном составляет $R=85\%$. Равновесие экстракции устанавливается после встряхивания в течение одной минуты. Интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата хлораурата(III) риванола остается постоянной в течение 2 суток.

В оптимальных для образования и экстракции хлораурата(III) риванола условиях изучена зависимость интенсивности флуоресценции указанных экстрактов от концентрации золота(III) в водной фазе. Линейная зависимость наблюдается в интервале концентраций золота(III) $0,70-4,25$ мкг/мл .

Изучено также мешающее влияние различных посторонних ионов на экстракцию ионного ассоциата хлораурата(III) риванола дихлорэтаном. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

**Допустимые мольные соотношения сопутствующих ионов
при экстракционно-флуориметрическом определении
золота(III) при концентрации $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л**

Ион элемента	Соотношение [элемент]/[Au(III)]
Ni^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Co^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Ca^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Mg^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Al^{3+}	$3,3 \cdot 10^4$
Cd^{2+}	$2,5 \cdot 10^4$
Mn^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Zn^{2+}	$5,0 \cdot 10^4$
Cu^{2+}	$0,8 \cdot 10^3$
Определению золота не мешают также 100-кратные количества NO_3^- -ионов Определению мешают Tl(III) и Sb(V): в виде йодидного комплекса – Pt(IV) и Pd(II).	

На основании полученных результатов разработана методика экстракционно-флуориметрического определения золота в сульфидных рудах.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченного образца сульфидной руды или золотосодержащего концентрата (около $1,0$ г) обрабатывают 10 мл смеси (1:3) концентрированных соляной и азотной кислот. После прекращения бурной реакции добавляют соляную кислоту и упаривают до влажных солей, повторяя указанную операцию еще два-три раза. Остаток растворяют в $20-30$ мл горячей дистиллированной воды, отфильтровывают и промывают остаток на фильтре горячей водой. К фильтрату добавляют раствор,

содержащий 0,15 г теллура в виде теллурита натрия и 4-5 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и добавляют 15 мл 20% раствора хлорида олова(II) в соляной кислоте. Образующийся осадок отфильтровывают и на фильтре обрабатывают разбавленной (1:20) соляной кислотой, содержащей несколько капель концентрированной азотной кислоты. Фильтрат собирают в химический стакан, а осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды объединяют и добавляют 1,0 мл 30% раствора пероксида водорода, 5 мл соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане при температуре 80°C. Сухой остаток растворяют в 0,1 моль/л соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки. Переносят аликвотный объем полученного раствора в делительную воронку, добавляют 2,2 мл 0,04% раствора риванола и доводят объем водной фазы до 5,0 мл при помощи 0,5 моль/л раствора соляной кислоты. Встряхивают с 5,0 мл дихлорэтана в течение одной минуты и после разделения фаз измеряют на спектрофлуориметре интенсивность флуоресценции полученного экстракта.

Содержание золота рассчитывают из данных градуировочного графика или по методу добавок.

В стандартном образце золотосодержащей руды с паспортным содержанием золота 4,30 г/т (определено пробирным методом) найдено золота по предлагаемой методике 4,48 г/т; при числе параллельных определений $n = 6$, $P = 0,95$ и $s_r = 0,096$.

ՈՍԿՈՒ(III) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՒՈՐԱՉՈՒՄԸ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՎԴԴԻՆԱՅԻՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ԸՆԴՈՒՆՈՒՄ ԱՐԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ն. Օ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Կ. Խ. ԱՎԱԳՅԱՆ., Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ,
Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Աղաթթվային միջավայրից բիվանոլով քլորաուրատը լուծահանելու համար առավել արդյունավետ էքստրակցիոն է հադիսանում դիքլորէթանը, որն ապահովում է իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտների օպտիկական խտության և ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության առավել բարձր, իսկ “կույր” էքստրակտների օպտիկական խտության և ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության՝ նվազագույն արժեքներ: Լուսակլանման և լուսարձակման (ֆլուորեսցենցիայի) սպեկտրներում մաքսիմումները դիտվում են համապատասխանաբար 370 և 490 նմ ալիքների տակ: Ջրային ֆազի օպտիմալ թթվության տիրույթն է՝ pH 1,0 – 0,5 մոլ/լ ըստ աղաթթվի: Բիվանոլի օպտիմալ կոնցենտրացիան ապահովվում է (2,0-2,4) մլ 0,04% լուծույթի ավելացմամբ: Կորզման աստիճանը $R = 85,0\%$: Իոնական ասոցիատը կայուն է երկու օրվա ընթացքում: Ոսկու(III) որոշվող կոնցենտրացիաների սահմաններն են՝ 0,7-4,25 մկգ ջրային ֆազի մեկ միլիլիտրում: Ուսումնասիրվել է ոսկուն ուղեկցող և խանգարող մի շարք իոնների ազդեցությունը բիվանոլով

նրա լուծահանման գործընթացի վրա: Որոշմանը խանգարում են Tl(III), Sb(V), ինչպես նաև Pt(IV) և Pd(II) իոնները յոդիդային կոմպլեքսների ձևով: Մշակվել է րիվանոլով ոսկու միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորաչափական եղանակ, որը կիրառվել է սուլֆիդային հանքերում:

EXTRACTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF GOLD(III) MICROQUANTITIES USING RIVANOL ACRIDINIC BASIC DYE IN HYDROCHLORIC ACID MEDIUM

**N. O. GEOKCHYAN, K. Kh. AVAKYAN, A. A. EGHIAZARYAN,
J. A. MICKAELYAN and H. G. KHACHATRYAN**

Dichloroethane could serve as most efficient extragent for extracting chloroaurate(III) from hydrochloric acid solutions. It prove the maximal optical density and intensity of fluorescence of organic extracts leaving in the same time corresponding characteristics of "blind" extracts minimal.

The maximal optical density and intensity of fluorescence of organic extracts observed at 370 and 490 nm correspondingly.

The optimal acidity range for aqueous phases is pH 1,0 – 0,5 mol/l by hydrochloric acid. The optimal concentration of Rivanol is proved by adding of (2,0-2,4) ml 0,04% aqueous solution.

The extraction factor R = 85%. The optical density and intensity of fluorescence of dichloroethanic extracts of ionic associates are invariable during two days.

The boundaries of gold determining concentrations are 0,7-4,25 mcg per 1 ml of aqueous phase.

The influence of series of accompanying and interfering ions on the extraction of gold has been studied. It has been estimated that Tl(III), Sb(V), as well as Pt(IV) and Pd(II) by means of iodide complexes, interfere on gold determination by Rivanol.

An extraction-fluorimetric method for gold determination in the sulfide ores.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Микаелян Дж.А., Григорян Л.А.* Тезисы докладов Республиканского совещания "Физико-химический анализ неорганических соединений", Ереван, изд. ЕГУ, 1986, с. 19.
- [2] *Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Укр. хим. ж., 1988, т. 54, №5, с. 522.
- [3] *Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М.* // Заводская лаборатория, 1982, т. 48, №7, с. 19.
- [4] *Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №7, с. 545.
- [5] *Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М.* // Журнал аналитической химии, 1980, т. 35, №1, с. 45.
- [6] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Уч. зап. ЕГУ, 1998, №2, с. 110.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 543742 + 546.562 + 547.288.4

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
ДИАЛКИЛАМИНООКСИМАМИ**

**С. В. ВАРТАНЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, Н. П. ЧУРКИНА,
Ф. С. КИНОЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Ереванский государственный университет
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 XII 1997

Методами УФ и ИК спектроскопии доказано образование комплексов меди (II) с оксимами. Методами ионообменной хроматографии и электрофореза установлено, что комплексы не заряжены. Два из исследуемых комплексов предложены как индикаторы при титровании слабых кислот слабыми основаниями.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Ранее было показано, что синтезированные нами оксимы ненасыщенных диалкиламинокетонов являются ценными реагентами для фотометрического определения меди [1,2]. Выяснилось, что некоторые из них отличаются избирательностью по отношению к меди и позволяют определить ее в присутствии большого количества сопутствующих элементов. Во всех случаях взаимодействие происходит в слабощелочной среде с образованием комплексных соединений желто-зеленого цвета с мольным соотношением Cu (II): R=1:2. На электронных спектрах поглощения максимумы светопоглощения находятся при 370-380 нм.

Настоящая работа посвящена выявлению степени окисления меди в комплексах, т.к. возможно предварительное восстановление меди (II) оксимами; определению заряда образовавшихся комплексов для представления вида связи и типа комплексных соединений; определению возможности применения этих комплексов как кислотно-основных индикаторов.

Экспериментальная часть

Методики синтеза оксимов приведены в предыдущих сообщениях [1,2].

Для выяснения представленных задач использованы оксимы 3-диметиламино-5-гексен-, 3-(N-пиперидил)-5-гексен-, 3-(N-морфолил)-5-гексен- и 3-диметиламино-4-фенилбутан-2-онов.

а) Определение степени окисления меди в комплексах. В литературе имеются примеры, когда до комплексообразования идет окисление или восстановление металл-иона реагентом, после чего происходит образование комплекса [3]. Комплексы были получены следующим образом: к $2,0 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$ раствора Cu (II) добавлено по $5,0 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$ растворов реагентов, $0,5 \text{ мл } 10\%$ раствора NH_4OH ; после разбавления водой до 25 мл комплексы экстрагированы хлороформом. После выпаривания экстрагента сухие остатки растворены в воде (зеленые растворы). После разложения комплексов серной кислотой в растворе проведены качественные реакции обнаружения Cu (II) и Cu (I). Для обнаружения Cu (II) к аликвотной части раствора добавлен KI, через 5 мин центрифугированием отделен осадок, который после промывания водой стал белым (CuI), в растворе крахмалом был обнаружен I_2 . Полученные данные свидетельствуют о присутствии в растворе Cu (II).

В другой части раствора капельным методом проведено обнаружение Cu (I). Для этого на фильтровальной бумаге исследовано взаимодействие раствора с AgNO_3 . Отсутствие черного пятна на бумаге свидетельствует о том, что ионов Cu (I) в растворе нет.

Таким образом, в исследуемых комплексах медь находится в степени окисления +2.

б) Определение заряда образовавшихся комплексов проведено методами ионообменной хроматографии и электрофореза.

При хроматографическом методе применены катионит КУ-2 (в Н-форме) и анионит АВ-17 (в ОН-форме). Водные растворы комплексов получены как описано выше. Полученные водные растворы разделены на 2 части и пропущены через катионит и анионит. В обоих случаях окрашенные комплексы полностью переходили в раствор. Это дает право предположить, что комплексы являются электронейтральными. Электрофорез проведен на приборе Чайковского. После помещения водных растворов в прибор и включения тока в течение 30 мин граница раздела комплекс-побочный раствор не передвигалась, что еще раз подтверждает нейтральность комплексов.

Для определения характера взаимодействия Cu (II) с исследуемыми оксимами были сняты УФ и ИК спектры реагентов и полученных соединений. Соединения получены двумя способами. В первом случае к $5 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$ раствора Cu (II) добавлено по $10,0 \text{ мл } 10^{-2} \text{ М}$ растворов реагентов и $0,5 \text{ мл } 10\%$ NH_4OH . Полученные растворы объединены и высушены на

водяной бане. Во втором случае комплексы получены добавлением к 5 мл 10^{-2} М раствора Cu (II) по 15,0 мл 10^{-2} М растворов реагентов, 0,5 мл 10% NH_4OH и экстрагированы хлороформом. В обоих случаях для каждого реагента поставлено параллельно 5-6 опытов. После объединения экстрактов растворитель удален при комнатной температуре. Для сухих остатков (0,1-0,12 г) сняты УФ и ИК спектры. Полученные данные приведены в таблице.

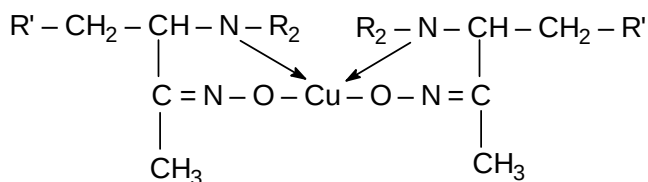
Таблица

Данные УФ и ИК спектров реагентов и полученных соединений

Формула реагента	λ_{max} реагента, нм	λ_{max} полученных соединений, нм	ИК спектры реагентов, см^{-1}	ИК спектры полученных соединений, см^{-1}
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	204	205, 225 275, 360	905, 995 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660($\text{C}=\text{N}$) 3200–3500 (OH), 930 (N–O)	900, 990, 1635, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1650($\text{C}=\text{N}$) 950 (N–O), 630 (Me–O)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	204	205, 228, 288, 370	710, 770, 1610, 1875 1950, 3030 3065 (C_6H_5), 1660 ($\text{C}=\text{N}$), 3200–3500 (OH), 930 (N–O)	705, 760, 1600, 1870, 1955, 3030, 3060 (C_6H_5), 1650 ($\text{C}=\text{N}$), 950 (N–O), 630 (Me–O)

Как видно из таблицы, в УФ спектрах соединений появляются новые максимумы при 225, 275-288, 360-370 нм, свидетельствующие об образовании новых соединений – комплексов. При сравнении ИК спектров видно, что в них исчезает полоса поглощения OH-группы при 3200-3500 см^{-1} , вместо которой появляется новая полоса поглощения при 630 см^{-1} , характерная для MeO-группы. На основании этого можно сделать вывод, что при взаимодействии Cu (II) с исследуемыми оксимами происходит обмен водородов OH-группы на Cu (II) [4,5].

Исходя из вышеизложенного образовавшиеся комплексы можно представить следующей общей формулой:



$\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{O}$

в) Определение возможности применения комплексов как кислотно-основных индикаторов. Показано, что полученные комплексы имеют желто-зеленую окраску только в слабощелочной среде, а в кислой – бесцветны, и переход окраски является обратимым. Он наблюдается при pH 7.

Это навело на мысль, что комплексы могут применяться как кислотно-основные индикаторы. Наибольший интерес такие индикаторы представляют при титровании слабых кислот слабыми основаниями (или наоборот), т.к. в этом случае известные pH-индикаторы не пригодны из-за отсутствия скачка pH вблизи конечной точки титрования [6].

Нами была изучена возможность титрования уксусной кислоты гидроксидом аммония и наоборот. Точные концентрации растворов были установлены потенциометрическим титрованием с рабочими растворами NaOH или HCl. Для титрования были взяты два аликвотных раствора уксусной кислоты ($N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,055$) или аммиака ($N_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,032$), добавлены 0,25 мл заранее приготовленных смесей (Cu (II): реагент = 1:2). Появление или исчезновение желто-зеленой окраски совпало с конечной точкой титрования (pH 7). Выяснилось, что два из изученных комплексов с лигандами 3-(N-морфолил)-5-гексен- и 3-(N-пиперидил)-5-гексен-2-онов могут быть предложены как индикаторы при титровании слабых кислот слабыми основаниями. Относительная ошибка титрования не превышает $\pm 1,7\%$. Подобного вида индикаторы применяются и в других методах титриметрического анализа, например, в окислительно-восстановительном [6]. Что касается их применения в реакции кислотно-основного титрования, то такие данные в литературе не известны и описаны нами впервые.

**ՊՂԻՆՁ(II)-Ի ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ α -ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՕՔՍԻՄՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ**

**Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Պ. ՉՈՒՐԿԻՆԱ,
Ֆ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ և Ս. Տ. ԶՈՉԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են Cu(II) -ի ու մի քանի չհագեցած α -դիալկիլամինօքսիմների փոխազդեցության հետ կապված որոշ տեսական հարցեր: Ելնելով ՈւՄ և ԻԿ սպեկտրներից եղրակացվել է, որ փոխազդեցության արդյունքում առաջանում են կոմպլեքսներ, որոնցում N-OH խմբի ջրածինը փոխանակված է Cu(II) -ով: Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիական և էլեկտրոֆորեզի եղանակներով հաստատվել է, որ առաջացած կոմպլեքսները լիցք չեն կրում: Համապատասխան որակական փորձերով որոշվել է, որ կոմպլեքսի բաղադրության մեջ մտնող պղինձը գտնվում է Cu^{2+} -ի վիճակում: Այս բոլորի հիման վրա առաջարկվել է առաջացած կոմպլեքսների համար ընդհանուր բանաձև: Ուսումնասիրվող կոմպլեքսներից երկուսը առաջարկվել են որպես ինդիկատոր ջրային միջավայրում թույլ թթուն թույլ հիմքով տիտրելու համար (կոմպլեքսները հիմնային միջավայրում դեղնականաչ են, թթվայինում անգույն և անցումը մի ձևից մյուսին դարձելի պրոցես է): Տիտրման հարաբերական սխալը $\pm 1,7\%$ է:

**THE INTERACTION OF COPPER (II) WITH SOME UNSATURATED
 α -DIALKYLAMINOXIMES**

**S. V. VARTANYAN, V. E. KARAPETYAN, N. P. CHURKINA,
F. S. KINOYAN and S. T. KOCHARYAN**

It has been shown by the UV and YR spektroskopical methods that copper (II) forms with some unsaturated α -dialkylaminooximes the complexes. The interactions runs because of the hydroxy group hydrogen by copper (II).

It has been found by the ionexchange chromatography and electrophoreze methods that the obtained complexes are chargeless. Two of the investigated complexes have been proposed as indicators in time of titration of the weak acids by the weak bases.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Вартанян С.В., Разина Т.Л., Карапетян В.Е., Григорян В.В., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 202.
- [2] *Вартанян С.В., Разина Т.Л., Григорян В.В., Карапетян В.Е., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1994, т. 47, №1-3, с. 30.
- [3] *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. М., Химия, 1973, с. 346.
- [4] *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965.
- [5] *Накамато К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1996, с. 289, 294.
- [6] *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М., Химия, 1972, с. 271, 368.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.97:542.91+547.254.6

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ САЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ti^{IV}
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
ТРИМЕТИЛСИЛИЛЦИАНИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

А. С. САГИЯН^а, А. А. АМБАРЦУМЯН^а, С. А. ДАДАЯН^а, С. Р. АРУТЮНЯН^а,
А. Х. ОГАНЕСЯН^а, А. М. ОГАНЕСЯН^а, А. А. АВЕТИСЯН^а, В. И. ТАРАРОВ^б,
В. И. МАЛЕЕВ^б, Ю. Н. БЕЛОКОНЬ^б и М. НОРТ^а

^а Ереванский государственный университет

^б Институт элементоорганических соединений им А.Н.Несмеянова РАН, Москва

^а Университет Северного Уэльса, г. Бангор, Великобритания

Поступило 18 II 2000

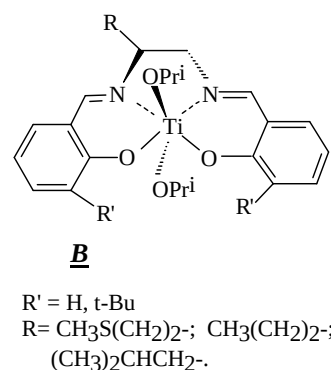
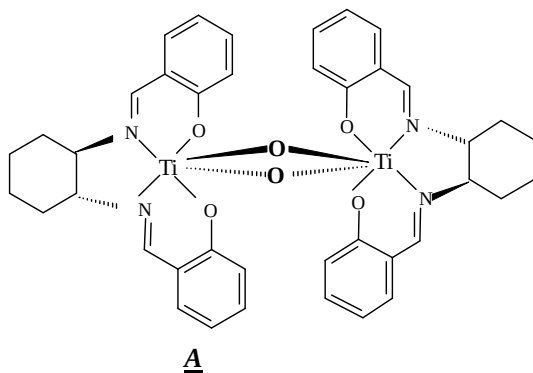
Синтезированы хиральные димерные биметаллические комплексы Ti^{IV} на основе оснований Шиффа 1,2-диаминов, полученных из s-замещенных L-цистеинов (s-бутил-, s-бензил-, s-фенил-) и 3,5-ди-трет-бутилсалицилового или незамещенного салицилового альдегида и исследована их каталитическая активность в реакции триметилсилилцианирования бензальдегида. Показано, что комплекс на основе диамина, содержащий s-фенильную группу в боковом радикале диаминового остатка, является эффективным катализатором для этой реакции.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Асимметрический каталитический синтез энантиомерно чистых циангидринов представляет большой практический интерес, т. к. последние являются важными исходными соединениями для получения энантиомерно чистых физиологически активных β -аминоспиртов [1], а также пиретроидов [2]. Хиральные катализаторы триметилсилилцианирования альдегидов, сконструированные на основе комплексов Ti^{IV} , представляют в этом отношении особый интерес, т. к. конечные продукты реакции – триметилсилильные производные циангидринов могут быть легко превращены в β -аминоспирты без рацемизации асимметрического центра циангидринов [3].

Ранее было показано, что хиральные комплексы Ti^{IV} симметрии C_2 , полученные *in situ* из $Ti(OPr^i)_4$ и тетрадентатного лиганда основания Шиффа (*1R,2R*)-[(N,N'-бис-(2'-гидроксипензилиден)] циклогексан-1,2-диамина (**A**), являются эффективными катализаторами триметилсилилцианирования ряда алифатических и ароматических альдегидов [4].

На следующем этапе были синтезированы аналогично построенные саленовые комплексы Ti^{IV} симметрии C_1 с хиральными диаминами, полученными из соответствующих (S)- β -аминокислот (**B**), и испытаны в качестве хиральных катализаторов в реакциях триметилсилилцианирования альдегидов [5].

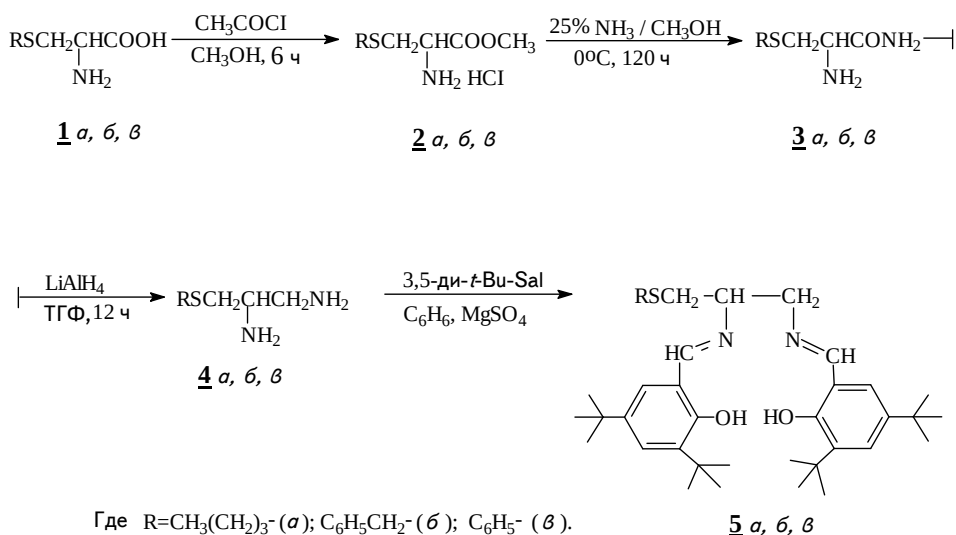


Показано, что эти комплексы являются эффективными асимметрическими катализаторами этой реакции, причем наилучший каталитический эффект наблюдался в случае использования в качестве катализатора комплекса Ti^{VI} с лигандом на основе диамина, полученного из L-метионина ($R=CH_3SCH_2CH_2-$). Предполагалось, что сравнительно высокая каталитическая активность этого комплекса связана с наличием в боковом радикале диаминоного остатка атома S, который может дополнительно координироваться с ионом Ti^{VI} , создавая при этом дополнительное стерическое окружение при координационной сфере иона Ti^{VI} , через которую происходит конденсация триметилсилилцианида с альдегидом.

Принимая в основу данную гипотезу, мы предположили уменьшить расстояние между атомами S и Ti, что по теоретическим соображениям могло бы усилить координацию атома S с ионом Ti^{VI} и привести к большему каталитическому эффекту. Для решения данной задачи в настоящей работе нами синтезированы s-замещенные производные L-цистеина по ранее разработанной методике [6], углеродная цепь которых на одну CH_2 -группу короче по сравнению с L-метионином. Эти аминокислоты использовались в качестве исходных соединений для получения соответствующих хиральных диаминов, лигандов и катализаторов.

s-Замещенные производные L-цистеина (s-бензил-, s-бутил-, s-фенилцистеины) были превращены в соответствующие хиральные лиганды по обычной схеме, включающей синтез эфиров аминокислот, их превращение в амиды, восстановление амидов до диаминов с помощью LiAlH_4 и взаимодействие диаминов с 3,5-ди-*t*-бутилсалициловым альдегидом с образованием бис-лигандов в виде оснований Шиффа (схема 1).

СХЕМА 1.



Все промежуточные соединения (эфиры, амиды, диамины, лиганды) были выделены и охарактеризованы современными методами физико-химического анализа – ^1H -ЯМР, элементный анализ, поляриметрические измерения (эксп. часть).

Установлено, что полученные хиральные димерные лиганды (**5 a,b,v**) в среде CH_2Cl_2 взаимодействуют с TiCl_4 с образованием дихлоридных комплексов Ti^{VI} симметрии C_1 (**6 a, b, v**), которые в присутствии триэтиламина димеризуются с образованием комплексов Ti^{VI} симметрии C_2 (**7 a, b, v**) (схема 2). При этом катализаторы **7 a, b, v** не выделялись в чистом виде; из реакционной смеси удалялся растворитель и к полученной сухой массе добавлялись бензальдегид и триметилсилилцианид. Аналогичным образом из диамина **4v** и незамещенного салицилового альдегида был синтезирован комплекс **8**. Комплексы **7a,b,v** и **8** были испытаны в качестве хиральных катализаторов в реакции триметилсилилцианирования бензальдегида. Реакцию триметилсилилцианирования проводили при комнатной, 2 и -78°C температурах (схема 3).

СХЕМА 2.

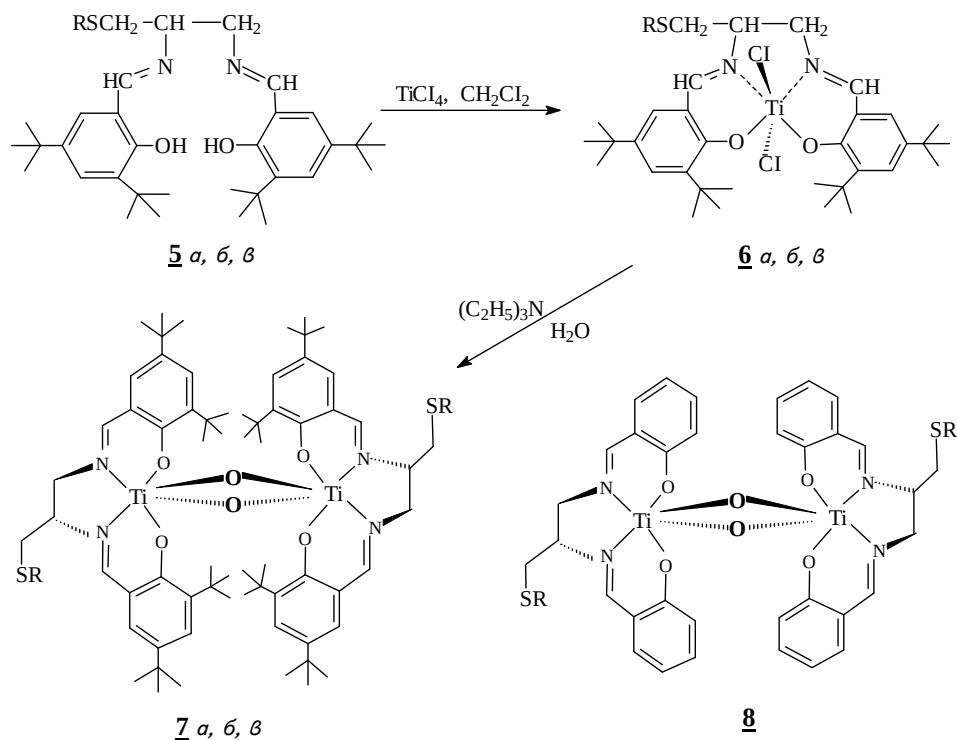
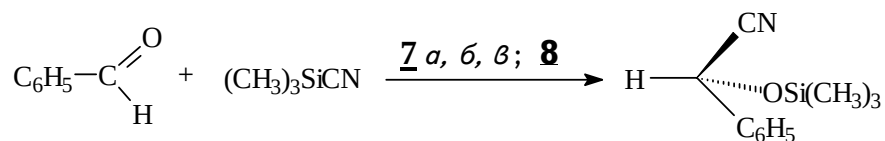


СХЕМА 3.



Триметилсилильные производные выделяли хроматографически на SiO_2 , его энантиомерный состав анализировали методом ГЖХ хирального энантиомерного анализа (табл.).

Как видно из представленных в таблице данных, только катализатор на основе диамина, полученного из *s*-фенилцистеина, оказался эффективным в изучаемой реакции. Можно было ожидать увеличения эффективности этого катализатора при проведении триметилсилилцианирования бензальдегида при температуре -78°C , как это было показано ранее на примере аналогично построенных комплексов. Однако в данном случае при такой температуре комплекс выпадает в осадок и не участвует в каталитическом акте.

Таблица

Асимметрическое триметилсилилцианирование бензальдегида,
катализируемое комплексами **7** а-в и **8**

№*	Катали- затор	R	T°С	Время, (ч)	Выход, (%)	Энантиомерная чистота, (%) **
1.	7 а	CH ₃ (CH ₂) ₃ —	25°С	12	76	0
2.	— " —	— " —	2°С	24	71	0
3.	7 б	C ₆ H ₅ CH ₂ —	25°С	12	80	0
4.	— " —	— " —	2°С	24	75	0
5.	7 в	C ₆ H ₅ —	25°С	1	78	57,4
6.	7 в	C ₆ H ₅ —	2°С	12	74	64
7.***	7 в	C ₆ H ₅ —	— 78°С	24		0
8.	8	C ₆ H ₅ —	25°С	24	74	15

* – Во всех опытах соотношение субстрат–катализатор составляет 100/1;

** – Энантиомерную чистоту продуктов и их (S)-абсолютную конфигурацию (сравнением со стандартом) определяли методом ГЖХ на хиральной фазе;

*** – При температуре -78°С комплекс выпадает в осадок и не участвует в каталитическом акте.

Сравнение эффективностей катализаторов **7а,б,в** и **8** показывает, что, как и следует ожидать, введение *трет*-бутильной группы в положении 3,5-салицилового альдегида резко увеличивает энантиоселективность триметилсилилцианирования бензальдегида от 15 до 64%. Неэффективность комплексов **7а** и **б**, содержащих соответственно *s*-бензильный и *s*-бутильный заместители в боковом радикале диаминоного остатка, по-видимому, связана с дополнительной координацией атома S этих заместителей в координационной сфере иона Ti^{VI}. При такой координации атом S занимает место в координационной сфере иона Ti^{VI}, предназначенное для CN⁻ иона и приводит к полной инактивации катализатора (рис. 1 а). В случае комплекса **7в**, содержащего *s*-фенильную группу в боковом радикале, вследствие делокализации электронов атома S в сопряженную систему бензольного ядра, исключается возможность его дополнительной координации с ионом Ti^{VI}. В таком димерном биметаллическом комплексе дополнительные координационные места двух ионов Ti^{VI} занимают соответственно CN⁻ и бензальдегид и на координационной сфере ионов Ti^{VI} происходит конденсация триметилсилилцианида с бензальдегидом, что приводит к предпочтительному образованию стереоизомера (S)-абсолютной конфигурации (рис. б).

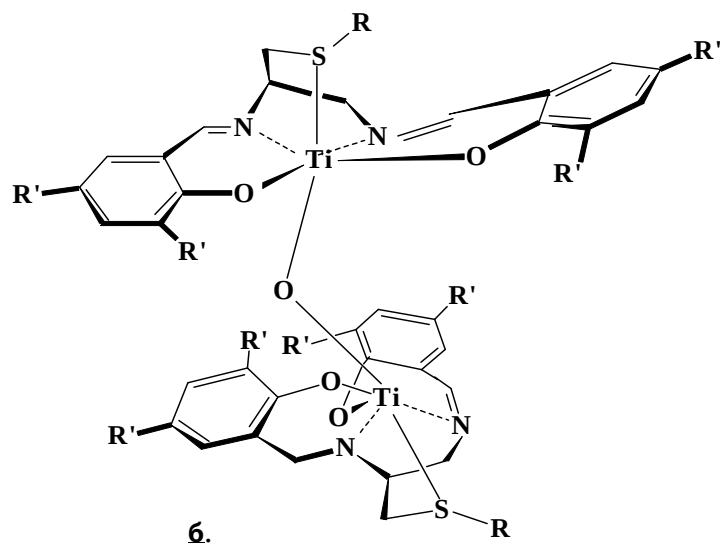
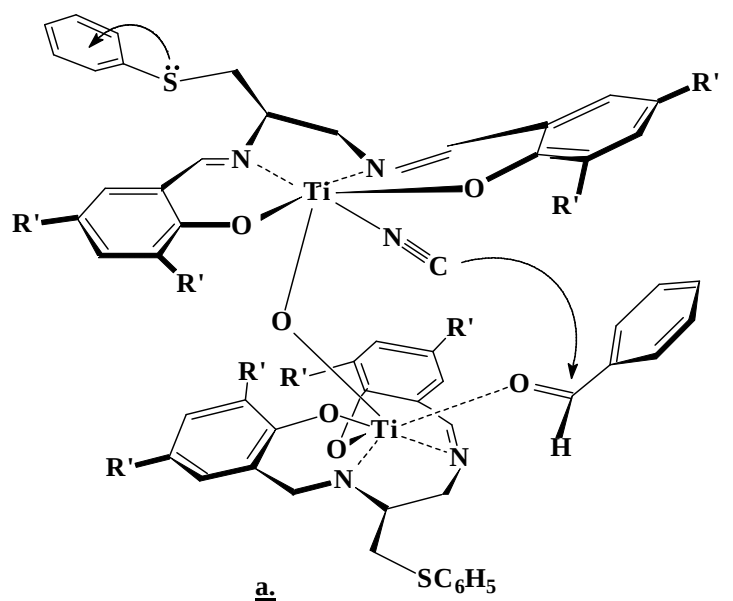


Рис. Переходное состояние реакции триметилсилилирования бензальдегида: а) Эффективный асимметрический катализ с участием комплекса **7в**; б) Неэффективный асимметрический катализ с участием комплексов **7а** и **б** ($R = C_6H_5CH_2 -$; $CH_3(CH_2)_3 -$)

Для подтверждения правильности данной гипотезы предполагается синтезировать другие аналогично построенные комплексы, содержащие различные заместители (*t*-бутиловый, *изо*-амиловый и др.) в боковом радикале диаминного остатка и исследовать их каталитическую активность в реакции триметилсилилирования альдегидов.

Мы надеемся, что дальнейшая модификация позволит значительно увеличить эффективность катализаторов, содержащих тетрадентатные лиганды с симметрией C₁ и C₂.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H получены на приборе "Brucker WP-200-SY" (внешний стандарт C₆H₆). Измерения оптического вращения образцов проводили на поляриметре "Perkin-Elmer-241". Энантиомерный состав эфиров аминокислот определяли методом ГЖХ в виде N-трифторацетильных производных на капиллярной кварцевой колонке (23 м x 0,22 мм) с использованием хиральных фаз типа Chirasil – Val [7]. Энантиомерный состав триметилсилильных производных циангидринов определяли методом ГЖХ на хиральных фазах производных γ-циклодекстринов [5]. При этом эфиры (S)-конфигурации имели большее время удерживания, чем эфиры (R) - конфигурации. Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки "Kieselgel 60 (Merk)". Дихлорметан перед применением перегоняли над P₂O₅. Триметилсилилцианид (Fluka) применяли без дальнейшей очистки. Бензальдегид перегоняли перед реакцией. 3,5-ди-*трет*-бутилсалициловый и салициловый альдегиды применяли без дальнейшей очистки. s-Замещенные цистеины синтезировали по ранее разработанной методике [6].

Эфиры аминокислот получали по методике [8]. Для этого к 1 *моль* s-замещенного цистеина в среде метанола добавляют ацетил хлористый. Смесь перемешивают при кипении 6 ч. За ходом реакции можно следить методом ТСХ. После завершения реакции удаляют растворитель и кристаллизуют целевые продукты из смеси этилацетат-метанол (3:1).

Гидрохлорид метилового эфира s-бутил-L-цистеина (2a). Т.пл. 98-99°C. Найдено, %: C 42,64; H 7,96; N 6,02. C₈H₁₈NO₂SCl. Вычислено, %: C 42,20; H 7,91; N 6,15. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0,91 т (3H, CH₃-, J=7,5 Гц); 1,43 м (2H, C-CH₂-C-C-S, J=7,5 Гц); 1,58 м (2H, C-C-CH₂-C-S, J=7,5 Гц); 2,6 т (2H, C-C-C-CH₂-S, J=7,5 Гц); 3,02 и 3,15 2д (1H, CH_{AS}, J=6,36 и 14,0 Гц); 3,06 и 3,18 2д (1H, CH_{BS}, J=6,4 и 13,8 Гц); 3,87 с (O-CH₃, 3H); 4,3 2д (1H, α-H, J=3,81 и 6,36 Гц).

Гидрохлорид метилового эфира s-бензил-L-цистеина (2б). Т.пл. 140-141°C. Найдено, %: C 50,64; H 6,36; N 5,02. C₁₁H₁₆NO₂SCl. Вычислено, %: C 50,48; H 6,12; N 5,35. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 3,16 и 3,3 2д (2H, CH₂S-); 4,06 д (2H, S-CH₂-); 4,1 с (O-CH₃, 3H); 4,43 м (1H, β-H); 7,72 - 7,7 м (5H, Ph). [α]_D²⁵ = -26,8° (c=1, CH₃OH).

Гидрохлорид метилового эфира s-фенил-L-цистеина (2в). Т.пл. 143-144°C. Найдено, %: C 50,64; H 6,36; N 5,02. C₁₀H₁₄NO₂SCl. Вычислено, %: C 48,48; H 5,66; N 5,66. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 3,67 с (O-CH₃, 3H); 3,76

д (2H, S-CH₂-); 4,48 т (1H, α-H); 7,53 - 7,8 м (5H, Ph). $[\alpha]_D^{25} = -11,94^\circ$ (с=5, H₂O).

Получение амидов аминокислот проводили по методике [9]. Для этого метиловый эфир s-замещенных цистеинов растворяют в растворе метанола, насыщенного амиаком. Реакционную смесь оставляют в течение 7-10 суток. За ходом реакции следят методом ТСХ. По завершению реакции удаляют растворитель при комнатной температуре, добавляют CH₂Cl₂ и фильтруют. Кристаллы промывают 2-3 раза CH₂Cl₂.

Гидрохлорид s-бутил-L-цистеинамида (3а). Т.пл. 220-221°C. Найдено, %: С 36,64; Н 7,96; N 12,02. C₇H₁₇N₂OSCl. Вычислено, %: С 36,76; Н 7,44; N 12,25. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0,68 т (3H, CH₃-, J=7,5 Гц); 1,18 м (2H, C-CH₂-C-C-S, J=7,5 Гц); 1,31 м (2H, C-C-CH₂-C-S, J=7,5 Гц); 2,31 т (2H, C-C-C-CH₂-S, J=7,5 Гц); 2,55 и 2,65 2д (1H, CH_{AS}, J=6,30 и 13,6 Гц); 2,6 и 2,68 2д (1H, CH_{BS}, J=6,3 и 14 Гц); 3,4 2д (1H, α-H, J=3,8 и 6,4 Гц).

Гидрохлорид s-бензил-L-цистеинамида (3б). Т.пл. 190-191°C. Найдено, %: С 50,64; Н 6,36; N 5,02. C₁₀H₁₅N₂OSCl. Вычислено, %: С 48,68; Н 6,09; N 11,36. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2,83 2д (1H, CH_{AS}-, J=7 и 14 Гц); 3,0 д (1H, CH_{BS}-, J=3,8 и 14,0 Гц); 3,82 д (2H, S-CH₂); 4,02 2д (1H, α-H, J=3,8 и 6,4 Гц); 7,28 - 7,5 м (5H, Ph). $[\alpha]_D^{25} = +11,92^\circ$ (с=1, 6N HCl).

Гидрохлорид s-фенил-L-цистеинамида (3в). Т.пл. 183-184°C. Найдено, %: С 46,64; Н 6,01; N 11,82. C₉H₁₃N₂OSCl. Вычислено, %: С 46,45; Н 5,59; N 12,04. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 3,55 2д (CH_A, 1H, J=6,4 и 13,6 Гц); 3,78 2д (1H, CH_B -, J=3,8 и 13,8 Гц); 4,22 2д (1H, α-H); 7,5 - 7,8 м (5H, Ph). $[\alpha]_D^{25} = +30,29^\circ$ (с=1, 2N HCl).

Получение диаминов (общая методика). Четырехкратный избыток LiAlH₄ суспендируют в абсолютном ТГФ и при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляют 0,05 ммоль гидрохлорида амида аминокислоты. Смесь перемешивают при кипении 12 ч. После соответствующей обработки образовавшийся осадок хAl₂O₃ уH₂O отфильтровывают, фильтрат упаривают, и остаток перегоняют в вакууме.

(S)-1,2-диамино-4-тиаоктан (4а). Т.пл. 198-200°C. Найдено, %: С 51,63; Н 10,81; N 17,62. C₇H₁₈N₂S. Вычислено, %: С 51,85; Н 11,11; N 17,28. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0,93 т (3H, CH₃-, J=7,5 Гц); 1,42 м (2H, C-CH₂-C-C-S, J=7,5 Гц); 1,57 м (2H, C-C-CH₂-C-S, J=7,5 Гц); 2,53 т (2H, C-C-C-CH₂-S, J=7,5 Гц); 2,42 и 2,65 2м (2H, -CH₂-NH₂); 2,82 и 3,0 2м (2H, -SCH₂); 3,67 2д (1H, α - Н, J=3,8 и 6,4 Гц).

(S)-1,2-диамино-3-бензилтиапропан (4б). Т.пл. 164-165°C. Найдено, %: С 50,64; Н 6,36; N 5,02. C₁₀H₁₅N₂OSCl. Вычислено, %: С 48,68; Н 6,09; N 11,36. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2,34 2д (1H, CH_{AS}-, J=7 и 14 Гц); 2,52 2д (1H, CH_{BS}-, J=3,8 и 14,0 Гц); 3,52-2,8 2д (4H, CH₂N- и S-CH₂); 3,52 м (1H, α -H); 7,18 - 7,34 м (5H, Ph).

(S)-1,2-диамино-3-фенилтиапропан (4в) (3в). Т.пл. 192-195°C. Найдено, %: С 46,64; Н 6,01; N 11,82. C₉H₁₄N₂S. Вычислено, %: С 59,34; Н 7,69; N 15,38.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2,66 и 2,78 м (2H, $\text{CH}_2\text{-N-}$); 2,85 2д (CH_A , 1H, $J=6,4$ и $14,2$ Гц); 3,0 2д (1H, CH_B , $J=3,8$ и $13,8$ Гц); 3,66 2д (1H, α -H); 7,12 - 7,52 м (5H, Ph).

Получение оснований Шиффа из 1,2-диаминов проводили по следующей методике: к раствору 4 ммоль диамина в 10 мл сухого бензола добавляют 4 ммоль 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида. Реакционную смесь кипятят с MgSO_4 в течение 9 ч, затем упаривают, остаток (масло) сушат в вакууме при 50°C в течение 3 ч.

(S)-[N,N-Бис(2'-гидрокси-3',5'-ди-*т*-бутилбензилиден)]-1,2-диамино-4-тиаоктан (5а). Т.пл. $70\text{--}71^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 74,36; H 9,42; N 5,04. $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 74,75; H 9,76; N 4,71. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,86 т (3H, CH_3 , $J=7,5$ Гц); 1,3 с (18H, $2\text{-(}3\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 1,43 с (18H, $2\text{-(}5\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 1,40 м (2H, $\text{C-CH}_2\text{-C-C-S}$, $J=7,5$ Гц); 1,54 м (2H, $\text{C-C-CH}_2\text{-C-S}$, $J=7,5$ Гц); 2,58 т (2H, $\text{C-C-C-CH}_2\text{-S}$, $J=7,5$ Гц); 2,82 2д (1H, S-CH_A , $J=6,36$ и $14,0$ Гц); 2,97 2д (1H, S-CH_B , $J=3,81$ и $6,54$ Гц); 4,07 2д (1H, α -H, $J=3,8$ и $6,4$ Гц); 7,06-7,42 м (4H, Ph); 8,38 и 8,44 2с (2H, 2-(-CH=N)). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 0,0^\circ$ ($c=1$, CHCl_3).

(S)-[N,N-Бис(2'-гидрокси-3',5'-ди-*т*-бутилбензилиден)]-1,2-диамино-3-бензилтиопропан (5б). Т.пл. $78\text{--}80^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 76,36; H 8,42; N 4,84. $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 76,43; H 8,92; N 4,46. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1,32 с (18H, $2\text{-(}3\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 1,44 с (18H, $2\text{-(}5\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 2,68 2д (1H, $\text{CH}_A\text{-S}$, $J=6,4$ и $14,0$ Гц); 2,83 2д (1H, $\text{CH}_B\text{-S}$, $J=4,00$ и $14,0$ Гц); 3,56 м (1H, α -H); 3,71 2м (4H, $\text{S-CH}_2\text{-}$ и $\text{CH}_2\text{-N-}$); 7,2-7,4 м (9H, Ph); 8,35 с (2H, 2-(-CH=N)). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -72,75^\circ$ ($c=1$, CHCl_3).

(S)-[N,N-Бис(2'-гидрокси-3',5'-ди-*т*-бутилбензилиден)]-1,2-диамино-3-фенилтиопропан (5в). Т.пл. $65\text{--}67^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 76,02; H 8,32; N 5,14. $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 76,22; H 8,79; N 4,56. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1,30 с (18H, $2\text{-(}3\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 1,46 с (18H, $2\text{-(}5\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 3,18 2д (1H, $\text{CH}_A\text{-S}$, $J=6,38$ и $13,8$ Гц); 3,4 2д (1H, $\text{CH}_B\text{-S}$, $J=3,8$ и $14,0$ Гц); 4,08 м (1H, α -H); 3,67-3,88 2м (2H, $\text{CH}_2\text{-N-}$); 6,9-7,4 м (9H, Ph); 8,27 и 8,35 2с (2H, 2-(-CH=N)). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -5,8^\circ$ ($c=1$, CHCl_3).

Получение дихлоридных комплексов иона Ti^{IV} проводили по следующей методике: к раствору 4 ммоль оснований Шиффа **5 а, б, в** в 10 мл сухого CH_2Cl_2 добавляют 4 ммоль TiCl_4 , смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 24 ч. Затем удаляют растворитель, добавляют гексан и фильтруют. Осадок дихлоридного комплекса промывают эфиром.

Комплекс 6а. Т.пл. 310°C . Найдено, %: C 63,02; H 8,06; N 3,23. $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}_2\text{Ti}$. Вычислено, %: C 62,46; H 7,88; N 3,94. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,84 т (3H, CH_3 , $J=7,5$ Гц); 1,54-1,72 м (22H, $2\text{-(}3\text{-C(CH}_3)_3\text{)} + \text{C-CH}_2\text{-C-C-S} + \text{C-C-CH}_2\text{-C-S}$); 2,18 м (2H, $\text{C-C-C-CH}_2\text{-S}$); 2,86-2,98 м (2H, S-CH_2); 3,67 м (18H, $2\text{-(}5\text{-C(CH}_3)_3\text{)}$); 3,82 (2д., 1H, α -H, $J=3,8$ и $6,36$ Гц); 7,1 5-7,36 м (4H, Ph); 7,45 и 7,5 2с (2H, 2-(-CH=N)).

Комплекс 6б. Т.пл. $268\text{--}270^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 60,32; H 7,56; N 3,23. $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}_2\text{Ti}$. Вычислено, %: C 59,9; H 7,17; N 3,63. Спектры ^1H ЯМР

(CDCl₃, δ, м.д.): 1,35 д (18H, 2-(3-C(CH₃)₃); 1,5 д (18H, 2-(5-C(CH₃)₃); 2,96 2д (1H, CH_A-S, J=7,0 и 14,0 Гц); 3,17 2д (1H, CH_B-S, J=4,0 и 14,0 Гц); 3,78-3,93 м (3H, S-CH_A и CH₂-N); 4,06 м (1H, α -H); 4,55 м (S-CH_B, 1H); 6,82-7,62 м (9H, Ph); 8,3 и 8,33 2 с (2H, 2-(-CH=N)).

Комплекс бв. Т.пл. 302-305°C. Найдено, %: С 63,32; Н 7,36; N 4,23. С₃₉H₅₂N₂O₂SCl₂Ti. Вычислено, %: С 63,04; Н 7,10; N 4,04. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 1,34 с (18H, 2-(3-C(CH₃)₃); 1,52 с (18H, 2-(5-C(CH₃)₃); 3,34 2д (1H, SCH_A, J=6,4 и 14,0 Гц); 3,9 2д (1H, SCH_B, J=4,0 и 13,8 Гц); 4,56-4,63 2м (2H, CH₂-N); 4,1 м (1H, α -H); 7,18 -7,6 м (9H, Ph); 8,3 и 8,33 2 с (2H, 2-(-CH=N)).

Значения т. пл. и [α]_D для ряда промежуточных соединений, которых не удалось получить в чистом виде, не приводятся.

Получение димерных биметаллических комплексов **7 а, б, в** и **8** проводили по следующей методике: к раствору 4 ммоль дихлоридных комплексов **6 а, б, в** в 10 мл сухого CH₂Cl₂ добавляют 8 ммоль триэтиламина и 4 ммоль H₂O. Смесь перемешивают в течение 5-6 ч в атмосфере аргона. Затем удаляют растворитель, добавляют сухой эфир, фильтруют, фильтрат упаривают под вакуумом и полученную массу используют в реакции триметилсилилцианирования бензальдегида в качестве хирального катализатора.

По аналогичной схеме из (S)-1,2-диамино-3-фенилтиапропана (**4в**) и незамещенного салицилового альдегида был получен лиганд (S)-[N,N-бис(2'-гидроксibenзилиден)]-1,2-диамино-3-фенилтиапропан, который через промежуточный дихлоридный комплекс был превращен в димерный биметаллический комплекс **8** и испытан в реакции триметилсилилцианирования в качестве хирального катализатора.

Триметилсилилцианирование бензальдегида проводили по методике [4]. Строение полученных триметилсилиловых эфиров циангидринов подтверждено спектрами ЯМР H₁, оптическую чистоту определяли хиральной ГЖХ при сравнении с заведомыми образцами. Результаты приведены в таблице.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Европейского научного фонда INCO-COPERNICUS (грант ICIS-CT96-0722) и Международного научно-технического центра (грант ISTC A-356).

**TI^{IV} ԻՈՆԻ ՆՈՐ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ՍԱԼԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ՝ ՈՐՊԵՍ
ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴԻ ՏՐԻՄԵԹԻԼՍԻԼԻՑԻԱՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ**

**Ա. Ս. ՍԱԴՅԱՆ, Հ. Հ. ՀԱՄԲԱՐԿՈՒՄՅԱՆ, Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ,
Ս. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Խ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Ի. ՏԱՐԱՐՈՎ, Վ. Ի. ՄԱԼԵԵՎ,
Յու. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ և Մ. ՆՈՐՏ**

Մինթեզվել են Ti^{IV} իոնի քիրալային բիմետալիկ դիմեր կոմպլեքսները, կազմված s-տեղակալված L-ցիստեինների (s-բուտիլ-, s-բենզիլ-, s-ֆենիլցիստեինների) և 3,5-դի-*տրենտ*-բուտիլսալիցիլալդեհիդի կամ չտեղակալված սալիցիլալդեհիդի Շիֆֆի հիմքերից: Հետազոտվել է այդ կոմպլեքսների կատալիտիկ ակտիվությունը որպես քիրալային կատալիզատորներ, բենզալդեհիդի ասիմետրիկ տրիմեթիլսիլիցիանացման ռեակցիայում: Պարզվել է, որ կոմպլեքսները, կազմված s-բուտիլ- և s-բենզիլցիստեիններից ստացած 1,2-դիամիններից, ոչ էֆեկտիվ կատալիզատորներ են վերոհիշյալ ռեակցիայի համար, իսկ s-ֆենիլցիստեինից ստացած 1,2-դիամին պարունակող կոմպլեքսը, որի դիամինային մնացորդի կողմնային խումբը պարունակում է s-ֆենիլային տեղակալիչ, օժտված է բարձր կատալիտիկ ակտիվությամբ: Բենզալդեհիդի և տրիմեթիլսիլիցիանիդի ասիմետրիկ կոնդենսացման ռեակցիան ընթանում է 64% ասիմետրիկ ելքով:

**NEW CHIRAL SALEN COMPLEXES OF TI^{IV} AS CATALYST
FOR THE REACTION OF ASYMMETRIC TRIMETHYLSILYL CYANATION
OF BENZALDEHYDE**

**A. S. SAGHIYAN, H. H. HAMBARCUMYAN, S. A. DADAYAN, S. R. HAROUTUNYAN,
A. Ch. HOVHANNESYAN, A. M. HOVHANNESYAN, A. A. AVETISYAN,
V. I. TARAROV, V. I. MALEEV, Yu. N. BELOKON' and M. NORTH**

New chiral bimetallic titanium salen complexes of Schiff's bases by a 1,2-diamines, derived from S-protected L-cysteines (S-butyl-L-cysteine, S-benzyl-L-cysteine, S-phenyl-L-cysteine) and 3,5-di-t-butyl salicylaldehyde or salicylaldehyde were synthesized and used as chiral catalyst for the reaction of trimethylsilylcyanation of benzaldehyde. The catalytic effects of the complexes in a reaction of the asymmetric addition of trimethylsilyl cyanide to benzaldehyde has been investigated. It can be seen from the data the only complex which had a kind of catalytic activity was derived from S-phenyl-L-cysteine. In this case the enantiomeric purity of the product was 64% at the ambient temperature. All the other complexes, containing alkyl-sulphur substituents were inactive. One hypothetical cause of the phenomenon might be the apical coordination of the sulphur atom to the Ti center which inhibits the coordination of the aldehyde. The phenyl group might make the lone pair on Sulphur atom less basic because of the resonance delocalization of the pair and thus secure the catalytic center on Ti^{IV} from the competitive inhibition by the Sulphur containing group.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kleemann A., Engel J.* // Pharmazeutische Wirkstoffe, Synthesen, Patente, Anwendungen, 2-nd ed., Thieme, Stuttgart, 1982, and 1987 supplement.
- [2] *Naumann K.* // Chemistry of plant protection, 5: Synthetic Pyrethroid Insecticides: Chemistry and Patents, Springer, Berlin, 1990.
- [3] *Jackson W.R., Jacobs H.A., Matthews B.R., Jayatilake G.S., Watson K.G.* // Tetrahedron Lett., 1990, v.31, p.1447.
- [4] *Belokon' Yu., Ikonnokov N., Moscalenko M., North M., Orlova S., Tararov V., Yashkina L.* // Tetrahedron Asymmetry, 1996, v.7, p. 851.
- [5] *Белоконь Ю.Н., Яшкина Л.В., Москаленко М.А., Чесноков А.А., Кублицкий В.С., Иконников Н.С., Орлова С.А., Тараров В.И., Норт М.* // Изв. РАН, Сер.хим., 1997, №11, с. 2040.
- [6] *Belokon' Yu.N., Sagyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov B.I., Belikov V.M.* // Tetrahedron, 1988, v.44, №17, p. 5507.
- [7] *Saporovskaya M., Volkova L., Pavlov V.* // Zh. Anal. Khim., 1989, v.44, p.525.
- [8] *Greenstein J.P. and Winitz M.* // Chemistry of the Amino Acids, Wiley, New-York, 1961, v.II, p.926.
- [9] *Amundsen A., Whelen J., Bosnich B.* // Inorg. Chem., 1979, v.18, p.207.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИСТЫХ
СОЛЕЙ АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ
(4-П-ХЛОРФЕНИЛОКСИБУТИН-2-ИЛ)АММОНИЯ**

А. В. БАБАХАНЫ, С. А. ОВАКИМЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х.Абовяна, Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 7 V 2001

Синтезирован ряд хлористых солей алкоксикарбонилметилдиметил(4-п-хлорфенилоксибу-
тин-2-ил)аммония и изучены их некоторые коллоидно-химические свойства. Установлено, что
указанные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами,
обладающими пеноустойчивым, стабилизирующим эмульсию типа масло/вода свойствами и
антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных
микроорганизмов.

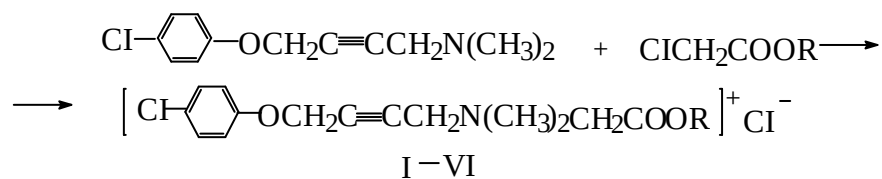
Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок. 12.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соединения (ЧАС),
содержащие наряду с гидрофобным радикалом функционально замещенную буте-
нильную группу, являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществ-
ами (ПАВ) [1-3] и проявляют антимикробные свойства [3,4]. Выявлено также, что
ЧАС с бутин-2-ильной группой и их композиции с пероксидом водорода обладают
бактерицидным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных
микроорганизмов [5].

Учитывая антимикробную активность поверхностно-активных ЧАС с арилок-
сибутенильной группой [6], представляло интерес синтезировать и исследовать
ЧАС, содержащих гидрофобный алкоксикарбонилметильный радикал и арилок-
сибутинильную группу.

В настоящей работе приведены результаты синтеза и изучения некоторых коллоид-
но-химических свойств ЧАС, содержащих 4-п-хлорфенилоксибути-2-ильную груп-
пу. Указанные соединения (I-VI) синтезированы взаимодействием 1-диметиламино-
(4-п-хлорфенилоксибути-2) [6] с соответствующими алкиловыми эфирами монок-

лоруксусной кислоты в эквимольных количествах при комнатной температуре (табл. 1):



I: R= C₆H₁₃; II: R= C₇H₁₅; III: R= C₈H₁₇; IV: R= C₉H₁₉;
V: R= C₁₀H₂₁, VI: R= C₁₂H₂₅;

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) синтезированных ЧАС и поверхностные характеристики на границе раздела фаз воздух/водный раствор определены из изотерм поверхностного натяжения и удельной электропроводности водных растворов соединений I-VI, измеренных при температуре 323±0,1 К согласно [7]. На рис. 1 приведены изотермы поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз воздух/водный раствор ЧАС. Полученные результаты свидетельствуют, что синтезированные соединения I-VI являются мицеллообразующими ПАВ. С удлинением алкильного радикала в сложноэфирной группе поверхностная активность (G) и величина предельной адсорбции (Γ) увеличиваются, а площадь, приходящаяся на одну молекулу ЧАС в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S), и поверхностное натяжение (σ) уменьшаются (табл. 1).

Из полученных данных следует, что изменение G в изученном ряду ЧАС отклоняется от правила Дюкло-Траубе, что часто наблюдается для коллоидных ПАВ [8]. Из зависимости lgC_{Δδ}=f(n) [7] (n-число атомов углерода в алкильном радикале) графически определены адсорбционный потенциал для одного моля метиленовых групп (N_{Δφ}), где N – число Авогадро, а по значениям поверхностной активности (G) по формуле lnG_{n+1}/lnG_n=-ΔW/RT [7] рассчитано изменение работы адсорбции (ΔW) для одной метиленовой группы (ΔW=-N_{Δφ}). Совпадение значений N_{Δφ} и ΔW удовлетворительно (табл.1) и согласуется с литературными данными для коллоидных ПАВ [1,8,9].

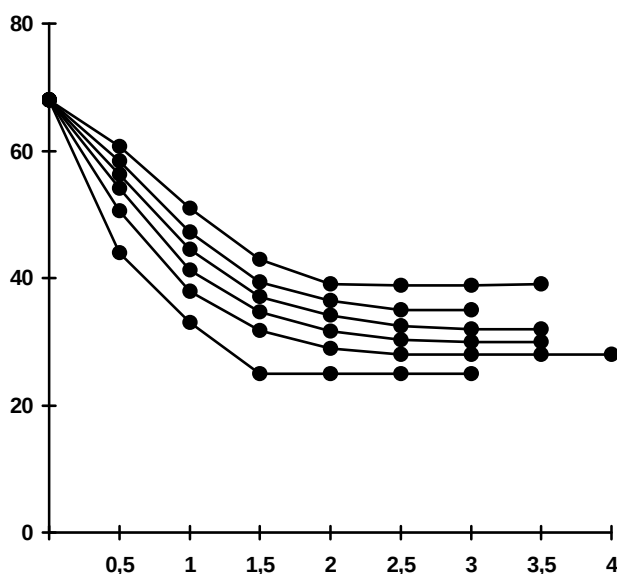


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ЧАС ((VI (номера кривых соответствуют числу атомов углерода в алкильном радикале). $T=323\text{K}$.

Как и следовало ожидать, в гомологическом ряду ЧАС с удлинением алкильного радикала ККМ закономерно уменьшается (табл. 1), и эта зависимость описывается известным уравнением

$$\ln \text{ККМ} = A - Bn,$$

где A и B – постоянные, значения которых ($A=2,0 \text{ кмоль/м}^3$, $B=0,1$) определены графически [$\ln \text{ККМ} = f(n)$] и расчетным путем [3,8].

Установлено также, что с удлинением алкильного радикала (R) свободная энергия мицеллообразования (ΔG) уменьшается, а ее величины для одного атома углерода, определенные расчетным путем (ΔG_1) и графически ($\Delta G_1'$) [3], практически совпадают и не зависят от R , что наблюдалось нами ранее [3].

Учитывая то обстоятельство, что на мицеллообразование значительно влияют неорганические и органические добавки, нами изучено влияние ряда спиртов (метанол, этанол, н-бутанол и н-гексанол) и солей (KCl , K_2CO_3) на ККМ при $T = 323 \pm 0,1 \text{ K}$. На рис. 2 приведены кривые зависимости ККМ ЧАС VI от концентрации указанных спиртов, при этом выявлено, что метанол увеличивает, этанол практически не влияет, а бутанол и гексанол уменьшают ККМ. Нами установлено также, что соли уменьшают ККМ (при концентрации KCl и K_2CO_3 $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ ККМ равна $0,3 \cdot 10^{-3}$ и $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$, соответственно). Аналогичная зависимость ККМ от концентрации, природы спиртов и солей нами установлена и для других ненасыщенных ЧАС [3].

Таблица 1

Константы, коллоидные и термодинамические характеристики синтезированных ЧАС I-VI

G – поверхностная активность, Γ – величина предельной адсорбции, S – площадь приходящаяся на одну молекулу ЧАС в адсорбционном слое. $N_{\Delta\phi}$ и ΔW – работа адсорбции, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение при ККМ. G – свободная энергия мицеллообразования, ΔG_1 и $\Delta G'_1$ – свободная энергия мицеллообразования, приходящаяся на 1 атом углерода, определенная расчетным путем и графически.

Соединение	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		$T_{\text{пл}}$, °C	G , $\frac{\text{нм}^2}{\text{кмоль}}$	$\Gamma \cdot 10^9$, $\frac{\text{кмоль}}{\text{л} \cdot \text{м}^2}$	$S \cdot 10^{19}$, м^2	$N_{\Delta\phi}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta W$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ККМ $\cdot 10^3$, $\frac{\text{кмоль}}{\text{л} \cdot \text{м}^3}$	$\sigma_{\text{ККМ}}$, $\frac{\text{н}}{\text{м}}$	$-\Delta G$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{(1)}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G'_{(1)}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
		N	Cl ⁻	N	Cl ⁻											
I	85	3,59	9,03	3,48	8,81	129 – 130	6,5	2,4	6,9	1,8	1,6	2,48	37	26,8	0,5	0,6
II	83	3,46	8,34	3,36	8,51	123 – 124	12	2,7	6,0	1,8	1,8	1,91	35	27,5	0,5	0,6
III	80	3,66	8,27	3,25	8,24	122 – 123	24	2,9	5,7	1,8	1,8	1,55	33	28,1	0,5	0,6
IV	82	3,20	7,66	3,15	7,98	121 – 122	48	3,1	5,3	1,8	1,8	1,30	30	28,6	0,5	0,6
V	81	3,33	7,81	3,06	7,73	120 – 121	96	3,3	5,1	1,8	1,8	1,09	29	29,0	0,5	0,6
VI	79	3,05	7,12	2,88	7,29	117 – 118	185	3,6	4,6	1,8	1,8	0,80	25	29,7	0,5	0,6

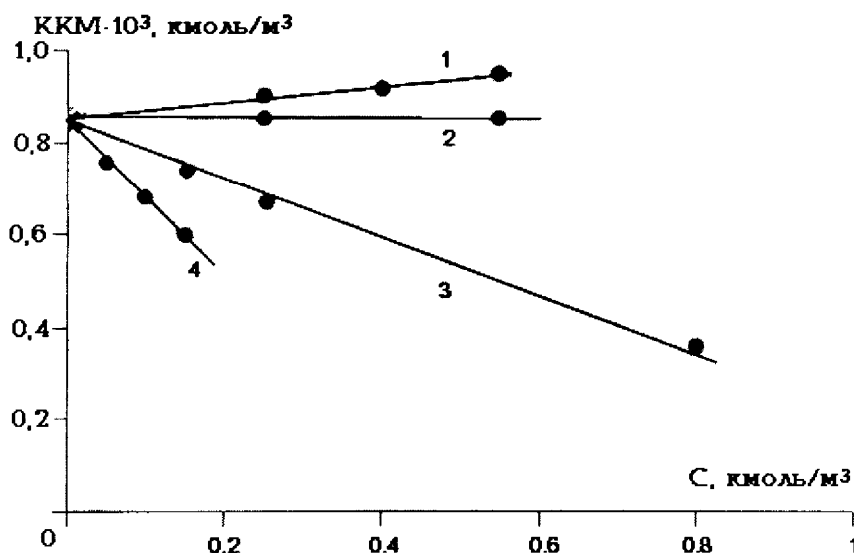


Рис. 2 Кривые зависимости ККМ (ЧАС VI) от концентрации спиртов: (1) метанол, (2) этанол, (3) н-бутанол, (4) н-гексанол $T=323\text{K}$.

Влияние температуры на ККМ, в основном, зависит от природы и строения молекул ПАВ [7, 8, 11]. Следует отметить, что отсутствует определенная зависимость ККМ от температуры. Проведенные исследования показали, что с повышением температуры в интервале $323\div 343\text{ K}$ ККМ практически не изменяется.

Определены также величина площади предельной эмульсии S_{∞} (площадь эмульсии, которую может стабилизировать данное ПАВ) [10] и время полураспада эмульсии стирол/вода, стабилизированной данным ЧАС (табл.2). Расчеты S_{∞} проводились при концентрации ЧАС $5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$ (для 1 л раствора при объемном соотношении фаз $V_{\text{H}_2\text{O}}: V_{\text{орг.}}=2:1$). С удлинением алкильного радикала (R) S_{∞} уменьшается, однако за счет уменьшения при этом ККМ и (стабильность эмульсии увеличивается (табл.2). Таким образом, исследованные ЧАС можно рекомендовать в качестве стабилизаторов эмульсий типа масло/вода.

Одной из важных характеристик ПАВ, имеющих практическое значение, является устойчивость и кратность пены [8]. Пенообразующую способность оценивали определением пеноустойчивости водных растворов ЧАС, определяя отношение высоты столба пены через 5 мин после образования к начальной высоте [11]. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что с ростом R устойчивость пены увеличивается, а изменение кратности не существенно, и можно заключить, что синтезированные ЧАС являются хорошими пенообразующими агентами.

Необходимо также отметить, что ЧАС I-VI обладают бактерицидным действием в отношении кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906) [12].

Таблица 2

Время полураспада($\tau_{1/2}$) эмульсии стирол/водный раствор ЧАС, площадь предельной эмульсии (S_{∞}), устойчивость (h) и кратность (K) пен при 298K. [ЧАС]= $5 \cdot 10^{-2}$ кмоль/ M^3 , соотношение фаз стирол/водный раствор=1:2

n	$S_{\infty} \cdot 10^{-4}, M^2$	$\tau_{1/2}$	h	K
Без ЧАС	–	10 с	–	–
6	2,1	100 мин	0,61	10,7
8	1,7	5 суток	0,75	11,3
10	1,5	9 суток	0,85	11,3
12	1,4	12 суток	0,88	11,5

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе “UR-20”. Чистота ЧАС контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системе н-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель – пары йода.

Общее описание синтеза ЧАС I-VI. Смесь 0,02 моля 1-диметиламино-4-п-хлор-фенилоксибутина-2 и 0,02 моля соответствующего алкилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживали при комнатной температуре. Образовавшуюся соль промывали абсолютным эфиром и высушивали.

Выходы и константы приведены в табл.1.

ИК спектр, γ , CM^{-1} ; 1740 (COO); 1595,1580,1498 (п-ClC₆H₄).

ԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼԴԻՄԵԹԻԼ(4-պ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՕՔՍԻԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԼ)ԱՍՏՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿՈԼՈՐԴ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Վ. ԲԱԲԱՆԱՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Մինթեզված է ալկոքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(4-պ-քլորֆենիլօքսիբուտին-2-ի)ամոնիումի քլորական աղերի շարք և ուսումնասիրված են որոշ կոլոիդ-քիմիական հատկություններ: Հաստատված է, որ նշված միացությունները հանդիսանում են միցելագոյացնող մակերևութային-ակտիվ նյութեր, որոնք փրփրակայուն են, կայունացնում են յուղ/ջուր տիպի էմուլսիան և օժտված են հակամանրէային ակտիվությամբ գրամդրական և գրամբացասական մանրէների նկատմամբ:

**SYNTHESIS AND SOME COLLOID CHEMICAL PROPERTIES
OF CHLORIDES OF ALKOXICARBONYLMETHYLDIMETHYL
(4-p-CHLORPHENYLOXIBUTYN-2-YL)AMMONIUM**

A. V. BABAKHANYAN, S. A. HOVAKIMYAN and R. S. HAROUTYUNYAN

A number of chlorides of alkoxicarbonylmethyl(4-p-chlorophenyl)oxibutyn-2-yl)ammonium (alkyl C_6H_{13} ÷ $C_{12}H_{25}$) was synthesized by the interaction of 1- dimethylamino(4-p-chlorophenyl)oxibutyn-2) with alkyl ethers of monochloroacetic acid with the aim of the studying of colloid chemical and antimicrobial properties.

Critical concentration of micelle formation (CCM) and surface characteristics on the borders of the division of air/aqueous solution phases were determined from the isotherms of surface tension and specific electroconductance of aqueous solutions of synthesized QAC. Obtained results testify, that the studied compounds are micelle-forming surface-active substances. The influence of a number of alcohols and salts on CCM was studied.

It has been established as well that QAC possess foam-resistant and stabilizing emulsion of oil/water type properties and antimicrobial activity in accordance to standard strains *Escherichia coli* (str. 1257) and *Staphylococcus aureus* (906).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Haroutyunian R.S., Beylerian N.M., Babakhanian A.V.* // J. Surf. Sci. Technol., 1995, v.11, №1-4, p. 21.
- [2] *Арутюнян Р.С., Кауас Х., Григорян Дж.Д., Бабахянян А.В., Бейлерян Н.М.* // Хим.ж. Армении, 1996, т. 49, №1-3, с. 158.
- [3] *Haroutyunian R.S., Babakhanian A.V., Beylerian N.M.* // J. Surf. Sci. Technol., 1998, v.14, №1-4, p. 55.
- [4] *Бабахянян А.В., Бабаян Ж.Р.* // Биол. ж. Армении, 1995, №3, с. 26
- [5] *Казарян А.Э., Бабахянян А.В., Овакимян С.А., Бабаян Ж.Р., Кочарян С.Т.* Тезисы докладов международного симпозиума "Диагностическая медицина", 1999, Ереван, с. 91.
- [6] *Худавердян Г.А., Бабахянян А.В., Бабаян В.О.* Тезисы докладов 38 науч. сессии АГПИ им. Х. Абовяна, Ереван, 1982, с. 85.
- [7] Практикум по коллоидной химии (под ред. Р.Э. Неймана.), М., Высшая школа, 1972, с. 126, 136.
- [8] *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1979.
- [9] *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1988, с. 169.
- [10] *Абрамзон А.А., Славина З.Н.* // ДАН СССР, 1969, т. 186, №1, с. 116.
- [11] Поверхностно-активные вещества. Справочник (под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г.М.), Л., Химия, 1979.
- [12] *Бабахянян А.В., Худавердян Г.А., Бабаян Ж.Р.* // Актуальные вопросы краевой инфекцион. патологии, 1990, в. 9, с. 22.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1-2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (088.8)

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРАЗОЛИЛАЗИНОВ

Յ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ, Ա. Տ. ՎՈՐՏԿԱՆՅԱՆ, Թ. Ա. ԳՈՄԿՅԱՆ,
Ա. Ս. ԵՆԴՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

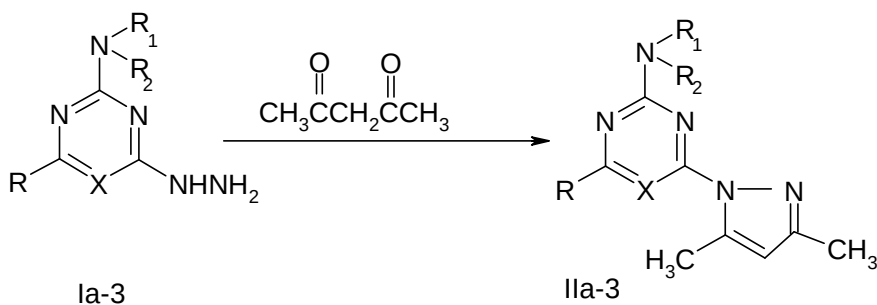
Поступило 10 XII 1999

Взаимодействием 2-амино(алкиламино)-4-метил(алкил,диалкиламино)-6-гидразиноазинов (пиримидина, симм-триазина) с пентандионом-2,4 получены 6-(3', 5'-диметилпиразолил-І')производные, которые под действием 2-хлорбензолсульфоизоцианата и арилсульфохлоридов переведены в соответствующие N-азинил- N'-2-хлорфенилсульфонилмочевины и 2-арилсульфамидо-4-метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-І')пиримидины. Последние синтезированы также действием 2-арилсульфамидо-4-метил-6-гидразинопиримидинов на пентандион-2,4.

Арилсульфамидопроизводные, будучи N-H кислотами, с едким кали образуют соли, которые алкилированы диметилсульфатом и монохлорметилацетатом.

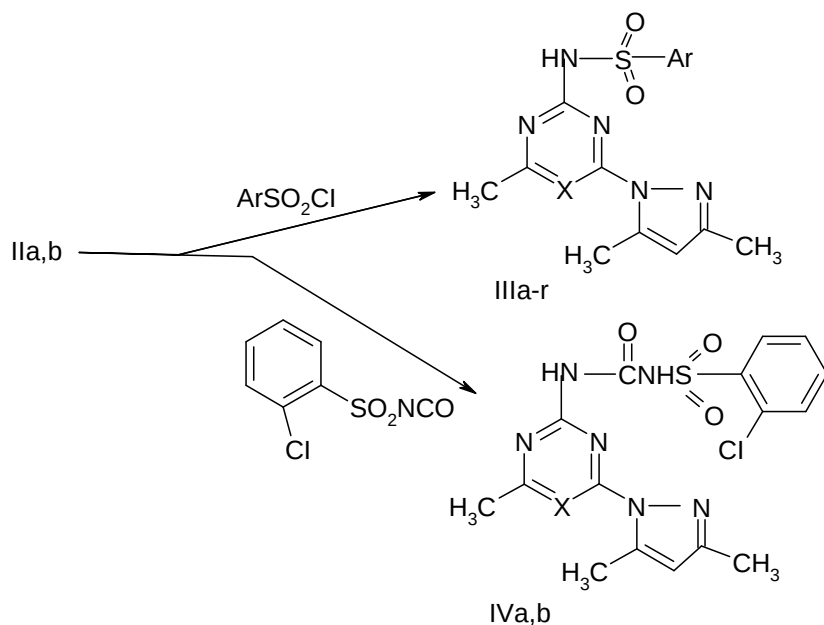
Табл. 2, библи. ссылок 5.

В поисках новых физиологически активных соединений нами осуществлен синтез пиразолилазинов из ранее полученных [1,2] гидразиноазинов (пиримидинов и симм-триазинов І). Установлено, что пиразолилазины ІІ_{а-з} с удовлетворительными выходами получают при продолжительном нагревании соединений І_{а-з} с пентандионом-2,4 в диоксане.



I_a, II_a X=CH, R=CH₃; R₁=R₂=H, I₆₋₃, II₆₋₃ X=N, I₆, II₆ R=CH₃, R₁=R₂=H, I_b, II_b R=R₁=CH₃, R₂=H, I_r, II_r R=CH₃, R₁=H, R₂=CH₂-CH=CH₂, I_д, II_д R=CH₃, R₁=H, R₂=CH₂-C₆H₅; I_e, II_e R=C₂H₅NH, R₁=H, R₂=C₂H₅, I_ж, II_ж R=i-C₃H₇NH, R₁=H, R₂=i-C₃H₇; I₃, II₃ R=N(CH₃)₂ R₁=R₂=CH₃

Исходя из ценности сульфаниламинопиримидинов и гетерил-сульфонилмочевин в качестве лекарственных веществ и гербицидов [3,4] соединения II_{a-6} под действием арилсульфохлоридов и 2-хлор-бензолсульфоизоцианата были переведены в арилсульфамидопиримидины III_{a-г} и N-азинил-N'-2-хлорфенилсульфонилмочевины IV_{a,6}.



III_a Ar=4-CH₃C₆H₄, III₆ Ar=2-ClC₆H₄, III_b Ar=4-CH₃CONHC₆H₄,
 III_r Ar=C₆H₅, IV_a X=N, IV₆ X=CH

Соединения III_{a-г} были синтезированы также альтернативным способом – взаимодействием ранее [5] полученных 2-арилсульфамидо-4-метил-6-гидразинопиримидинов с пентандионом-2,4.

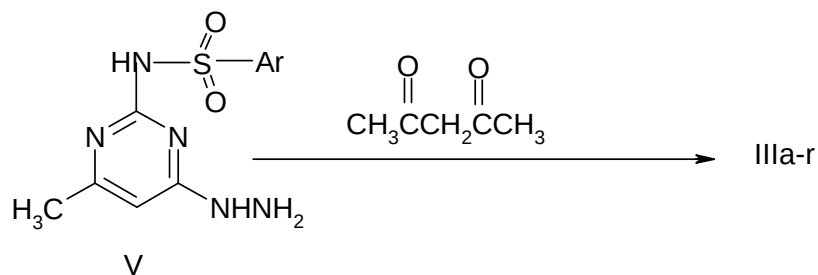


Таблица 1

**2-Амино(алкил (диалкил)амино)-4-метил-(алкиламино)-6-(3',5'-
диметилпиразолил-1')симм-триазин II 6-з**

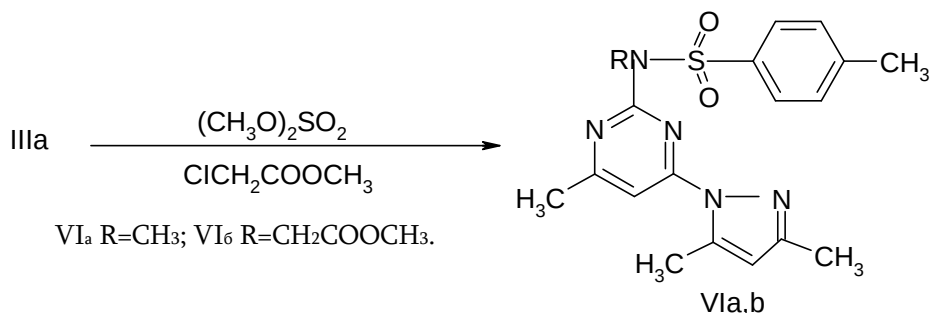
Соединение	Т.пл., °С	R _f	Выход, %	N, %		Брутто-формула	ПМР спектры, δ, м. д.
				найде но	вычис лено		
II _б	188-190	0,54	80	40,8	41,17	C ₉ H ₁₂ N ₆	2,2с (3H,4-CH ₃), 2,33с (3H,3'-CH ₃), 2,6с (3H,5'-CH ₃), 6,5с (1H,CH), 7,5с (2H, NH ₂)
II _в	104-106	0,37	90	38,81	38,52	C ₁₀ H ₁₄ N ₆	2,2с (3H,4-CH ₃), 2,45с (3H,3'-CH ₃), 2,63с (3H,5'-CH ₃), 3,23 с (3H,N-CH ₃) 5,86с (1H, CH), 8,0 ш.с (1H, NH)
II _г	95-97	0,41	80	34,42	34,69	C ₁₂ H ₁₆ N ₆	2,18с (3H,4-CH ₃), 2,36с (3H,3'-CH ₃), 2,60с (3H,5'-CH ₃), 4,0т (2H,CH ₂), 5,1 д (2H, <u>CH</u> ₂ =CH) 5,86-5,9м (<u>CH</u> =CH ₂), 5,88с (1H, CH), 7,96т (1H, NH)
II _д	162-164	0,43	92	28,57	28,92	C ₁₆ H ₁₈ N ₆	2,25с (3H,4-CH ₃), 2,35с (3H,3'-CH ₃), 2,65с (3H,5'-CH ₃), 4,35с (2H,CH ₂), 6,0с (1H, CH), 7,15-7,25 ш.с(5H,Ph) 7,35ш.с (1H, NH)
II _е	132-133	0,45	90	36,95	37,54	C ₁₂ H ₁₉ N ₇	1,4т (6H,2-CH ₃), 2,25с (3H,3'-CH ₃), 2,7с (3H,5'-CH ₃), 3,4с (4H,2-CH ₂), 6,15с (1H, CH), 7,6т (2H, 2NH)
II _ж	183-185	0,38	88	33,71	33,91	C ₁₄ H ₂₃ N ₇	1,45т (12H,4-CH ₃), 2,3с (3H,3'-CH ₃), 2,6с (3H,5'-CH ₃), 4,2с (2H,2CH), 6,2с (1H, CH), 7,6 ш.с (2H, 2NH)
II _з	139-140	0,51	90	37,90	37,59	C ₁₂ H ₁₉ N ₇	2,22с (3H,3'-CH ₃), 2,6с (3H,5'-CH ₃), 3,1 и 3,13с (по 6H, N(CH) ₂), 6,03с(1H, CH)

Таблица 2

2-Арилсульфамидо-4-метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-1') пиримидины III а-г

Соединение	Ar	Т.пл., °C	R _f	Выход, %	N, %		Брутто-формула	ПМР спектры, σ, м. д.
					найде но	вычисле но		
III _а	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	210-212	0,4	77	19,23	19,60	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₂ S	2,2с (3H,4-CH ₃), 2,4с (3H,3'-CH ₃), 2,42с (3H,C ₆ H ₄ -CH ₃), 2,55с (3H,5'-CH ₃), 5,92с (IH,CH пиразол), 7,25с (IH, CH пиримидин) 7,25-7,8м (4H, C ₆ H ₄), 11,6 ш.с. (IH,NH),
III _б	2Cl-C ₆ H ₄	182-184	0,3	72	18,91	18,54	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₅ O ₂ S	2,2с (3H,4-CH ₃), 2,4с (3H,3'-CH ₃), 2,58с (3H,5'-CH ₃), 5,95с (IH,CH пиразол), 7,25(IH, CH пиримидин) ,7,4-8,1м (4H,A ₂), 12,2 ш.с (IH, NH)
III _в	O 4-CH ₃ -C NH C ₆ H ₄	220-222 / /	0,51	75	20,75	21,00	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₃ S	2,05с (3H,COCH ₃), 2,2с (3H,4-CH ₃), 2,4с (3H,3'-CH ₃), 2,5с (3H,5'-CH ₃), 5,95с(IH,CH пиразол), 7,26с (IH, CH пиримидин), 7,7-7,9м(4H,A ₂), 10,0с (IH, CONH), 11,4 ш.с (IH, SO ₂ NH)
III _г	C ₆ H ₅	198-200	0,35	70	20,08	20,40	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	2,20с (3H, 4-CH ₃), 2,45с (3H, 3'-CH ₃), 2,55с (3H,5'-CH ₃), 5,95с (IH,CH пиразол), 7,25с (IH, CH пиримидин), 7,4 -7,9 м (5H,Ph) 11,9ш.с (IH, NH)

Соединение III_a, будучи NH- кислотой, под действием едкого кали переходит в соль, которая с диметилсульфатом и метилмонохлорацетатом образует продукты N-алкилирования – N-метил- и N-метоксикарбонилметилпроизводные VI_{a,б}.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-10» в вазелиновом масле, ПМР спектры – на приборе «Mercury-300», ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент – ацетон-гексан (3:1), проявление 2% AgNO₃ – 2% БСФ – 4% лимонной кислоты.

2-Амино(алкиламино)-4-метил[алкил(диалкил)амино]-6-(3',5'-диметилпиразолил-Г')-симм-триазины II_{6-з}. Смесь 0,01 *моля* 2-амино(алкиламино)-4-метил(алкил(диалкил)амино)-6-гидразино-симм-триазина I_{6-з} и 4 *мл* пентандиона-2,4 в 10 *мл* диоксана нагревают при 120-125°C 10-12 *ч*. Удаляют часть растворителя, из остатка продукт осаждают водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из диоксана (табл. 1).

2-Амино-4-метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-Г')пиримидин II_a. Смесь 0,7 *г* (0,05 *моля*) 2-амино-4-метил-6-гидразинопиримидина (I_a), 2-3 *мл* пентандиона-2,4 в 4-5 *мл* диоксана нагревают при 120-125°C 10-12 *ч*. Удаляют часть растворителя, из остатка продукт осаждают водой и фильтруют. Выход соединения II_a 0,75 *г* (75%), т. пл. 114-115°C (из диоксана). R_f 0,51. Найдено, %: N 34,75. C₁₀H₁₃N₅. Вычислено, %: N 34,43. ИК спектр, ν , *см*⁻¹: 1500, 1580, 1600 (C=C, C=N), 3300, 3400 (NH₂). ПМР спектр, (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2,2с (3H, 4-CH₃), 2,3с (3H, 3'-CH₃), 2,63с (3H, 5'-CH₃), 6,1с (1H, CH пиразол), 6,45с (2H, NH₂), 6,87с (1H, CH пиримидин).

2-Арилсульфамидо-4-метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-Г')пиримидины III_{a-г}. а) Смесь 1 *г* (0,05 *моля*) 2-амино-4-метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-Г')пиримидина (II_a) и 0,05 *моля* арилсульфохлаорида в 3-4 *мл* пиримидина оставляют при комнатной температуре на 2 дня. Прибавляют 10-15 *мл* воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из диоксана (табл. 2).

б) Смесь 0,005 моля 2-арилсульфамидо-4-метил-6-гидразинопиримидина (V) [5], 3 мл пентандиона-2,4 в 3-4 мл диоксана нагревают при 110-120°C 10-12 ч. Удаляют часть растворителя, остаток осаждают водой и отфильтровывают (табл. 2).

N-4-Метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-Г')-симм-триазилил-2-N'-2-хлор-фенилсульфомочевина (VI_a). Смесь 1 г (0,005 моля) 2-амино-4-метил-6-(3',5'-диметилпиразолил-Г')-симм-триазина (II₆) и 1,1 г (0,005 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата в 10 мл абс. бензола в присутствии каталитических количеств пиридина оставляют при комнатной температуре на ночь. К смеси прибавляют 10-15 мл гексана и полученные кристаллы отфильтровывают. Выход 1,9 г (90%) т. пл. 168-170 °С (из диоксана). R_f 0,45 (ацетон-гексан, 2:3). Найдено, %: N 23,68; Cl 8,40. C₁₆H₁₆ClN₇O₃. Вычислено, %: N 23,27; Cl 8,08. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1500-1600 (C=C, C=N), 1630 (C=O), 3220, 3320 (NH), 1130, 1170 (SO₂). ПМР спектр, (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2,2с (3H, 4-CH₃), 2,3с (3H, 3'-CH₃), 2,62с (3H, 5'-CH₃), 5,35с (1H, CH пиразол), 7,4-8,0м (4H, Ar), 7,1ш.с. (1H, NH), 7,3 с (1H, NH).

Аналогично из 1 г (0,005 моля) соединения II_a и 1,1 г (0,005 моля) 2-хлорбензолсульфоизоцианата получают 2 г (95%) соединения IV₆, т. пл. 157-158 °С (из диоксана). R_f 0,41 (ацетон-гексан, 2:3). Найдено, %: N 20,4; Cl 8,43. C₁₇H₁₇ClN₆O₃. Вычислено, %: N 20,1; Cl 9,03. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1500-1600 (C=C, C=N), 1640 (C=O), 3290, 3330 (NH), 1120, 1200 (SO₂).

2-N-Метил-N-толилсульфамидо-4-метил-(3',5'-диметилпиразолил-Г')пиримидин (VI_a). К суспензии 0,15 г (0,002 моля) 84,5 % порошкообразного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 0,71 г (0,002 моля) соединения III_a и перемешивают при комнатной температуре в течение 1,5-2 ч. Удаляют ацетон, к остатку прибавляют 3-4 мл ДМФ и при охлаждении ледяной водой 0,3 г (0,0023 моля) диметилсульфата. Продолжают перемешивание при 35-40°C в течение 4-5 ч. Удаляют растворитель, продукт осаждают водой и отфильтровывают. Выход соединения VI_a 0,5 г (70%), т.пл. 148-150°C (из эфира) R_f 0,45(ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: N 19,17. C₁₈H₂₁N₅O₂S. Вычислено, %: N 18,8. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1550-1600 (C=C, C=N), 1130, 1170 (SO₂). ПМР спектр, (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2,2с (3H, 4-CH₃), 2,4с (3H, 3'-CH₃), 2,45с (3H, C₆H₄CH₃), 2,62с (3H, 5'-CH₃), 3,6с (3H, NCH₃), 5,36с. (1H, CH пиразол), 7,72 с (1H, CH пиримидин), 7,3-7,9 м (4H, Ar).

Аналогично из 0,71 г (0,002 моля) соединения III_a и 0,24 г (0,0022 моля) метилмонохлорацетата получают 0,7 г (83%) соединения VI₆, т.пл. 139-140°C, R_f 0,41(ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: N 15,9. C₂₀H₂₃N₅O₄. Вычислено, %: N 16,3. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1550-1600 (C=C, C=N), 1720 (C=O), 1080, 1100 (C-O-C), 1150, 1200 (SO₂). ПМР спектр, (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2,2с (3H, 4-CH₃), 2,4с (3H, 3'-CH₃), 2,46с (3H, C₆H₄-CH₃), 2,5с (3H, 5'-CH₃), 3,75с (3H, OCH₃), 4,9с (2H, CH₂) 5,96с. (1H, CH пиразол), 7,36 с (1H, CH пиримидин), 7,3-8,0 м (4H, Ar).

ՊԻՐԱԶՈԼԻԼԱԶՔԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՄԿԱՆՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՏՅԱՆ,
Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Հիդրազինապիրիմիդինների(սիմ-տրիազինների) և 2,4-պենտանդիոնի փոխազդեցության հիման վրա սինթեզվել են 3',4'-դիմերիլպիրազոլիլ-1'-պիրիմիդիններ (սիմ-տրիազիններ): Ստացված պիրազոլիլամինազինները արիլսուլֆոնորիդների և 2-քլորբենզոլսուլֆոնիդոցիանատի ազդեցությամբ փոխարկվել են արիլսուլֆոնիլամինապիրիմիդինների և 2-քլորբենզոլսուլֆոնիլմիզանյութի ածանցյալների:

Ցույց է տրվել, որ արիլսուլֆոնիլամինապիրազոլիլպիրիմիդինները հաջողությամբ կարող են ստացվել նաև ալտերնատիվ եղանակով՝ արիլսուլֆոնիլամինահիդրազինապիրիմիդինների կոնդենսմամբ պենտանդիոն-2,4-ի հետ: Արիլսուլֆոնիլամինապիրազոլիլպիրիմիդինները լինելով NH թթուներ, առաջացնում են աղեր, որոնք ակիլվել են դիմերիլսուլֆատով և մոնոքլորմերիլացետատով:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF PYRAZOLYLAZINES

E. N. HAMBARTZUMYAN, A. S. VORSKANYAN, T. A. GOMKTSYAN,
A. P. YENGOYAN and V. V. DOVLATYAN

By interaction of hydrazinopyrimidines (S-triazine) and 2,4-pentandione the 3',4'-pyrazolyl-1'-pyrimidines(S-triazine) are synthesized. By the reaction of obtained pyrazolylaminoazines with arylsulfochlorides arylsulfonylamidopyrimidines are formed, which are obtained by alternative method- with condensation of arylsulfonylaminohydrazinopyrimidines with pentandione-2,4 also.

The interaction of pyrazolylaminoazines with 2-chlorobenzenesulfoisocyanate is studied. It is shown that in this case corresponding derivatives of 2-chlorobenzene-sulfonylureas are obtained.

Arylsulfonylaminopyrazolylpyrimidines as NH acids form salts, which are alkylated by dimethylsulfate or monochloromethylacetate into corresponding N-alkyl-N-arylsulfonylaminopyrazolylpyrimidines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм.хим.ж., 1978, т. 25, №7, с. 614.
- [2] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Хачатрян Н.Х. // Арм.хим.ж., 1983, т. 36, №11, с. 727.
- [3] Промоненков В.К., Сорокин В.И., Нестерова Л.М., Федорова О.Н., Гранина Г.Е. Обзор. инф. сер. хим. средств защиты растений, М., НииТЭХИМ, 1985., с. 1-37.
- [4] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им. Менделеева, 1988, т. 33, №6, с. 631.
- [5] Довлатян В.В., Оганисян М.Г. // ХГС, 2000, №8.

СИНТЕЗ N-АРИЛАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-
БЕНЗОДИОКСАН-2-ИЛЭТИЛ- И МЕТИЛАМИНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ
АНТИГИПОКСИЧЕСКОГО СВОЙСТВА

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН, Э. А. МАРКАРЯН,
Э. А. ШИРИНЯН и Т. Г. ГУКАСЯН

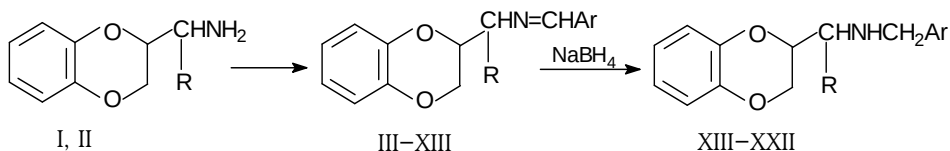
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 18 V 2000

С целью изучения биологической активности взаимодействием 1,4-бензодиоксан-2-ил-метил- и (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламинов с нитро-, гидрокси-, ди- и триметоксибензальдегидами синтезированы основания Шиффа. Последние восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов. Изучены их антигипоксические свойства.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Ранее нами был получен целый ряд биологически активных соединений, сочетающих арилалкиламинные фрагменты с разнообразными гетероциклами, в том числе и кислородсодержащими [1,2]. Среди них особый интерес представляют производные 1,4-бензодиоксана (Б. д.), многие из которых проявляют высокую биологическую активность в отношении сердечно-сосудистой системы [3,4]. Исходя из этого нами предпринят синтез новых производных 1,4-бензодиоксана XIII–XXII через имины III–XII, которые представляют также интерес с точки зрения биологической активности [5]. Синтеза их осуществлен по схеме:



$R = H, CH_3, Ar = C_6H_4 - n - NO_2, C_6H_4 - m - NO_2, C_6H_4 - n - OH, C_6H_3 - 2,4(OCH_3)_2, C_6H_2 - 2,4,5(OCH_3)_3$

Взаимодействием аминов I и II с бензальдегидамиисодержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители, получены основания Шиффа III-XII, которые являются устойчивыми кристаллическими веществами. Для получения целевых аминов XIII-XX в качестве восстановителя нами выбран боргидрид натрия, т.к. он является избирательным восстановителем.

В ИК спектрах целевых аминов XIII-XXII имеются полосы поглощения в области $1510, 1600\text{ см}^{-1}$, характерные для ароматического кольца, 3320 см^{-1} для N-H связи и отсутствуют полосы поглощения в области $1660-1680\text{ см}^{-1}$, характерные для C=N связи оснований Шиффа III-XII. Строение и чистота синтезированных соединений подтверждены также данными ПМР спектров и хроматографически.

Антигипоксическое свойство производных 1,4-бензодиоксана изучали на 96 белых мышах массой 23-26 г на модели нормобарической гипоксической гипоксии по [6]. Испытуемые соединения в виде взвеси (твин 80 + физ. раствор) вводились в дозе 50 мг/кг за 15 мин до воздействия однократно, внутрибрюшно в объеме 0,2 мл. В качестве препарата сравнения использовали известное лекарственное средство Кавинтон. Полученные данные показали, что у целевых аминов XIII-XX антигипоксические свойства выражены значительно меньше, чем у иминов III-XII. Так, соединения VIII, X, XI достоверно повышают длительность жизни животных к недостатку кислорода во вдыхаемом воздухе на 58-83%. В аналогичных условиях антигипоксическая активность кавинтона составляла 35-40%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", спектры ЯМР¹H – на приборе "Varian", "Меркурий 300" с частотой 300 МГц в DMSO-d⁶ в рамках программы USCRDF RESC 17-5. ТСХ проведено на пластинках марки "Silufol-UV-254", проявитель – пары йода. Температуры плавления определены на микронагревательном столике "Бозеиус".

1,4-Бензодиоксан-2-ил метиламин (I) получен по [7] с выходом 60%.

1,4-Бензодиоксан-2-ил-1-этиламин (II) получен по [8] с выходом 75%.

Основания Шиффа III-XII. Смесь 0,01 моля амина I или II с 0,01 моля замещенного бензальдегида в 50 мл абс. бензола кипятят в аппарате Дина-Старка до прекращения выделения воды 8-10 ч. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют из абс. эфира и перекристаллизовывают из смеси абс. бензол-абс. эфир (1:5) (табл. 1).

Таблица 1

Основания Шиффа III-XII

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
III	H	n-NO ₂	62,1	126–	64,81	4,31	9,72	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	64,42	4,62	9,39
IV	H	m-NO ₂	55,6	127	64,62	4,50	9,10	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	64,42	4,62	9,39
V	H	n-OH	56,6	80–	64,21	5,31	5,01	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	64,82	5,51	5,20
VI	H	2,4(CH ₃ O) ₂	62,0	81	69,31	6,41	4,52	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	69,00	6,01	4,47
VII	H	2,4,5(CH ₃ O) ₃	57,2	166–	65,45	6,70	4,38	C ₁₉ H ₂₁ NO ₅	65,25	6,34	4,22
VIII	CH ₃	n-NO ₂	64,1	168	65,67	5,11	9,05	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄	65,38	5,13	8,97
IX	CH ₃	m-NO ₂	50,0	100–	65,59	5,38	9,13	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄	65,38	5,13	8,97
X	CH ₃	n-OH	51,0	103	71,92	5,87	5,20	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	72,08	6,00	4,95
XI	CH ₃	2,4(CH ₃ O) ₂	60,0	82–	65,33	6,71	4,55	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	69,72	6,42	4,28
XII	CH ₃	2,4,5(CH ₃ O) ₃	51,3	83	67,48	6,21	3,76	C ₂₀ H ₂₃ NO ₅	67,22	6,44	3,92
				116–							
				117							
				84–							
				85							
				183–							
				185							
				64–							
				65							
				105–							
				107							

Таблица 2

Оксалаты бензодиоксанилалкиламинов XIII-XXII

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено	Брутто-формула	Вычислено, %	R _f осн. *
					N		N	
XIII	H	n-NO ₂	50,1	193 –	8,51	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₆	8,11	0,60
XIV	H	m-NO ₂	48,2	194	8,32	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₆	8,11	0,51
XV	H	n-OH	60,0	175 –	4,52	C ₁₇ H ₁₈ NO ₅	4,46	0,42
XVI	H	2,4(CH ₃ O) ₂	50,2	176	3,58	C ₁₉ H ₂₂ NO ₆	3,88	0,47
XVII	H	2,4,5(CH ₃ O) ₃	50,0	196 –	3,38	C ₂₀ H ₂₄ NO ₇	3,20	0,61
XVIII	CH ₃	n-NO ₂	48,5	197	8,12	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₆	7,80	0,53
XIX	CH ₃	m-NO ₂	46,6	180 –	8,00	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₆	7,80	0,52
XX	CH ₃	n-OH	25,5	181	4,50	C ₁₈ H ₂₀ NO ₅	4,23	0,48
XXI	CH ₃	2,4(CH ₃ O) ₂	57,3	145 –	4,0	C ₂₀ H ₂₄ NO ₆	4,24	0,43
XXII	CH ₃	2,4,5(CH ₃ O) ₃	56,0	146	3,75	C ₂₁ H ₂₆ NO ₇	3,46	0,35
				141 –				
				142				
				169 –				
				170				
				175 –				
				176				
				131 –				
				132				
				77 –				
				78				

* R_f – бутанол-уксусная кислота-вода (5:3:3).

ПМР спектр III, δ , м.д.: 8,6 с (1H, CH=N); 8,3 д (2H, аром.), 8,0 д (2H, аром.), 6,85 с (4H, аром. Б.д.), 4,5 д (2H, O-CH₂-), 4,15 м (1H, O-CH-), 3,95 д (2H, CH₂-N). ПМР спектр IV, δ , м.д.: 8,6 с (1H, CH=N); 8,3 д (2H, аром.), 8,05 д (2H, аром.), 6,85 с (4H, аром.), 4,3 д (2H, O-CH₂-), 4,0 м (O-CH-), 3,8 т (1H, CH-N), 1,4 д (3H, CH₃).

Оксалаты бензодиоксанилалкиламинов XIII-XX. К 0,01 моля основания Шиффа в 50 мл метанола при 0°C маленькими порциями прибавляют 0,05 моля боргидрида натрия. Оставляют на ночь при комнатной температуре, отгоняют растворитель. К остатку прибавляют 20 мл воды и дважды экстрагируют эфиром. Сушат сернокислым натрием, отгоняют эфир. Остаток растворяют в 50 мл абс. эфира и действием эфирного раствора безводной щавелевой кислоты получают оксалаты, которые перекристаллизовывают из ацетона (табл. 2). ПМР спектр оксалата XV, δ , м.д.: 7,3 д (2H, NH₂), 6,8 м (8H, аром.), 4,5-4,3 д (2H, CH₂-O-), 4,0 м (3H, CH₂-N и CH-O-), 3,15 м (2H, CH₂-Ar). ПМР спектр XIX, δ , м.д.: 7,7-8,35 с (4H, C₆H₄NO₂), 6,85 с (4H, аром.), 4,0-4,5 м (5H, o-CH₂-CH-O- и CH₂N), 1,3 д (4H, CH-CH₃).

**N-ԱՐԻԼԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐԻ, 1,4-ԲԵՆԶՈՂԻՌՔՍԱՆ-2-ԻԼ
ԷԹԻԼԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԱՆՏԻՀԻՊՈՔՍԻԿ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ,
Է. Ա. ՇԻՐԻՆՅԱՆ և Տ. Գ. ԴՈՒԿԱՅԱՆ**

(1,4-Բենզոդիոքսան-2-իլ)-մեթիլ և (1,4-բենզոդիոքսան-2-իլ)-1-էթիլամինների և նիտրո, օքսի-, դի և տրիմեթօքսի բենզալդեհիդների փոխազդմամբ ստացված են Շիֆֆի հիմքեր: Վերջիններս վերականգնված են մինչև համապատասխան ամիններ: Ուսումնասիրված են նրանց անտիհիպոքսիկ հատկությունները:

**SYNTHESIS OF SOME N-ARYLALKYLSUBSTITUTED DERIVATIVES
OF 1,4-BENZODIOXAN-2-YL-ETHYL AND METHYLAMINES**

**S. O. VARTANYAN, A. S. AVAKYAN, E. A. MARKARYAN,
E. A. SHIRINYAN and T. G. GUKASYAN**

Recently we obtained a series of biologically active derivatives of 1,4-benzodioxan and many of them display activity in relation to cardiovascular system. In the present work N-arylalkylamine derivatives of 1,4-benzodioxan-2-yl-ethyl and methylamines are synthesized by us. The interaction of (1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethyl and (1,4-benzodioxan-2-yl)-methylamines with nitro-, hydroxy-, di- and trimethoxybenzaldehydes leads to Schiff bases, which were reduced by NaBH₄ to the corresponding amines.

Studies of antihypoxic properties of synthesized compound showed that amine oxalates did not display antihypoxic effect. Schiff bases displayed a marked antihypoxic effect.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Айрапетян Г.К., Арустамян Ж.С., Маркарян Р.Э., Арзанунц Э.М., Саркисян Л.М., Погосян А.В., Маркарян Э.А. // Хим.-фарм. ж., 1990, т.24, №55, с.33.
- [2] Маркарян Э.А., Вартанян С.О., Авакян О.М., Цатинян А.С. // Арм. хим. ж., 1975, т.28, №4, с.323.
- [3] Авакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А. // Хим.-фарм. ж., 1988, т.22, №8, с.897.
- [4] Маркарян Э.А., Вартанян С.О., Авакян О.М. Взаимосвязь химическая структура–биологическая активность. Ереван, Изд. ООО “Апага”, 1997, с.27.
- [5] Kaplan J.P., Raizon B.M. // J. Med. Chem., 1980, v.23, №6, p.702.
- [6] Ширинян Э.А., Мартиросян О.М., Арутюнян С.А., Атаян Т.К. // Физиол. журнал СССР, 1990, т.76, №9, с.1197ю
- [7] Landi-Vittory R., Marini-Bettolo G. // Croat. chem. acta, 1957, v.29, p.363. // С. А. 53, 16137d (1959).
- [8] Mlsitl D., de Marchi, Rosnati V., Bovet D.J. // Med. Pharm. chem., 1962, v.5, №6, p.1285.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ СОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СОДЫ ПРИ
ПЕРЕГРУППИРОВКЕ-РАСЩЕПЛЕНИИ
ДИАЛКИЛ(2-АЛКЕНИЛ)(2-ГАЛОИДЭТИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Н. Р. ОГАНЕСЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН, Республика Армения, Ереван

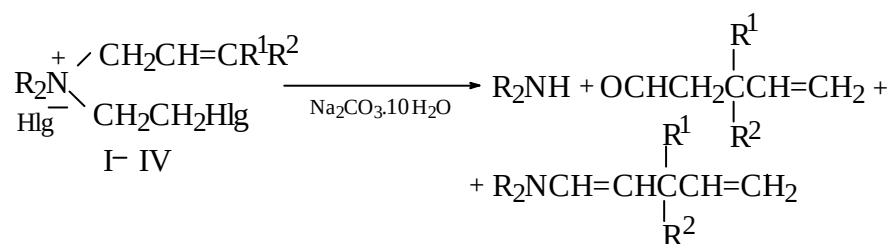
Поступило 24 XII 1999

Показано, что для перегруппировки-расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-галоидэтильную и 2-алкенильную группы, в качестве основного агента можно использовать кристаллическую соду без растворителя. Найдено, что кристаллическая сода оказывает нуклеофильное содействие при перегруппировке-расщеплении указанных солей под действием гидроксида калия, приводя к более высоким выходам продуктов реакции.

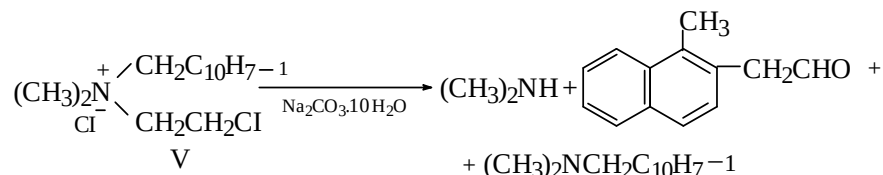
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 2-галоидэтильную, под действием водной щелочи, первичных или вторичных аминов подвергаются реакции перегруппировки-расщепления [1-6]. Настоящее сообщение посвящено изучению реакции четвертичных аммониевых солей I-V под действием кристаллической соды с целью выяснения возможности использования последней в качестве основного агента для реакции перегруппировки-расщепления.

Исследования показали, что взаимодействие аммониевых солей I-V с трехкратным мольным количеством кристаллической соды без растворителя при комнатной температуре приводит к продуктам перегруппировки-расщепления. Однако для ускорения реакции и увеличения выходов требуется нагревание до 90°C. Полученные экспериментальные данные приводятся в таблице.



I R=CH₃, R¹=R²=H; II R=R¹=CH₃, R²=H; III R=CH₃, R¹=H, R²=C₆H₅; IV R=C₂H₅, R¹=R²=CH₃. I-III Hlg=Br; IV Hlg=Cl



Сопоставление литературных данных по перегруппировке-расщеплению под действием водной щелочи, аммониевых солей, содержащих наряду 2-галогидэтильной группы алильного типа [1,2], с полученными нами результатами (табл.) свидетельствует о том, что кристаллическая сода может вполне заменить гидроксид калия в этой реакции. Более того, выходы продуктов перегруппировки-расщепления под действием эквимольного количества гидроксида калия и двукратного мольного количества кристаллической соды повышают выходы под действием тройного мольного количества едкого кали. (табл.).

Отметим, что осуществление перегруппировки-расщепления диэтил(2-хлорэтил)(3-метил-2-бутенил)аммонийхлорида (IV) под действием 37% водного раствора гидроксида калия привело к образованию в качестве единственного продукта перегруппировки-расщепления диэтил-3-метил-1,4-пентадиениламина с выходом 31%, в то время как под действием кристаллической соды той же концентрации выход того же продукта достигает 67,5%.

Попытка осуществить отмеченную перегруппировку солей I-III под действием 25% водного раствора хлористого натрия оказалась безуспешной. Исходные соли без изменения возвращаются обратно.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что кристаллическая сода может не только служить в качестве основного агента в реакции перегруппировки-расщепления, но и оказывать при этом в сочетании с гидроксидом калия нуклеофильное содействие, приводя к заметному повышению выходов продуктов перегруппировки-расщепления. Индивидуальность полученных соединений проверена методом ГЖХ сравнением с известными образцами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20”, спектры ЯМР ^1H – в CCl_4 на приборе “Perkin-Elmer R-12B” с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ соединений проводилось на приборе “ЛХМ-80”, колонка-10% апиезон L на носителе инертон АW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя(гелия) 60 мл/мин, температура 100-200°C, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общее описание перегруппировки-расщепления солей I-V.

а) Под действием кристаллической соды. К 0,01 моля испытуемой соли добавляли 0,025 моля кристаллической соды, тщательно размешивали, выдерживали при комнатной температуре 15-20 мин, затем нагревали. О конце реакции судили по прекращению увеличения появляющегося органического слоя. Реакционную смесь 2-3 раза экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки отделяли и сушили. После удаления эфира остаток перегоняли.

б) Под действием смеси гидроксида калия и кристаллической соды. Смесь 0,01 моля соли, 0,01 моля свежеприготовленного порошка едкого кали и 0,02 моля кристаллической соды тщательно смешивали. После прекращения саморазогревания реакционную смесь нагревали, по окончании реакции обрабатывали аналогично (а).

Перегруппировка-расщепление соли I. а) Из 5,5 г соли I и 17,2 г кристаллической соды получили 1,3 г (43,3%) продукта кротоновой конденсаций 4-пентенала с.т. кип. 80-81°C/10 мм, n_D^{20} 1,4820, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона(2,4-ДНФГ) 109-110°C [1] и 0,00064 моля (3,2%) 4-пентенала [1].

Перегруппировка-расщепление соли II. а) Из 6,5 г соли II и 18,9 г кристаллической соды получили 0,4 г (18,6%) 3-метил-4-пентенала с т. кип 110-111°C/680 мм, n_D^{20} 1,4240, 0,6 г (21,8 %) диметил (3-метил-1,4-пентадиенил)амин с т. кип. 123-125°C/680 мм, n_D^{20} 1,4585, т. пл. 2,4-ДНФГ 82-84°C и 0,7 г (17,8%) продукта кротоновой конденсации 3-метил-4-пентенала с т. кип. 80-82°C/5мм, т. пл. 2,4-ДНФГ 102-104°C[1].

б) Из 2,87 г соли II, 0,56г едкого кали и 5,72г кристаллической соды получили 0,3 г (24%) диметил(3-метил-1,4-пентадиенил)амин с т.кип.123-125°C/680 мм, т.пл 2,4-ДНФГ 82-84 °C и 0,6 г (61,2%) 3-метил-4-пентенала с т.кин. 110-111 °C/ 680 мм, т.пл. 2,4-ДНФГ 82-84°C [1].

Результаты перегруппировки-расщепления аммониевых солей I-V под действием кристаллической соды или последней и гидроксида калия на кипящей водяной бане.

Таблица

Исход- ная соль	Условия реакции		Выходы продуктов реакции, %				Общ. выход продуктов перегр.– расщепления
	мольные кол. оснований на моль соли		прод., ч	альде- гид	ена- мин	прод. крот. конд.	
	Na ₂ CO ₃ · 10·H ₂ O	KOH					
I	3	—	2	3,2	—	43,3	89,8
II	3	—	2	18,6	21,8	17,8	76,0
	2	1	2	61,2	24,0	—	85,2
	—	1	2,5	3,0	21,6	10,2	45,0
III	3	—	2	46,2	21,4	—	67,6
	2	1	2	68,7	21,4	—	90,1
IV	3	—	2	—	67,5	—	67,5
	2	1	2	—	72,0	—	72,0
	—	3	2	—	30,8	—	30,8
V	3*	—	5	43,5	—	—	43,5
	2*	1	5	70,7	—	—	70,7

в) Под действием эквимольного количества гидроксида калия. Из 14,35 г соли, 2,8 г едкого кали и 9 мл воды получили 0,15 г (3%) 3-метил-4-пентенала, 0,9 г (10,2%) продукта кротоновой конденсации 3-метил-4-пентенала и 1,35 г (21,6%) диметил(3-метил-1,4-пентадиенил)амин[1].

Перегруппировка-расщепление соли III. а). Из 8,7 г соли III и 21,45 г кристаллической соды получили 1,85 г (46,2%) 3-фенил-4-пентенала с т. кип. 90-92°C/2 мм, n_D^{20} 1,5280. Найдено, %: С 82,09; Н 7,58. С₁₁H₁₂O. Вычислено, %: С 82,50; Н 7,50. Т. пл. 2,4-ДНФГ 98-100°C. ИК спектр, см^{-1} ; 1720, 2720(СНО), 730, 760, 1520, 1600, 3030, 3060(ароматич.кольцо), 910, 990, 1640, 3085(СН=СН₂), ЯМР ¹Н спектр(СCl₄), δ , м.д.; 3,0 м (2Н, СН₂=, J 7 Гц), 3,62м(1Н, СН С₆H₅, J 8,2 и 10,0 Гц), 4,7-5,2 м (2Н, =СН₂); 5,35-6,10 м (1Н, СН=), 7,05м(6Н, С₆H₅), 9,5 ш.с.(1Н, СНО), и 1,0 г (21,4%) диметил(3-фенил-1,4-пен-тадиенил)амин с т. кип. 105-106°/4мм, n_D^{20} 1,5415. Найдено, %; С 83,60; Н 9,18; N 7,21. С₁₃H₁₇N. Вычислено, %; С 83,42; Н 9,09; N 7,49. Т. пл. 2,4-ДНФГ 98-100 °С. ИК спектр, см^{-1} ; 910, 985, 1645, 3010, 3090(СН=СН₂), 1660(СН=СН), 720, 760, 1590, 3060 (ароматич. кольцо). ЯМР ¹Н спектр, (δ , м. д.; 2,52с(6Н NCH₃), 3,7 д.д. (1Н, СН С₆H₅), 5,5-6,4 м (3Н, СН=), 4,7-5,5м(2Н, СН₂=), 5,84(1Н, СН=СН₂), 5,86м(1Н, NCH=), 7,06м (5Н, С₆H₅).

б) Из 3,49 г соли III, 0,56 г едкого кали и 5,72 г кристаллической соды получили 1,1 г (68,7%) 3-фенил-4-пентенала с т. кип. 90-92°C/2 мм, n_D^{20} 1,5280 и 0,4 г (21,4%) диметил(3-фенил-1,4-пентадиенил)амин с т. кип. 105-106°/4 мм, n_D^{20} 1,5415.

Перегруппировка-расщепление соли IV. а) Из 9 г IV и 32,18 г кристаллической соды получили 4,2 г (67,5%) диэтил(3,3-диметил-1,4-

пентадиенил)амин с т. кип. 65-66°/28мм, n_D^{20} 1,4400, т. пл. 2,4-ДНФГ 110°C[2,3].

б) Из 9 г соли IV, 2,1 г едкого кали и 21,45 г кристаллической соды получили 4,5 г (72,0%) диэтил(3,3-диметил-1,4-пентадиенил) амина с т. кип. 65-66°/28 мм, n_D^{20} 1,4400.

в) Из 4 г соли III, 5,5 г едкого кали и 17,8 мл воды получили 1,7 г (30,8%) диэтил(3,3-диметил-1,4-пентадиенил)амин с т. кип. 65-66°/28 мм, n_D^{20} 1,4398.

Перегруппировка-расщепление соли V. а) Из 3,73 г соли V и 8,58 г кристаллической соды получили 0,8 г (43,5%) 2-(1-метил)нафтилукусного альдегида с т. пл. 192°C, т. пл. 2,4-ДНФГ 118-119°C [7] и 0,4 г (21,6%)диметил(1-нафтилметил)амин, идентифицированного по ГЖХ, т. пл. пикрата 121-122°C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) Из 3,73 г соли V, 0,56 г едкого кали и 5,72 г кристаллической соды получили 1,3 г (70,7%) 2-(1-метил)нафтилукусного альдегида с т. пл. 192°C, т. пл. 2,4-ДНФГ 118-119°C и 0,28 г (15,1%) диметил(1-нафтилметил)амин, идентифицированного по ГЖХ сравнением с известным образцом.

**ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՍՈՂԱՅԻ ՆՈՒԿԼԵՈՅԻԼ ՀԱՄԱԶՆԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻՊՐՕՔՍԻՆԻ ԱԶՆԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻԱԼԿԻԼ(2-ԱԼԿԵՆԻԼ)
(2-ՀԱԼՈՎԵՆԷԹԻԼ)ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-
ՃԵՂՔՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ**

Ն. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիալկիլ(2-ալկենիլ)(2-հալոգենէթիլ)ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան բյուրեղական սոդայի ազդեցությամբ: Ցույց է տրվել, որ նշված ռեակցիայում որպես հիմնային ազենտ կարելի է օգտագործել եռակի քանակությամբ բյուրեղական սոդան, առանց լուծիչի: Ռեակցիան ընթանում է ինչպես սենյակի ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացմամբ: Պետք է նշել, որ ռեակցիայի արագացման և արգասիքների ելքերի բարձրացման համար պահանջվում է տաքացում: Ցույց է տրվել նաև, որ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայում բյուրեղական սոդան ոչ միայն կարող է ծառայել որպես հիմնային ազենտ, այլև ցուցաբերել նուկլեոֆիլ համազդեցություն մոլյար քանակությամբ կալիումի հիդրօքսիդի հետ զուգակցված՝ բերելով վերախմբավորման-ճեղքման արգասիքների ելքերի նկատելի բարձրացման:

**NUCLEOPHILIC ASSISTANCE OF CRISTALLINE SODA
IN REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF
DIALKYL(2-HALOGENOETHYL)AMMONIUM SALTS UNDER
THE ACTION OF POTASSIUM HYDROXIDE**

N. R. HOVHANNISSYAN, J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN

The rearrangement-cleavage of dialkyl(2-alkenyl)(2-halogenoethyl)ammonium salts under the action of crystalline soda is studied. It is shown that for rearrangement-cleavage of mentioned quaternary ammonium salts may be used crystalline soda in threefold amount as an alkaline agent without a solvent. The reaction proceeds at room temperature and by heating. It should be noted that for acceleration of the reaction and the yield increase of rearrangement-cleavage products heating up to 90°C is required. It is also shown that in the rearrangement-cleavage reaction crystalline soda may display the nucleophilic assistance together with equimolar amount of potassium hydroxide leading to visible increase of yields of rearrangement-cleavage products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б.* // ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 2, с. 416.
- [2] *Григорян Дж.В., Кочарян С.Т., Чобанян П.С., Калдрикян З.А., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №11, с. 909.
- [3] Авт. свид. 602495(1977). СССР/ Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С. //Б. И. 1078, №14.
- [4] *Бабаян А.Т., Григорян Дж.В., Геворкян А.Ж., Чобанян П.С.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №12 с. 987.
- [5] Авт. свид. 1028664 (1982). СССР / *Григорян Дж.В., Геворкян А.Ж., Галоян А.М., Бабаян А. Т.*// Б. И. 1983, №26.
- [6] *Галоян А.М., Григорян Дж.В., Бабаян А.Б.* // ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 3, с. 512.
- [7] *Оганесян Н.Р., Григорян Дж.В., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №11, с. 700.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.49-64:547.67

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Н. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН,
Р. М. БЕГИНЯН и А. О. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 II 1999

Исследованы электрические и комплексообразующие свойства сополимеров акрилонитрила с ароматическими альдегидами. Найдено, что в сополимерах акрилонитрила с бензальдегидом, фурфуролом и *p*-диметиламинобензальдегидом акрилонитрильные единицы проявляют электроноакцепторные свойства и образуют комплексы с переносом заряда. Сополимеры имеют более высокие электропроводности и меньшую энергию активации проводимости по сравнению с полиакрилонитрилом. Полиакрилонитрил не образует комплекса с переносом заряда с полимером, содержащим *p*-диметиламинофениламино(имино) группы в ДМФА, но их композиции имеют более высокую электропроводность по сравнению с чистыми полимерами. Комплексы сополимеров и полимеров с йодом имеют удельную электропроводность 10^{-6} – 10^{-7} Ом⁻¹см⁻¹.

Табл. 2, библи. ссылок 18.

Сополимеры, полученные из мономеров, в которых имеются электроноакцепторные и электронодонорные группы, отличаются по электрическим и комплексообразующим свойствам от полимер-низкомолекулярных и полимер-полимерных систем и менее изучены [1]. Исследованы сополимеры, содержащие нитро- [2-7], фталимидные [8] и 2,3,5-трихлор-1,4-бензохиноновые [9] электроноакцепторные группы. На основании анализа электронных спектров диффузионного отражения твердых сополимеров акрилонитрила (АН) с винилпиридином сделано заключение о том, что в сополимере возможно образование внутримолекулярного комплекса с переносом заряда [10].

С целью исследования электроноакцепторных свойств АН единиц в сополимерах нами известными методами получены сополимеры АН с бензальдегидом (БА) [11], фурфуролом (ФФ) [12] и *л*-диметиламинобензальдегидом (ДМАБ) [13]. Определены удельные объемные электрические сопротивления (ЭС) и эффективные энергии активации электропроводности вышеуказанных соединений (табл.1). Имеется прямолинейная зависимость между $\ln\rho$ и $1/T$. Соплимеры, содержащие 8-16 мол.% альдегидных единиц, имеют на 4-5 порядков более низкие ЭС и на 0,4-2 эВ меньшие значения энергии активации электропроводности, чем полиакрилонитрил (ПАН). Эти данные указывают на то, что имеет место донорно-акцепторное взаимодействие между АН и ароматическими группами в сополимере. Это заключение подтверждается и данными электронных спектров сополимеров. В спектрах сополимеров АН с БА, ФФ и ДМАБ имеются поглощения при 279 нм ($\epsilon=13000$), 282-284 нм ($\epsilon=5000$) и 367 нм ($\epsilon=2,3\cdot 10^5$), соответственно. В этой области не имеют поглощения ни ПАН, ни модельные соединения: бензол, фуран и N,N-диметиланилин. В ряду сополимеров БА, ФФ, ДМАБ поглощения смещаются в длинноволновую область. В такой же последовательности уменьшаются и потенциалы ионизации модельных соединений: бензола (9,25 эВ), фурана (9,21 эВ) и N,N-диметиланилина (7,02 эВ) [14]. Таким образом, имеет место образование комплекса с переносом заряда между АН и БА, ФФ и ДМАБ мономерными единицами. Самые низкие ЭС имеют сополимеры АН с ФФ и ДМАБ, а сополимер с БА имеет немного большее ЭС.

Для выяснения, насколько комплексообразование обусловлено нахождением этих единиц в сополимере, известными методами получены ПАН [15] и поли(1-*л*-диметиламинофенилимино-2-*л*-диметиламинофениламинобутанилен-со-1-хлор-1-бутенилен) (ПДМАФ) с содержанием 5 мол.% 1-хлор-1-бутениленовых единиц [16]. Сравнение ЭС композиции АН и ПДМАФ с содержанием 9,3 мол.% *л*-диметиламинофениламино(имино) групп с сополимером, содержащим 8 мол.% ДМАБ, показывает, что у последнего на 3 порядка ниже ЭС (табл.1) и энергия активации электропроводности ниже энергии активации композиции на 0,5 эВ. Следовательно, в сополимере имеет место более сильное донорно-акцепторное взаимодействие, чем в полимер-полимерной композиции. ЭС композиции АН-ПДМАФ на 3 порядка ниже, чем ПАН, вероятно, вследствие образования комплекса с переносом заряда между ПАН и ПДМАФ в твердом состоянии. В пользу комплексообразования свидетельствует и тот факт, что композиция, содержащая 8,3 мол.% АН единиц, имеет ЭС на 2 порядка ниже, чем ПДМАФ. Эти полимеры хорошо совместимы и совместно образуют хорошие пленки.

Таблица 1

Электрические свойства полимеров и их композиций

№	Состав композиций			Темпера- тура опреде- ления $\rho_{уд}$, К	$\rho_{уд}$, <i>ОМ-СМ</i>	Еа, <i>эВ</i>	Темпера- турный интервал определе- ния Еа, К
	Компонент, мол.%		Мол.% J ₂				
	1	11					
1	ПАН,100			293	2х10 ¹⁴	2,3	335—370
2	поли(АН,ФФ)	ФФ,16		298	4 х 10 ⁹	0,3	298—353
3	—	ФФ,50		302	2 х 10 ⁹	0,5	302—353
4	поли(АН,БА)	БА,10		298	3 х 10 ¹⁰	10 ¹⁰	298—353
5	поли(АН,ДМАБ)	ДМАБ,8		345	10 ¹⁰	10 ¹⁰	320—365
6	—	ДМАБ,13		345	2 х 10 ⁹	10 ¹⁰	—
7	—	ДМАБ,15		345	10 ¹⁰	10 ¹⁰	315—378
8	—	ДМАБ,18		320	2 х 10 ⁹	2,3 х	310—353
9	—	—		298	7 х 10 ¹⁰	0,3	300—360
10	ПАН,90,7	ПДМАФ,9,3		2910	6 х 10 ¹⁰	0,5 х	290—360
11	—	ПДМАФ,100		300	3 х 10 ⁹	0,3	300—360
12	ПАН,8,3	ПДМАФ,91,7	4,3	295	(0,8—3) х	0,7 х	295—366
13	ПАН,95,7	—	10,6	295	10 ¹⁰	0,3	295—
14	ПАН,73,6	ПДМАФ,7,8	210	298	5 х 10 ⁶	0,8 х	3536
15	—	—	10,3	295	2 х 10 ⁹	0,5	300—
16	—	—	—	295	10 ¹⁰	0,3	360в
17	ПАН,71,1	ПДМАФ,7,0	—	295	10 ¹⁰	10 ¹⁰	304—345
18	поли(АН,ДМАБ)	ДМАБ,7,3	10,0	296	2 х 10 ⁷	10 ¹⁰ х	3010—345
19	—	—	10,7	296	3 х 10 ⁷	0,4	296—353
20	—	ДМАБ,12,9	—	296	2 х 10 ⁷	0,7	296—340
	—	ДМАБ,10,4	—	—	3 х 10 ⁷	10 ¹⁰	296—
	—	—	—	—	10 ¹⁰	0,7	3406
	—	—	—	—	10 ¹⁰	10 ¹⁰	—

а) Приведены мол.% мономерных единиц, а в случае ПДМАФ – мол.% л-диметиламинофениламино(имино)групп. б) Повторно определена Еа. в) Комплекс оставлен при комнатной температуре в эксикаторе на один год.

Таблица 2

Данные ПМР спектроскопии нитрил-амин-йод систем в ДМФА

№	Нитрил, моль/л	Амин, моль/л	Йод, моль/л	Хим. сдвиг ароматических протонов, δ , м.д.
1		ПДМАФ,0,30		6,50—6,90
2	ПАН,ПН или АдН,3,1	ПДМАФ,0,3		6,40—6,30
3	ПАН,ПН или АдН,2,4	ДМА,0,29		6,60—6,80; 7,10—
4	ПАН или ПН,3,1	ПДМАФ,0,32	10 ¹⁰	7,25
5	ПАН,3,1	ПДМАФ,0,33	10 ¹⁰	7,90—8,22
6	АдН,3,1	ПДМАФ,0,30	10 ¹⁰	8,00—8,24
7	ПАН,0,46	ДМА, 0,09	0,38	>7,64
8	ПН,3,7	ДМА, 0,28	10 ¹⁰	7,96—8,34
9	АдН,2,4	ДМА, 0,26	10 ¹⁰	7,50—7,80
				7,34—5,64

Раствор ПАН и ПДМАФ в ДМФА не имеет нового поглощения в УФ области при концентрациях 10^{-3} - 10^{-4} моль/л. Это дает основание считать, что при таких концентрациях полимеров, в отличие от сополимеров, КПЗ не образуется. Данные ПМР спектров (табл.2) также указывают на то, что сильного взаимодействия ПДМАФ с ПАН, адипонитрилом (АДН), пропионитрилом (ПН), и N,N-диметиланилина (ДМА) с вышеуказанными нитрилами не наблюдается.

Для выяснения поведения АН единиц в присутствии более сильных электроноакцепторов получены комплексы с йодом сополимеров АН с ДМАБ и композиций ПДМАФ с ПАН (табл.1 и 2). В случае комплексов с йодом ЭС сополимеров и композиций почти не отличаются. Однако, исходя из более сильных электронодонорных свойств л-диметиламинофениламино(имино) групп, из этих данных можно заключить, что имеет место слабо выраженный сополимерный эффект.

Исследовано и влияние нитрилов на взаимодействие ПДМАФ с йодом. По данным спектров ПМР, в присутствии ПАН химические сдвиги ароматических протонов немного смещаются в более слабое поле. Таким образом, в случае комплексов с йодом, как и можно было ожидать, взаимодействие нитрилов с электронодонорами выражено очень слабо.

АДН и ПН получали и очищали по методикам, описанным в работах [17,18], соответственно. Комплексы полимеров и комплексы с йодом готовили по [12]. ПМР спектры снимали на приборе “Тесла BS-497” с частотой 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС, УФ спектры – на приборе “Specord M-40”. Электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измеряли на приборе “Тераомметр Е6-137”.

ԱՎԴԻՆՏԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՑԱՑՆՈՂ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Ռ. Մ. ԲԵԳԻՆՅԱՆ և Ա. Օ. ԽԱԶԱՏՅԱՆ

Ակրիլոնիտրիլի և բենզալդեհիդի, ֆուրֆուրոլի և պ-դիմեթիլամինոբենզալդեհիդի համապոլիմերների մեջ ակրիլոնիտրիլային միավորները ցուցաբերում են էլեկտրոնակցեպտորային հատկություն և արոմատիկ ալդեհիդային միավորների հետ առաջացնում են լիցքի փոխանցման կոմպլեքսներ: Համապոլիմերները ունեն ավելի բարձր էլեկտրոհաղորդականություն և փոքր էլեկտրոհաղորդականության ակտիվացման էներգիա, քան պոլիակրիլոնիտրիլը: Պոլիակրիլոնիտրիլը չի առաջացնում լիցքի փոխանցման կոմպլեքս պոլի(1-պ-դիմեթիլամինոֆենիլմինո-2-պ-դիմեթիլամինոֆենիլամինոբուտանիլեն-հա-1-քլոր-1-բուտենիլենի) հետ ԴՄՖԱ լուծույթում, սակայն նրանց կոմպլեքսները ունեն բարձր էլեկտրոհաղորդականություն համեմատած մաքուր պոլիմերների հետ: Պոլիակրիլոնիտրիլի համապոլիմերը պ-

դիմեթիլամինոբենզալդեհիդի հետ պոլի(1-պ-դիմեթիլամինոֆենիլիմինո-2-պ-դիմեթիլամինոֆենիլամինոբուտանիլին-հա-1-քլոր-1-բուտենիլենը) և վերջինիս կոմպոզիցիան պոլիակրիլոնիտրիլի հետ առաջացնում են կոմպլեքս յոդի հետ, որոնց էլեկտրոհաղորդականությունը փոխվում է 10^{-5} - 10^{-7} Օհմ-սմ սահմաններում:

INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND COMPLEX FORMING PROPERTIES OF ACRYLONITRILE-AROMATIC ALDEHYDE COPOLYMERS

A. H. DURGARYAN, N. A. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN,
R. M. BEGINYAN and A. O. KHACHATURYAN

Acrylonitrile units in acrylonitrile copolymers with benzaldehyde, furfural and p-dimethylaminobenzaldehyde display the ability to form charge transfer complexes with electronodonor aldehyde units. The formation charge transfer complexes of acrylonitrile units with benzaldehyde, furfural and p-dimethylaminobenzaldehyde units show the appearance of adsorbtion bands at 279 ($\epsilon=13000$), 284 ($\epsilon=5000$) and 367 nm ($\epsilon=23000$) of copolymers respectively. Absorption bands shift to the visible field similar to ionization potentials decrease of model compounds: benzene, furan and N,N-dimethylaniline. Neither the UV spectra of PAN, nor modelling compounds display bands at 279, 284 and 367 nm.

Solution of PAN with poly(1-p-dimethylaminophenylimino-2-p-dimethylaminophenylaminobutanylene-co-1-chloro-1-butenylene) (1) in DMFA has no absorption bands in range of 279-370 nm.

It is shown that copolymer acrylonitrile with 8 mol% p-N,N-dimethylaminobenzaldehyde have 3 order less electrical resistance than composition of PAN with 9,3 mol% polymer 1 and electrical conductivity energy activation similarly low on 0,5 eV. The composition of PAN with polymer 1 has higher electrical conductivity as compared with pure polymers.

Copolymer of acrylonitrile with p-dimethylaminobenzaldehyde, polymer 1 and composite polymer 1 with PAN form complexes with iodine. Electrical resistance of iodine complexes changed in 10^5 - 10^7 Ohm·cm ranges.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kuiote H., Hata I. // J. Appl. Polym. Sci., 1990, v. 40, №5-6, p. 1071.
- [2] Simionescu C.I., David G., Grigores M. // Makromol. Chem., 1990, v. 9, №3, p. 473.
- [3] Natanson A., Fleisher H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1984, v. 27, №1, p. 579.
- [4] Natanson A. // Polim, Bull., 1983, v. 90, №1-3, p. 67.
- [5] Ткачев А.В., Творский В.А., Зубов В.П. // Высокомол. соед. В, 1990, т. 32, №6, с. 460.
- [6] Yang N.C., Gadoni I. // J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, №22, p. 602.
- [7] Simionescu C.I., Grigoris M., David G. // Mater. Plast., 1989, v. 26, p. 5022.
- [8] Передреева С.И., Орлов И.Г., Черкашин М.И. // ЖВХО, 1978, т. 23, с. 537.
- [9] Gibson H.W., Bailey F.C. // Macromolecules, 1977, v. 10, p. 602.
- [10] Ржевская Н.Н., Соколов А.Е., Родионов Н.И., Уалингольд В.А., Петров А.В., Кренцберг В.И. // Высокомол. соед. А, 1991, т. 33, №1, с. 60.
- [11] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Бадоян Э.А., Карапетян Ж.С. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №6, с. 367.

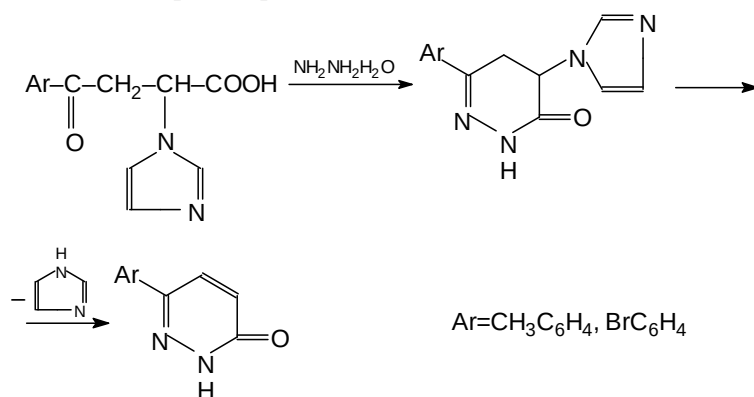
- [12] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Мартиросян А.А.* // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №12, с. 762.
- [13] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №1, с. 70.
- [14] *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потопов В.К., Ходеев Ю.С.* // Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974.
- [15] *Серенсон У., Кембел Г.* Препаративные методы химии полимеров, М., ИЛ, 1963, с. 209.
- [16] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С.* // Высокомол. соедин., 1990, А32, №7, с. 1425.
- [17] *Дургарян А.А., Бадоян Э.А., Аракелян Р.А.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №5, с. 430.
- [18] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Нерсисян А.Г., Лулукиян Р.К.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №7, с. 527.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547-589+547-586

ИМИДАЗОЛ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНОГО НУКЛЕОФИЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДАЗИНОНА ИЗ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Нами установлено, что β -ароил- α -/ N-имидазолил/пропионовые кислоты (Ar - $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$) [I] при кипячении с водным раствором гидразингидрата переходят в производные пиридазинона. По всей вероятности, образующиеся на первой стадии продукты гетероциклизации отщепляют имидазол в условиях реакции. Попытки получить те же соединения в аналогичных условиях из β -ароилакриловых кислот не увенчались успехом. В обоих случаях имело место образование производных пиразолина. Таким образом, имидазол может служить в качестве своеобразного защитного нуклеофила для получения производных пиридазинона из β -ароилакриловых кислот.

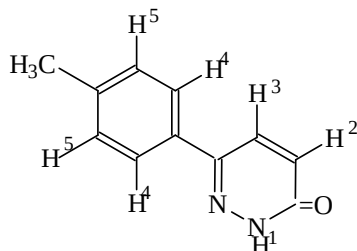


Экспериментальная часть

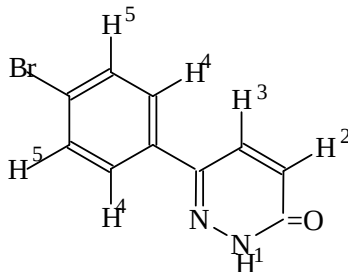
Спектры ЯМР¹H получены на "MERCURY-300 Varian".

Смесь 0,65 г (0,0025 моля) β -толуил- α -/ N-имидазолил/ пропионовой кислоты и 4 мл 60% гидразингидрата кипятили 4 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, многократно промыли спиртом и высушили в вакууме.

Получили 0,24 г (50,5%) 6-толуилпиридазинона-3 с т.пл. 242-243°C. Спектр ЯМР¹H (ДМСО) δ, м.д.: 13с(1H¹, >NH), 7,8 д (1H², J_{HH}=9,6 Гц), 7,7д (2H⁴, J_{HH}=7,8 Гц), 7,2 д (2H⁵, J_{HH}=7,8 Гц), 6,9 д (1H³, J_{HH}=9,6 Гц), 2,4 с (3H, CH₃C₆H₅):



Аналогично из β-/п-бромбензоил/-α-/N-имидазолил/пропионовой кислоты получен 6-/п-бромбензоил/пиридазинон-3 с выходом 45%, т.пл. 235°C. Спектр ЯМР¹H (ДМСО) δ, м.д.: 13с(1H¹, >NH), 7,85 д (1H², J_{HH}=9,6 Гц), 7,75д (2H⁴, J_{HH}=7,8 Гц), 7,55д (2H⁵, J_{HH}=7,8 Гц), 6,85 д (1H³, J_{HH}=9,6 Гц):



**ԻՄԻԴԱԶՈԼԸ ՈՐՊԵՍ ՊԱՇՏՊԱՆԻՉ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ
β-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻՑ ՊԻՐԻԴԱԶԻՆՈՆԻ ԱԾԱՆՅԱԼՆԵՐԻ
ՍՏԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Ս. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Ռ. Զ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ն. Վ. ՔԱՐԱՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ռ. Հ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ β-արոիլ-α-(N-իմիդազոլիլ)պրոպիոնաթթուները հիդրազինհիդրատի ջրային լուծույթի հետ եռացնելիս առաջացնում են պիրիդազինոնի ածանցյալներ: Ենթադրվում է, որ առաջին փուլում ստացված հետերոցիկլացման արգասիքներից ռեակցիայի պայմաններում տեղի է ունենում իմիդազոլի պոկում:

IMIDAZOLE AS DEFENCE NUCLEOPHILE FOR PREPARATION OF DERIVATIVES OF PYRIDAZINONE FROM β -AROYLACRYLIC ACIDS

M. H. INJIKYAN, R. J. KHACHIKYAN, N. V. KARAMYAN,
H. A. PANOSSYAN and **R. H. KHACHATRYAN**

It is established that β -aroyl- α -(N-imidazolyl)propionic acids by boiling with aqueous solution of hydrazine hydrate produce the derivatives of pyridazinone. It is shown that at the some conditions the appropriate aroylacrylic acids with hydrazine hydrate form only the derivatives of pyrazoline. So imidazole is peculiar defence nucleophil for obtaining of derivatives of pyridazinone from β -aroylacrylic acids.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Агбалян С. Г. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 373.

М. Г. Инджикян
Р. Дж. Хачикян
Н. В. Карамян
Г. А. Паносян
Р. А. Хачатрян

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 II 2002

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 закрепления 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, №11.

[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

Ալեքսանդր Գրիգորի Մերժանով 3

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

- Ալեքսանյան Ա.Գ., Աղաջանյան Ն.Ն., Հակոբյան Հ.Գ., Դուլուխանյան Ս.Կ.,
Շեխտման Վ.Շ., Հարությունյան Խ.Ս., Աբրահամյան Կ.Ա.,
Հայրապետյան Վ.Ս., Տեր-Գալստյան Օ.Պ., Մնացականյան Ն.Լ.
Ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները ջրածին պարունակող
եռկոմպոնենտ համակարգերում 4
- Դավթյան Դ.Ս., Մանուկյան Լ.Ս., Տոնոյան Ա.Հ., Դավթյան Ս.Պ. Հոսքային
խողովակային ռեակտորում բյուրեղական մոնոմերների
ֆրոնտալ պոլիմերացման տեսության որոշ հարցեր..... 17
- Գրիգորյան Ս.Գ., Մանուկյան Ա.Լ., Հայրապետյան Ա.Գ., Արզումանյան
Ա.Ս., Ռաշիդյան Լ.Հ., Տրոզյան Ա.Հ. Լանթանով ավելացված
կապարի ցիրկոնատ-տիտանատի բարակ թաղանթի ստացումը
զոլ-հել եղանակով..... 30
- Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. Տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների
վերախմբավորման ռեակցիայի մեխանիզմի
քվանտաքիմիական հետազոտումը..... 36
- Գրիգորյան Ս.Կ., Գրիգորյան Կ.Ռ., Պետրոսյան Գ.Գ., Գրիգորյան Գ.Լ.,
Գրիգորյան Գ.Ս., Վարդանյան Ե.Յա. Կումուլի հիդրոպերօքսիդի և
մեթիոնինի միջև ընթացող ռեակցիայի կինետիկան և
մեխանիզմը ջրային միջավայրում 44

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

- Խանամիրովա Ա.Ա., Ապրեսյան Լ.Պ., Հադիմոսյան Հ.Ռ. Կալիումական և
առավելապես կալիումական ալյումինատային լուծույթների
ստացումը սիլիկահող պարունակությամբ՝ մոտիկ SiO_2 -ի
խսկական հավասարակշիռ կոնցենտրացիային $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-$
 H_2O համակարգում 53
- Գյոկչյան Ն.Օ., Ավագյան Կ.Խ., Եղիազարյան Ա.Ա., Միքայելյան Ջ.Ա.,
Խաչատրյան Հ.Գ. Ոսկու(III) միկրոքանակների էքստրակցիոն-
ֆլուորաչափական որոշումը ակրիդինային հիմնական
ներկանյութ ըիվանոլով աղաթթվային միջավայրում 63
- Վարդանյան Ս.Վ., Կարապետյան Վ.Ե., Չուրկինա Ն.Պ., Քինոյան Ֆ.Ս.,
Քոչարյան Ս.Տ. Պղինձ(II)-ի և մի քանի չհագեցած α -դիալկիլ-
ամինօքսիմների փոխազդեցության մասին 68

Օրգանական քիմիա

- Սադյան Ա.Ս., Համբարձումյան Հ.Հ., Դադայան Ս.Ա., Հարությունյան Ս.Ռ.,
Հովհաննիսյան Ա.Խ., Հովհաննիսյան Ա.Մ., Ավետիսյան Ա.Ա.,

Տարարով Վ.Ի., Մալեյն Վ.Ի., Բելոկոն Յու.Ն., Նորտ Մ. Ti ^{IV} իոնի նոր քիրալային սալենային կոմպլեքսները՝ որպես բենզալդեհիդի տրիմերիլսիլիլցիանացման ռեակցիայի ասիմետրիկ կատալիզատորներ.....	73
Բաբախանյան Ա.Վ., Հովակիմյան Ս.Ա., Հարությունյան Ռ.Ս. Ալկոքսիկարբոնիլմերիլիմերիլ(4-պ-քլորֆենիլօքսիբուտին-2-իլ)ամոնիումի քլորական աղերի սինթեզը և կոլոիդ-քիմիական հատկությունները.....	85
Համբարձումյան Է.Ն., Որսկանյան Ա.Ս., Գոմկցյան Տ.Ա., Ենգոյան Ա.Փ., Դովլաթյան Վ.Վ. Պիրագուլիլազինների սինթեզն ու փոխարկումները.....	92
Վարդանյան Ս.Օ., Ավագյան Ա.Ս., Մարգարյան Է.Ա., Շիրինյան Է.Ա., Ղուկասյան Տ.Գ. N-արիլալկիլամինաածանցյալների, 1,4-բենզոդիոքսան-2-իլ էթիլի և մերիլամինների սինթեզը և նրանց անտիհիպոքսիկ հատկությունների ուսումնասիրությունը.....	99
Հովհաննիսյան Ն.Ռ., Գրիգորյան Զ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. Բյուրեղական սողայի նուկլեոֆիլ համագդեցությունը կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ դիալկիլ(2-ալկենիլ) (2-հալոգենէթիլ)ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման դեպքում.....	105
Պոլիմերների քիմիա	
Դուրգարյան Ա.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա., Առաքելյան Ռ.Հ., Բեգինյան Ռ.Մ., Խաչատրյան Ա.Օ. Ակրիլոտիտրիլի և արոմատիկ ալդեհիդների համապոլիմերների էլեկտրական և կոմպլեքսագոյացող հատկությունների ուսումնասիրումը	111
Նամակներ խմբագրությանը	
Ինճիկյան Մ.Հ., Խաչիկյան Ռ.Զ., Քարամյան Ն.Վ., Փանոսյան Հ.Ա., Խաչատրյան Ռ.Հ. Իմիդագոլը որպես պաշտպանիչ նուկլեոֆիլ β - արոիլակրիլաթթուներից պիրիդազինոնի ածանցյալների ստացման համար	117
Կանոններ հեղինակների համար	120

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

Александр Григорьевич Мержанов	3
--------------------------------------	---

Общая и физическая химия

Алексян А.Г., Агаджанян Н.Н., Акопян А.Г., Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. Радиационно-термические процессы в тройных водородсодержащих системах	4
Давтян Д.С., Манукян Л.С., Тонян А.О., Давтян С.П. Некоторые вопросы теории фронтальной полимеризации кристаллических мономеров в проточном трубчатом реакторе.....	17
Григорян С.Г., Манукян А.Л., Айрапетян А.Г., Арзуманян А.М., Рашидян Л.Г., Трозян А.А. Золь-гель метод получения тонких пленок цирконата-титаната свинца, допированного лантаном.....	30
Мхитарян А.В., Аветисян А.А. Квантовохимическое исследование механизма перегруппировки тригалогенметилкарбинолов.....	36
Григорян С.К., Григорян К.Р., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. Кинетика и механизм реакции метионина с гидропероксидом кумола в водной среде.....	44

Неорганическая и аналитическая химия

Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Адимосян А.Р. Получение калиевых и преимущественно калиевых алюминатных растворов с содержанием диоксида кремния, близким к истинным равновесным концентрациям SiO_2 в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	53
Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-флуориметрическое определение микроколичеств золота(III) основным красителем акридинового ряда риванолом в солянокислой среде	63
Вартанян С.В., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П., Киноян Ф.С., Кочарян С.Т. Взаимодействие меди с некоторыми непредельными диалкиламинооксимами.....	68

Органическая химия

Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Дадаян С.А., Арутюнян С.Р., Оганесян А.Х., Оганесян А.М., Аветисян А.А., Тараров В.И., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н., Норт М. Новые хиральные селеновые комплексы Ti^{IV} как катализаторы для асимметрической реакции триметилсилилцианирования бензальдегида.....	73
Бабаханян А.В., Овакимян С.А., Арутюнян Р.С. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства хлористых солей алкоксикарбонилметилдиметил (4-п-хлорфенилоксибутин-2-ил)аммония.....	85
Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Гомкян Т.А., Енгоян А.П., Довлатян В.В. Синтез и превращения пирозолилазинов.....	92

<i>Вартанян С.О., Авакян А.С., Маркарян Э.А., Ширинян Э.А., Гукасян Т.Г.</i> Синтез N-арилалкилзамещенных производных 1,4-бензодиоксан-2- илэтил- и метиламинов и изучение их антигипоксического свойства	99
<i>Оганесян</i> Нуклеофильное содействие кристаллической соды при перегруппировке-расщеплении диалкил(2-алкенил)(2- галоидэтил)аммониевых солей под действием гидроксида калия.....	105

Химия полимеров

<i>Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Бегинян Р.М., Хачатрян А.О.</i> Исследование электрических и комплексообразующих свойств сополимеров акрилонитрила с ароматическими альдегидами	111
---	-----

Письма в редакцию

<i>Инджикян М.Г., Хачикян Р.Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Хачатрян Р.А.</i> Имидазол в качестве защитного нуклеофила для получения производных пиридазинона из β -ароилакриловых кислот.....	117
--	-----

Правила для авторов	120
----------------------------------	-----

CONTENTS

Anniversaries

<i>Alexander G. Merjanov</i>	3
------------------------------------	---

General and Physical Chemistry

<i>Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Hakobyan H.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Harutyunyan Kh.S., Abrahamyan K.A., Hayrapetyan V.S., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.N.</i> Thermal-radiation processes in the ternary hydrogen containing systems	4
<i>Davtyan D.S., Manukyan L.S., Tonoyan A.H., Davtyan S.P.</i> Some problems of the theory of frontal polymerization of crystalline monomers in flowing pipe reactor	17
<i>Grigoryan S.G., Manukyan A.L., Hayrapetyan A.G., Arzumanyan A.M., Rashidyan L.H., Trozyan A.H.</i> Sol-gel method of preparation of thin films of lead titanate zirconate doped by lanthanum	30
<i>Mkhitanyan A.V., Avetissyan A.A.</i> Quantum-chemical investigation of the mechanism of trihalogenmethylcarbinols rearrangement	36
<i>Grigoryan S.K., Grigoryan K.R., Petrosyan G.G., Grigoryan G.L., Grigoryan G.S., Vardanyan E.Ja.</i> The kinetics and mechanism of the reaction of cumene hydroperoxide with methionine in aqueous solutions	44

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Khanamirova A.A., Apressyan L.P., Adimosyan H.R.</i> Obtaining potassium and mainly potassium aluminate solutions containing silicone dioxide, similar to the true equilibrium concentration of SiO_2 in $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system.	53
<i>Geokchyan N.O., Avakyan K.Kh., Eghiazaryan A.A., Mikaelyan J.A., Khachatryan H.G.</i> Extraction-fluorimetric determination of gold(III) microquantities using rivanol acridinic basic dye in hydrochloric acid medium	63
<i>Vartanyan S.V., Karapetyan V.E., Churkina N.P., Kinoyan F.S., Kocharyan S.T.</i> The interaction of copper (II) with some unsaturated α -dialkylaminooximes	68

Organic Chemistry

<i>Saghiyan A.S., Hambarcumyan H.H., Dadayan S.A., Haroutunyan S.R., Hovhannesian A.Ch., Hovhannesian A.M., Avetisyan A.A., Tararov V.I., Maleev V.I., Belokon Yu.N., North M.</i> New chiral salen complexes of Ti^{IV} as catalyst for the reaction of asymmetric trimethylsilylcyanation of benzaldehyde	73
<i>Babakhanyan A.V., Hovakimyan S.A., Harutyunyan R.S.</i> Synthesis and some colloid chemical properties of chlorides of alkoxycarbonylmethyldimethyl(4-p-chlorophenyl)butylammonium	85
<i>Hambartsumyan E.N., Vorskanyan A.S., Gomktsyan T.A., Yengoyan A.P., Dovlatyan V.V.</i> Synthesis and transformations of pyrazolylazines	92
<i>Vartanyan S.O., Avakyan A.S., Markaryan E.A., Shirinyan E.A., Gukasyan T.G.</i> Synthesis of some N-arylalkylsubstituted derivatives of 1,4-benzodioxan-2-yl-ethyl and methylamines	99
<i>Hovhannissyan N.R., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.</i> Nucleophilic assistance of crystalline soda in rearrangement-cleavage of dialkyl(2-halogenoethyl)ammonium salts under the action of potassium hydroxide	105

Polymeric Chemistry

<i>Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Beginyan R.M., Khachatryan A.O.</i> Investigation of electrical and complex forming properties of acrylonitrile-aromatic aldehyde copolymers.....	111
--	-----

Letters to the Editor

<i>Injikyan M.H., Khachikyan K.J., Karamyan N.V., Panossyan H.A., Khachatryan R.H.</i> Imidazole as defence nucleophile for preparation of derivatives of pyridazinone from β -aroylacrylic acids.....	117
--	-----

Rules for Authors	120
--------------------------------	-----