

Издается с 1947 г.

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

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ

ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ
Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐ-
ԿԱՐՅԱՆ 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., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ 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., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., КОСТАНИН
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

АВETISЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН
В.В., МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

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

EDITORIAL BOARD

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

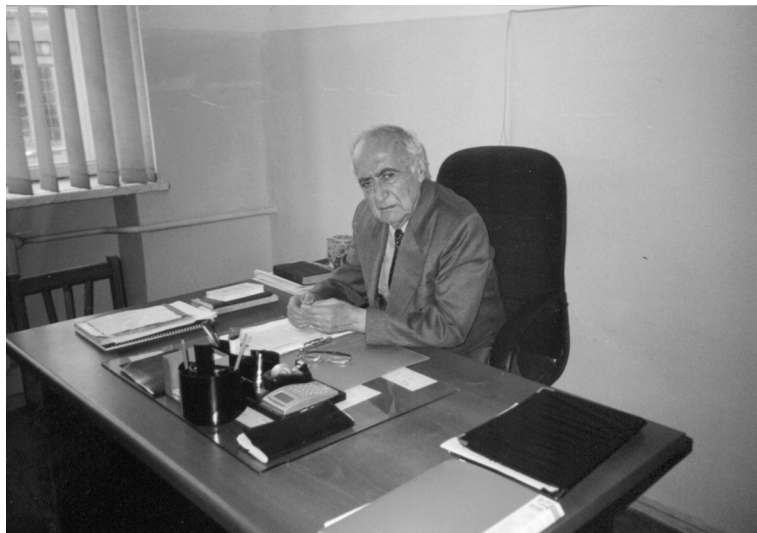
AVETISYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S., GEVORKYAN A.A.,
GRIGORYAN S.K., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

*Редколлегия выражает искреннюю благодарность Довлатяну В.В.
за оказание финансовой помощи.*

© Издательство “Титутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2004

ЮБИЛЕИ

АКАДЕМИКУ В. В. ДОВЛАТЯНУ – 80 ЛЕТ



Враму Вагинаковичу Довлатяну, доктору химических наук, профессору, академику НАН РА, заслуженному деятелю науки – 80 лет. Вечно молодой, энергичный, полный интересных идей он встречает каждый свой юбилей новыми научными достижениями. Создав в Армении новое направление синтетической органической химии – разработку химических средств защиты растений, он выполнил обширные исследования в области изучения строения, реакционной способности и биологической активности органических соединений. Им открыта реакция хлорметоксиметилирования ацетоуксусных эфиров, исследовано направление омыления диэфиров, показано, что окси(амино)нитрилы и алкинолы вступают в реакции межмолекулярной гетероциклизации с хлоралем, изоцианатами, фосгеном, тионил-, сульфрохлоридами и родственными соединениями с образованием многоатомных гетероциклических соединений. Его исследования в области взаимодействия дитиокарбаматов, дитиокарбазинатов, производных тиомочевины с галогенонитрилами (кетокислотами, дикетонами) привели к соединениям тиазолового и тиазолидинового рядов.

Профессор Довлатян – основатель химии цианамино-*симм*-триазинов. Предложенный им новый эффективный метод их получения запатентован в ряде зарубежных стран (Германия, Швейцария, Япония). Изучив взаимодействие хлор-*симм*-триазинов, а в последние годы и хлорпиримидинов, особенно их соответствующих триметиламмониевых солей с рядом О-, S-, N-нуклеофилов, он разработал новые, не имеющие альтернативы, способы получения функциональных производных указанных азинов.

Врам Вагинакович открыл весьма своеобразную перегруппировку алкокси(тио,амино)-*симм*-триазинов, приводящую к образованию конденсированных гетеро-*симм*-триазинов. На основе технологий, разработанных В.В.Довлатяном, осуществлено массовое и опытное производство синтезированных под его руководством гербицидов кро-тилин, фенагон, лавин, сурам, антигор, метазин, сульфазин, фунгицида трисурон, который одновременно является рострегулятором.

В.В.Довлатян – член многих Ученых советов, редакционных коллегий научных журналов, заместитель главного редактора ДНАН РА.

Преподавательская деятельность профессора Довлатяна связана с Армянской сельскохозяйственной академией, где он заведовал кафедрой общей химии более 30 лет. Он мог бы стать гордостью любого химического вуза, но навсегда остался верен сельскохозяйственному вузу и сельскохозяйственному производству, развитию которого посвятил всю свою жизнь.

За большие заслуги в научной и педагогической работе Врам Вагинакович Довлатян награжден рядом орденов и медалей. Его научный потенциал, высокая эрудиция во многих областях литературы и искусства, обаяние, не знающее возраста – залог его дальнейшей плодотворной деятельности.

Редакция “Химического журнала Армении” и вся химическая общественность поздравляют В.В.Довлатяна с юбилеем и желают ему здоровья и новых творческих свершений.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.1+547.554+661.185+661.312

ВЛИЯНИЕ HCl НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ АНИОННОГО ПАВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИЦЕЛЛ И HCl

М. Г. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 2003

Изучено влияние добавок HCl на скорость реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-этанольных мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия при 303К. Окисление дифениламина персульфатом протекает постадийно. На первой стадии образуется тетрафенилгидразин, который под каталитическим действием H^+ -ионов подвергается бензидиновой перегруппировке в дифенилбензидин. Последний второй молекулой персульфата окисляется в дифенилбензидинвиолет (II стадия процесса). Добавки кислот в гомогенных водно-этанольных растворах не влияют на скорость изучаемой реакции. Однако в мицеллярных растворах при $[ПАВ] = \text{const } \sim (4-7) \cdot 10^{-2} \text{ М}$ и $[HCl] (0,625 \text{ М})$ кинетические кривые становятся S-образными. Предполагается, что в этих условиях замедляющее реакцию действие возрастающих концентраций ПАВ компенсируется ускоряющим ее действием кислот.

Рис. 4, библиографических ссылок 13.

Ранее [1] нами были изучены кинетика и механизм реакции дифениламина с персульфатом калия в гомогенных водно-органических растворах с одинаковой диэлектрической проницаемостью (50% водно-этанольные, 45% водно-ацетоновые и 33% водно-диоксановые растворы). Установлено, что, независимо от природы органического соразтворителя, эта реакция радикальная, нецепная и протекает постадийно. Скорость реакции в водно-этанольных растворах, определенная йодометрически и колориметрически,

описывается одним и тем же кинетическим уравнением:

$$W = K_{эф} (P - x) \left(A - \frac{1}{2} x \right).$$

Показано, что в водно-этанольных мицеллярных растворах анионного пентадецилсульфоната натрия (Е-30) [2,3] и ряда неионных ПАВ [4] скорости расхода Р, а также накопления окрашенного II продукта – дифенилбензидинвиолета – уменьшаются. Установлено, что при достаточной концентрации мицелл реакция останавливается на промежуточной для безмицеллярных систем стадии – на стадии образования ТФГ [3,4]. Спектральными методами показано [5], что молекулы восстановителей (А и ТФГ), независимо от природы полярной группы ПАВ, локализуются в различных участках мицелл: А – в полярном поверхностном слое, а ТФГ – в неполярном ядре мицелл, куда доступ Р маловероятен.

Однако в присутствии добавок H₂SO₄ (при [Е-30] = 6,4·10⁻²М) скорость II стадии реакции увеличивается [6]. Сопоставление этих данных позволяет предположить, что характер мицеллярных эффектов на скорость реакции А+Р в этих условиях определяется возможностью протекания бензидиновой перегруппировки, которая в свою очередь зависит от кислотности среды.

С целью выявления роли бензидиновой перегруппировки ТФГ, а также механизма влияния мицелл на нее, в широком интервале концентраций мицелл Е-30 (≥ 0,1 М) и HCl (≥ 1,6 М) изучена кинетика окисления дифениламина персульфатом калия в водно-этанольных растворах при 303К.

Результаты и их обсуждение

Методы очистки реагентов и определение скорости реакции описаны в [2].

Изучено влияние добавок кислоты на скорость реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-этанольных мицеллярных растворах Е-30. В 44,8% водно-этанольных растворах Е-30 ККМ равна 1,84 · 10⁻³М [7], а добавки кислот будут ее уменьшать. Концентрации HCl варьировали при [Е-30] = const = 6,65 · 10⁻²М и 4,75 · 10⁻²М, а концентрации Е-30 при [HCl] = const = 0,875М и 0,625М.

Как отмечалось, в отсутствие мицелл добавки кислоты (если [H⁺] сопоставима с [А]₀ и [Р]₀) не влияют на скорость окисления А персульфатом [11]. Между тем, добавка HCl, примерно в 250 раз превышающая концентрации А и Р, вызывает некоторое уменьшение скорости взаимодействия А+Р (рис. 1, кр. 1 и 2), возможно, за счет реакции (S₂O₈²⁻+H⁺), приводящей к образованию малоактивного HS₂O₈⁻.

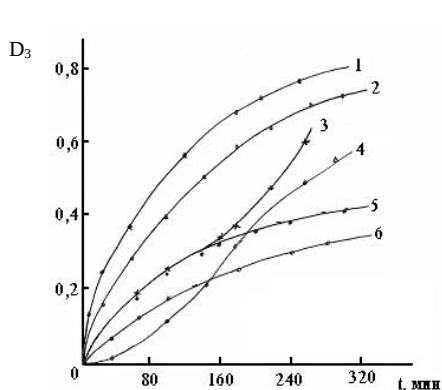


Рис. 1. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей А+Р в отсутствие (кр.1,2) и в присутствии $[E-30] = \text{const} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.3,6), содержащие добавки $[HCl]$, M: 1-0; 2 – 1,374; 3 – 0,875; 4 – 0,625; 5 – 0; 6 – 0,225.

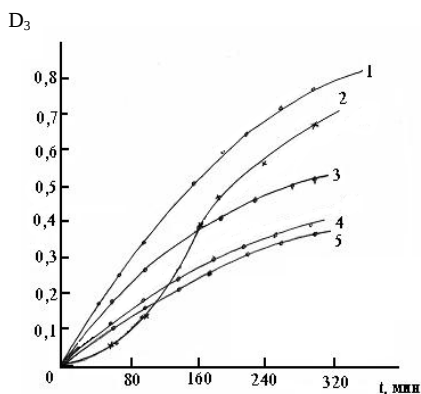


Рис. 2. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей А+Р в отсутствие (кр.1.) и в присутствии $[E-30] = \text{const} = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.2,5), содержащие добавки $[HCl]$, M: 1-0; 2 – 0,875; 3 – 0; 4 – 0,2; 5 – 0,1.

При введении HCl в реакционную смесь А+Р, содержащую постоянные концентрации мицелл Е-30 ($[E-30] = \text{const} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{M}$ и $4,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$), скорость реакции меняется сложным образом (рис. 1 и 2). В отсутствие HCl с увеличением концентрации Е-30, в соответствии с [2,3], скорость реакции уменьшается (рис.1, кр.5 и рис.2, кр.3). В присутствии малых концентраций HCl ($[HCl] \leq 0,225 \text{M}$) скорость реакции в присутствии Е-30 уменьшается в еще большей степени (рис. 1, кр.6 и рис.2, кр.4 и 5). Однако при $[HCl] = 0,625 \text{M}$ кинетические кривые становятся S-образными: в начале реакции примерно до 100 мин от начала реакции кинетические кривые располагаются ниже или совпадают с соответствующей кривой в отсутствие кислоты, а, начиная примерно со 120 мин, ход кинетических кривых резко возрастает.

Для сравнения кинетических данных реакции А+Р в мицеллярных системах, содержащих HCl , нами выбрано значение оптической плотности реакционных смесей при $t=300 \text{ мин}$ взаимодействия реагентов (D_{300}'), т.е. параметр, характеризующий II стадию изучаемой реакции.

Зависимости значений D_{300}' от концентрации HCl (рис.3) при $[E-30] = \text{const} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.1) и $4,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.2) проходят через минимум, что свидетельствует о неоднозначном влиянии HCl на скорость процесса.

Для объяснения полученных в данной работе результатов можно принять, что влияние кислоты может быть обусловлено, во-первых, действием HCl как электролита на структуру мицелл, а во-вторых, специфическим каталитическим влиянием H^+ -ионов на скорость бензидиновой перегруппировки ТФГ [8]. Можно предположить, что на ниспадающей ветви кривых рис.3 ($[HCl] (0,225 \text{M})$) превалирует гидрофобизация мицелл (за счет их дегидратации или уменьшения степени диссоциации полярных групп), приводящая к увеличению степени локализации ТФГ в ядре мицелл.

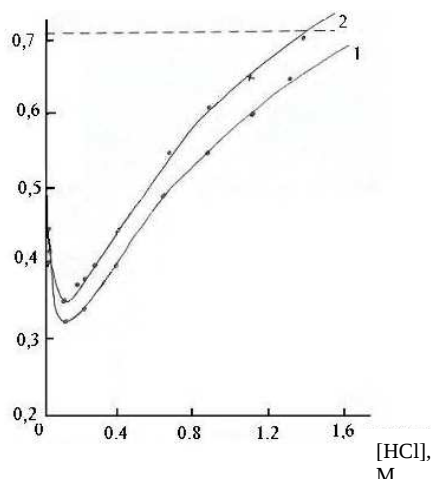


Рис. 3. Зависимости значений оптических плотностей реакционных смесей при $t = 300$ мин взаимодействия А+Р ($D_{300'}$) в присутствии $[E-30] = \text{const}$ = $6,65 \cdot 10^{-2}$ М (1- $\blacktriangle$) и $4,75 \cdot 10^{-2}$ (2 - $\bullet$) от концентрации HCl.

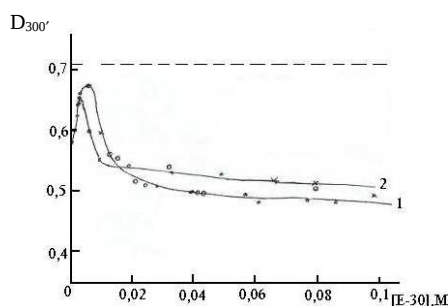


Рис. 4. Зависимости значений оптических плотностей реакционных смесей при $t = 300$ мин взаимодействия А+Р ($D_{300'}$) от концентрации E-30 в присутствии $[HCl] = \text{const} = 0,875$ N (1- $\bullet$) и $0,625$ N (2 - $\times$) и при $[H_2SO_4] = 0,875$ N (1 - $\odot$) и $0,625$ N (2 - $\otimes$).

Растущую ветвь кривых рис.3 (при $[HCl] \geq 0,225$ М) можно объяснить, принимая, что ТФГ в водно-органических растворах кислот подвергается моно- и дипротонированию аналогично 1,2-дифенилгидразину, имеющего место в отсутствие [8] и в присутствии мицелл анионного ПАВ-лаурилсульфоната натрия [9].

При высоких $[HCl]$ (1,5М скорость реакции в присутствии указанных концентраций E-30 становится равной ее скорости в отсутствие мицелл (пунктир при $D_{300'}=0,71$). Это возможно, если в указанных условиях ТФГ окажется доступным одновременно и катионам H^+ , в частности, за счет его протонирования, а также анионам $S_2O_8^{2-}$.

Из представленных на рис.4 зависимостей $D_{300'}$ от концентрации E-30 в присутствии $[HCl] = \text{const} = 0,875$ N (1) и $0,625$ N (2) видно, что при замене добавок HCl эквивалентным количеством H_2SO_4 кинетические данные, в основном, совпадают.

В области малых концентраций порядка $[E-30] < 1 \cdot 10^{-2}$ М зависимости $D_{300'}$ от концентрации ПАВ изображаются кривыми колоколообразного вида, типичного для мицеллярного катализа. При этом при повышении концентрации HCl положение максимума несколько повышается и смещается в область больших концентраций E-30. Полученная нами зависимость аналогична зависимости константы скорости бензидиновой перегруппировки 1,2-дифенилгидразина, которая под влиянием анионных мицелл также подвергается мицеллярному

катализу [9]. Это объяснено в условиях дипротонирования переходом в мицеллярную фазу трех частиц, образующих переходное состояние, с увеличением их эффективной концентрации, что уменьшает потери энтропии при образовании переходного состояния [9].

При более высокой концентрации $[E-30] \geq 2 \cdot 10^{-2} M$ скорость II стадии реакции оказывается несколько ниже, чем в отсутствие добавок и с увеличением концентрации E-30 она практически не меняется (рис. 4). Очевидно, в этих условиях замедляющее реакцию действие возрастающих концентраций ПАВ [2,3] в основном компенсируется ускоряющим ее действием кислот [6].

Для объяснения этих данных можно принять, что ТФГ под влиянием H^+ , приобретая положительный заряд, выходит из ядра мицелл в зону, доступную $S_2O_8^{2-}$.

При этом компенсация двух противоположных влияний, с одной стороны, ПАВ, а с другой – кислот на скорость изучаемой реакции при повышении $[E-30]$ удовлетворяется при все больших $[HCl]$ (рис. 3).

Сопоставление результатов, полученных нами и приведенных в [9], позволяет предположить, что скорость реакции $A+P$ в присутствии мицелл лимитируется стадией бензидиновой перегруппировки ТФГ с образованием дифенилбензидина, окисляющегося второй молекулой Р в конечный продукт реакции – дифенилбензидинвиолет (II стадия реакции). В пользу этого предположения свидетельствует также одинаковый характер влияния на процесс бензидиновой перегруппировки 1,2-дифенилгидразина [9] и ТФГ мицелл катионных [10] и неионогенных [4] ПАВ.

Таким образом, при изучении окисления дифениламина персульфатом в мицеллярных растворах ПАВ показано, что образовавшийся ТФГ делокализуется из зоны реакции [3,4,11], и процесс окисления А прекращается на промежуточной для безмицеллярных систем стадии. Между тем, бензидиновая перегруппировка соответствующего производного гидразина под каталитическим действием H^+ -ионов разрывает N-N связи с образованием функциональных групп, способных к дальнейшему процессу. Поэтому мы полагаем, что в молекулярно-организованной мицеллярной системе процесс бензидиновой перегруппировки является ключевым и позволяет под воздействием H^+ -ионов изменять природу нековалентных взаимодействий и тем самым регулировать специфичность многостадийного окисления дифениламина к промежуточному или конечному продуктам.

Полученные результаты могут представить определенный интерес также при изучении окислительной полимеризации ароматических аминов [12,13].

**HCl-ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆ-Ի
ԶՐԱԷԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ
ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՕԲՍԻՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ**

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

HCl-ի և միցելների լայն կոնցենտրացիոն տիրույթում ուսումնասիրվել է HCl-ի հավելումների ազդեցությունը անիոնային ՄԱՆ-ի՝ նատրիումի պենտադեցիլ սուլֆոնատի (E-30-ի) ջրաէթանոլային միցելային լուծույթներում ընթացող կալիումի պերսուլֆատ (P) - դիֆենիլամին (A) ռեակցիայի կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: Ցույց է տրված, որ երբ $[HCl] \geq 0,625$ մոլ և $[E-30] = \text{const} \ (4 \div 7) \cdot 10^{-2}$ մոլ, ռեակցիայի I-ին փուլի արագությունը նվազում է, իսկ II-ինը աճում է՝ համեմատած HCl-ի բացակայությամբ ընթացող ռեակցիայի արագության հետ: Ենթադրվում է, որ A-ի օքսիդացման I արգասիքը՝ տետրաֆենիլհիդրազինը (ՏՖՀ) թթուների բացակայությամբ՝ ոչ կովալենտ փոխազդեցությունների հաշվին, ռեակցիոն զոնայից դեռլակիզացվում է P-ի համար անմատչելի՝ միցելի հիդրոֆոբ մարզը, և A-ի օքսիդացումը ընդհատվում է: Իսկ թթվի ներկայությամբ ՏՖՀ-ը դիպրոտոնացվում է և անցնում P-ի համար մատչելի մարզ և օքսիդացման պրոցեսը շարունակվում է: Այսպիսով հնարավորություն է ստեղծվում մոլեկուլային կառուցքավորված միցելային համակարգում ղեկավարել բազմափուլ ռեակցիայի ընտրողականությունը նրա միջանկյալ կամ վերջնական արգասիքների նկատմամբ:

**STUDY OF HCl INFLUENCE ON THE KINETICS AND MECHANISMS
OF DIPHENYLAMINE OXIDATION BY POTTASIUM PERSULPHATE
IN AQUA-ETHANOL SOLUTIONS OF ANIONIC SURFACTANTS**

M. G. GEVORGYAN

In a wide interval of HCl and micelles concentration influence of the additives of HCl on kinetics and mechanism of reaction potassium persulphate (P) with diphenylamine (A), in aqua-ethanol solutions of anionic surfactants sodium PDS, (E-30), $C_{15}H_{31}SO_3Na$ have been studied. It have been shown that $[HCl] \geq 0.625M$ and $[E-30] = \text{const} \sim (4 \div 7) \cdot 10^{-2}M$, reaction rate of the first stage decreases while the second stage increases in comparison with the rate of the reaction in the case without HCl additions. It is supposed, that the first product of oxidation A tetraphenylhydrazine (TPhH) in absence of acids, for the account of non covalent interactions decollated from a zone of core of micelles inaccessible for P, and oxidation of A stops. At presence of acids TPhH diprotonates passes in a zone accessible for P, and the process of oxidation of A proceeds. Opportunity in molecular-organized micellial systems thus is created to adjust specificity multistage of reactions either to intermediate, or to a final products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян М.Г.* Автореф. дисс. “Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия” канд. хим наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 15 с.
- [2] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Аштян А.П.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №5, с.291.
- [3] *Gevorgyan M.G., Beylerian N.M.* // J.Surface Sci.Technol., 1999, v.15, №1-2, p. 90.
- [4] *Геворкян М.Г., Карапетян Т.Г., Марьянян А.И., Левонян А.В., Мелконян Л.Г.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №5, с.296.
- [5] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Кишоян В.С.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №5, с.348.
- [6] *Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М.* // Уч. зап. ЕГУ, 2001, №1, с.65.
- [7] *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М., Атанасян Е.Н., Симонян Л.Х.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №8, с.560.
- [8] *Bunton C.A., Rubin R.J.* // Tetrahedron Letters, 1975, №1, p.59.
- [9] *Bunton C.A., Rubin R.J.* // Tetrahedron Letters, 1975, №1, p.54.
- [10] *Геворкян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, N3, с.22.
- [11] *Геворкян М.Г.* Об увеличении селективности реакции относительно промежуточного продукта окисления дифениламина // Сб. тезисов V Республ. конференции «Органический синтез». Ереван, 1999 (окт.), с.22.
- [12] *Athawale A., Deore B.A., Chabunswar V.V.* // Materials Chem. and Phys., 1999, v.58, №1, p.94.
- [13] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Амбарцумян Г.В.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №1-2, с.122.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.09:553.676:552.12

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ СИЛИКАТЫ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

Л. А. ХАЧАТРЯН и Н. Б. ЕРИЦЯН

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

Поступило 10 VII 2003

Обобщены результаты исследований по получению наноразмерных волокнистых силикатов из горных пород магнезиальносиликатного состава: серпентинита (Сп), дунита (Дн), пироксенита (Пк) и перидотита (Пд) в гидротермальных условиях. Для этого исследованы реакционные смеси: Сп- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Дн- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Пк- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и Пд- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ в концентрационной области составов, отвечающих Na-Mg-арфведсониту $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2)$ при 250-500°C, $\Phi \geq 20\text{-}100$ МПа.

Рис. 3, табл. 4, библиографических ссылок 18.

Получение волокнистых силикатов ленточно-цепочечной структуры, в том числе асбестоподобных амфиболов с наноразмерной толщиной, является наиболее актуальной задачей современного материаловедения. Интерес к амфиболовым асбестам с общей кристаллохимической формулой $\text{X}_{2-3}\text{Y}_5[\text{Z}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$, где X – одно- и двухвалентные катионы (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} и др.), Y – двух и трехвалентные катионы (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и др.), Z – Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др., обусловлен наличием ценных в практическом отношении свойств: устойчивости к кислотам и щелочам, жаростойкости и огнеустойчивости, звуко-, тепло- и электроизоляционных свойств, способности к адсорбции некоторых газов и жидкостей, эластичности и др. Благодаря этим физико-химическим и техническим свойствам указанные волокнистые силикаты, в том числе и асбестоподобные щелочные амфиболы, являются дефицитным и перспективным сырьем для многих отраслей промышленности и современной техники [1-7]. Для более широкого применения желательно снижение толщины волокон (<1 мкм) этих силикатов. Один из перспективных способов реализации этой задачи является синтез этих силикатов

из горных пород в гидротермальных условиях. Использование для этой цели горных пород, помимо утилитарного значения, позволит решить ряд теоретических вопросов физической химии и кристаллохимии силикатов, в определенной степени перенести полученные экспериментальные данные на природные системы и т.п.

Для получения наноразмерных волокнистых силикатов, в частности асбестоподобных амфиболов состава Na-Mg-арфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$), были использованы горные породы магнезиальносиликатного состава: серпентинит (Сп), дунит (Дн), пироксенит (Пк) и перидотит (Пд).

Щелочной волокнистый амфибол указанного состава обладает рядом ценных свойств и синтезируется в виде волокон толщиной 0,1-2 мкм и длиной 0,2-3 мм в гидротермальных условиях при 450-580°C, $P \geq 30-230$ МПа, $\tau = 72-240$ ч с использованием исходных смесей из химических реактивов (SiO_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaF, NaCl, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.) и чистых минералов (оливин и др.) [1, 7-9].

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных работ по получению наноразмерных волокнистых амфиболов составов Na-Mg-арфведсонита в гидротермальных модельных системах: Сп- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O , Дн- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O , Пк- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O и Пд- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O .

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали горные породы: серпентинит (Сп), дунит (Дн), пироксенит (Пк) и перидотит (Пд) и реактивы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, NaF, NaCl и Na_2CO_3 квалификации “х.ч.” Горные породы были исследованы методами химического, петрографического (табл. 1), термического (дериватограф “ОД-103”), рентгенографического при комнатной и высокой (Сп) температурах. Результаты этих анализов подробно изложены в [10].

Тонкорастертые образцы указанных пород обрабатывались кремнеземсодержащими щелочными растворами. Составы реакционных смесей были рассчитаны исходя из формулы Na-Mg-арфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) с определенным избытком Na_2O и SiO_2 . Были изучены реакционные смеси следующих составов: Сп- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (I), Дн- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (II), Пк- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (III) и Пд- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (IV). В реакционные смеси вводили минерализаторы: NaF, NaCl, Na_2CO_3 в количестве 1-3 масс.%. Гидротермальную обработку указанных смесей осуществляли по обычной автоклавной методике. Опыты проводили в интервале 250-500°C при давлении от 20 до 100 МПа. Давление в автоклавах задавалось по коэффициентам заполнения водой. Экспозиция обработки составляла от 1 до 96 ч, в ряде опытов при низких температурах до 12 сут. Эксперименты с Сп и Пд осуществляли также в автоклавах объемом 24 л при 400-470°C и $P(30-80$ МПа. Продукты переработки пород (продукты синтеза) промывали от растворимых веществ, затем высушивали при 100-110°C.

Таблица 1

Минеральный состав исходных пород

Породы	Минералы	Содержание, %
Серпентинит	Серпентин (антигорит)	~80
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10-15
	Магнетит	~5-7
Дунит	Серпентин (хризотил, антигорит, ~5% хлорита)	~40-45
	Неизменный оливин	~40-45
	Пироксены (и моноклинный)	~5
	Магнетит и хромшпинелид	~3-8
	Карбонаты	~2,0
Пироксенит	Серпентин (хризотил, антигорит, офит, ~5% хлорита)	~40
	Энстатит	5-10
	Моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид)	40-50
	Магнетит	~5-7
Перидотит	Оливин (серпентинизированный, из которого ~10% неизменный оливин)	~70
	Ромбический пироксен (энстатит)	15-20
	Моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид)	5-10
	Магнетит (вторичный), хромшпинелид	~3-5
	Карбонаты	~1.5-2.5

Фазовый состав продуктов синтеза и полученные волокнистые силикаты исследовали методами кристаллооптического, рентгеновского ("УРС-70" и дифрактометр "ДРОН-2", $\text{CuK}\alpha$ -излучение), термического, электронно-микроскопического ("Tesla BS-242") и химического анализов.

Результаты и их обсуждение

На процесс гидротермального синтеза волокнистых амфиболов из горных пород оказывает влияние большое число факторов, основными из которых являются: а) температура, продолжительность процесса и давление; б) химическая среда, т.е. содержание Na_2O и SiO_2 в исходных растворах, присутствие в них минерализующих ионов (OH^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-}) и отношение жидкого компонента к твердому (Ж:Т); в) минеральный и химический составы исходных пород и др. Перечисленные факторы влияют как на минералогический состав, в том числе и на степень преобразования пород в волокнистые амфиболы (т.е. на выход волокнистого амфибола), так и на морфологию и размеры кристаллов амфиболов.

Исследование показало, что образование волокнистых амфиболов из пород происходит в кремнеземсодержащих щелочных растворах при 250-500°C и $P \geq 20$ -100 МПа. При 250°C (экспозиция 12 сут, $P(20 \text{ МПа})$) образование амфибола по Сп и Дн лишь начинается. Повышение температуры до 300°C увеличивает степень преобразования этих пород в амфибол, но незначительно (рис. 1). Наибольшая

степень преобразования в амфибол (~30%) наблюдается у Дн. При 350°C степень преобразования Сп в амфибол достигает ~80%.

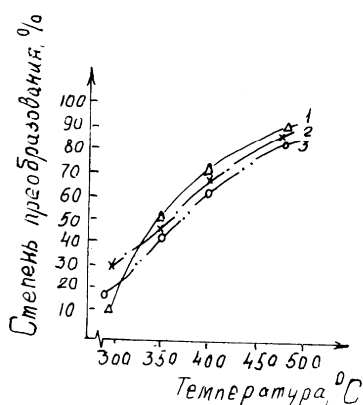


Рис. 1. Зависимость степени преобразования пород в амфибол от температуры ($t=72$ ч, $P=90$ МПа): 1 — серпентин, 2 — рогген, 3 — пироксен.

Полное преобразование указанных пород в амфибол (~90-95%) происходит при ~470°C ($P \geq 90$ МПа, экспозиция 72 ч, Ж:Т=200:1). В интервале 300-400°C из реакционных смесей I, II и III амфибол кристаллизуется в виде звездчато-пучковатых, а при $t=400$ °C — в виде звездчато-пучковатых и параллельных волокнистых агрегатов с длиной волокон до 0,3-0,8 мм, толщиной до 80 нм (в среднем 20-60 нм). При 470°C в продуктах синтеза амфибол кристаллизуется в виде параллельных, сферолитовых и спутанно-волокнистых агрегатов. Длина волокон в основной массе продукта в среднем 0,4-0,6 мм, а на поверхности достигает ~2-5 мм. Толщина волокон при этом в среднем составляет 10-90 нм. Из реакционных смесей II, III и IV совместно с указанными морфологическими формами волокнистых агрегатов в интервале 300-470°C амфибол кристаллизуется и в виде отдельных волокон.

Длительность гидротермальной переработки пород особенно заметно влияет на их преобразование в амфибол при невысоких температурах (250-350°C). Так, при 250°C ($P \geq 90$ МПа) и 12-суточной переработке Сп и Дн количество волокнистого амфибола в продуктах синтеза составляет ~15-20%. В этих условиях наблюдалось преобразование частиц оливина в серпентин в реакционной смеси II, а при 300°C преобразование такого рода происходило лишь при экспозиции 96 ч. Непосредственно преобразование частиц оливина в амфибол наблюдалось лишь при 350°C (экспозиция 120 ч), а преобразование частиц пироксена в амфибол — при 400°C (экспозиция — 3-6 ч).

С повышением температуры и увеличением продолжительности процесса синтеза идет удлинение и утолщение волокон амфибола, что, по-видимому, можно объяснить: а) усложнением химического состава амфиболов (обогащением их Са, Fe), приводящих к кристаллизации амфиболов в виде более изометрических кристаллов [11,12], б) перекристаллизацией частиц амфиболов, образующихся из офита и хризотила, входящих в состав пород, при низких температурах и в начальных стадиях процесса синтеза. Нужно отметить, что гидротермальная переработка Сп (реакционная смесь I) с перепадом температур от 500 до 400°C приводила к равномерной кристаллизации амфибола в виде звездчато-пучковатых волокнистых

агрегатов длиной до $\sim 0,2-0,6$ мм и наноразмерной толщиной волокон, составляющей в среднем $\sim 10-50$ нм.

Проведенное исследование показало, что при 300-350°C рост давления в процессе гидротермального синтеза от 20 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на выход амфиболов и скорость их образования. При 470°C рост давления от 20 до 90 МПа при прочих равных условиях привел к увеличению выхода волокнистых амфиболов в продуктах синтеза, а также степени расщепляемости волокнистых агрегатов на отдельные волокна и удлинению волокон (особенно при $>400^\circ\text{C}$). Механизм влияния давления в этих системах можно объяснить повышением растворимости исследуемых пород в кремнеземсодержащих щелочных растворах, а также изменением плотности среды и ассоциации частиц с образованием более крупных группировок в гидротермальных растворах [13-15].

Наиболее важное значение для преобразования исследуемых пород в амфибол имеет химическая среда. Показано, что повышение отношения Si:Mg от 2:1 до 4:1 в реакционных смесях приводит к увеличению выхода амфиболов и степени расщепляемости волокнистых агрегатов, а также к утолщению волокон. Зависимость выхода волокнистого амфибола от концентрации Na₂O в исследуемых смесях (при 470°C, P=90 МПа, Ж:Т=200:1) представлена на рис. 2. С увеличением содержания до 2,5-4,0 масс.% степень преобразования пород в амфибол возрастает до 90-95% и приводит к кристаллизации амфибола из реакционной смеси I в виде спутанных и параллельных волокнистых и в незначительном количестве разволокненных агрегатов, а из смесей II и III – таких же волокнистых агрегатов и отдельных волокон. Дальнейшее повышение концентрации Na₂O в реакционных смесях (4-8 масс.%) в результате резорбции волокон ведет к уменьшению количества амфиболов и увеличению содержания примесей в виде хлорита (при смеси I), эгирина, гидрограната, оливина, хлорита и измененного хризотила (при смеси II), эгирина, хлорита, гидрограната (при смеси III) в продуктах синтеза. Следует отметить, что структура некоторых из указанных примесей состоит из мономерных и простых полимерных кремнекислородных анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$ и др. в отличие от амфибола ($[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$). Уменьшение степени полимеризации и изменение составов и строения кремнекислородных анионов, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации Na₂O в присутствии щелочных агентов (например, Ca²⁺ и др.) в исследуемых смесях [16].

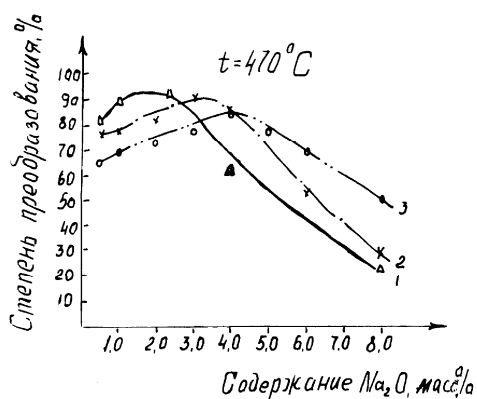


Рис. т. Зависимость степени преобразования, яяпородя2ясодержжн, яяNa_тОявяс-
ходной смеси (т=7тя ч,я Р=90я МПа,я
Ж:Т=т00:1):я 1я —я серпент, н, т=тя —я
дун, т=я3 — п, роксен, т=я

Экспериментами доказано, что присутствие солей-минерализаторов (NaF, NaCl, Na₂CO₃, NaOH) в отдельности в количестве 1-3 масс.% благоприятно влияет на скорость образования амфибола, процесс образования зародышей кристаллов амфибола, строение и подвижность анионных комплексов в системе [10,12,15,17], а также способствует созданию условий направленного роста кристаллов. Роль фтора при кристаллизации состоит также в том, что он частично замещает ОН-группы в структуре амфибола (табл. 2) и тем самым оказывает влияние на протекание процессов синтеза. Присутствие NaCl и Na₂CO₃ в гидротермальном растворе способствует получению более равномерных кристаллов амфибола.

Влияние минерального состава исходных пород обусловлено их кинетическими характеристиками. Как было отмечено выше, минералы группы серпентина (офит, хризотил), входящие в состав Дн (смесь II), Пк (смесь III) и Пд (смесь IV), легко трансформируются в амфибол, что обусловлено, по-видимому, меньшей прочностью их структуры и определенным сходством в строении основных единиц этих серпентиновых минералов и амфибола; оливин, входящий в состав Дн (смесь II) и Пд (смесь IV), при низких температурах ((250-300°C) и меньших выдержках (от 3 до 6 ч при ≤400°C) сначала преобразуется в серпентин, и потом уже с увеличением температуры и экспозиции процесса переработки он непосредственно переходит в амфибол. Несмотря на близость кристаллических решеток пироксенов и амфибола, преобразование пироксенов, входящих в состав Сп, Пк и Пд, в амфибол происходит лишь при t≥400°C. Следует отметить, что в продуктах переработки Сп (смесь I), содержащий ~80% серпентина, амфибол кристаллизуется, в основном, в виде волокнистых агрегатов, размеры которых варьируют в меньших пределах. Увеличение объема реакционного сосуда (24 л) привело к повышению содержания длиноволокнистого (≥4-8 мм) амфибола в продуктах переработки Сп (смесь I) и Пд (смесь IV).

Обобщая, можно сказать, что характер и интенсивность процессов преобразования исследуемых пород в амфибол обусловлены устойчивостью породообразующих минералов к воздействию на них рассматриваемых гидротермальных растворов.

Химические составы и рассчитанные кристаллохимические формулы волокнистых силикатов, синтезированных из исследуемых реакционных смесей с содержанием в качестве минерализатора ~1 масс.% NaF (табл. 2), показывают

принадлежность этих силикатов к Na-Mg-арфведсонит-асбестам. Кристаллооптические характеристики и результаты рентгеновского исследования (табл. 3) подтверждают правильность их диагностики. Наблюдение в электронном микроскопе показало, что микрокристаллы амфибола представляют собой тонкие ленты, вытянутые по оси С (рис. 3).



Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография синтетического волокнистого гидроксилфторамфибола, полученного из серпентинита (ув. 18000х).

Таблица 2

Химический состав синтезированных волокнистых амфиболов

Химический состав, масс. %	1	2	3	4
SiO ₂	56,31	57,85	58,82	57,53
Al ₂ O ₃	1,17	0,50	не обн.	—
Fe ₂ O ₃	4,83	4,05	4,31	4,04
FeO	—	0,15	0,20	0,21
Cr ₂ O ₃	—	—	0,35	0,10
MgO	23,00	20,66	21,75	21,99
CaO	1,73	2,15	3,27	0,27
Na ₂ O	9,18	10,85	9,84	11,25
H ₂ O ⁺	3,00	3,45	2,11	3,57
H ₂ O ⁻	0,60	0,10	—	—
F	0,33	0,23	0,21	0,40
Σ	100,17	100,01	100,86	99,36
F _{уеа} ≈ O ²⁻	0,16	0,10	0,10	0,16
Σ	100,01	99,91	100,76	99,20

Кристаллохимические формулы:

1. Na_{2,60}Ca_{0,20}Mg_{4,71}Fe³⁺_{0,41}[(Si_{7,81}Al_{0,18})₈O₂₂](OH_{1,89}F_{0,17})_{2,0},
2. Na_{2,85}Ca_{0,32}Mg_{4,27}Fe³⁺_{0,42}Al_{0,1}[Si₈O₂₂](OH_{1,89}F_{0,11})₂,
3. Na_{2,50}Ca_{0,48}Mg_{4,44}Fe²⁺_{0,04}Fe³⁺_{0,42}Cr³⁺_{0,08}[Si₈O₂₂](OH_{1,9}F_{0,1})₂,
4. Na_{2,90}Ca_{0,04}Mg_{4,62}Fe³⁺_{0,42}Cr³⁺_{0,04}[Si₈O₂₂](OH_{1,82}F_{0,18})₂.

Примечание: 1- образец, полученный из Сп, 2 - из Дн, 3 - из Пк, 4 - из Пд.

Таблица 3

Параметры кристаллической решетки и оптические константы синтезированных волокнистых силикатов

N п/п	Параметры кристаллической решетки				Оптические константы			
	a, Å	b, Å	c, Å	β	N _g	N _p	N _g -N _p	угол пога- сания, град'
1.	9,72	17,92	5,25	103°20'	1,597 — 1,630	1,594 — 1,621	0,003 — 0,009	0 — 10
2.	9,67	17,85	5,24	103°34'	1,594 — 1,626	1,586 — 1,609	0,008 — 0,017	0 — 10
3.	9,70	17,878	5,26	103°25'	1,600 — 1,630	1,591 — 1,612	0,009 — 0,018	0 — 10
4.	9,73	17,26	5,30	103°18'	1,594 — 1,621	1,588 — 1,609	0,006 — 0,012	0 — 10

Примечание: нумерация образцов та же, что и в табл. 2.

Таблица 4

Свойства синтезированных волокнистых амфиболов

Волокни- стый амфиболиз:	Термические свойства		Химическая ус- тойчивость: по- тери массы (масс. %) после кипячения в теч. 4 ч		Адсорбция водяного пара асбестами: увеличение массы (при давлении паров воды воздуха 16,4 мм рт.ст.) в масс.% после выдержки	
	Температур- ный интервал разложе- ния, °С	Темпера- турный интервал плавле- ния, °С	HCl уд.в. 1,19	в 25% р-ре KOH	1 день	30 дней
серпен- тинита	820-880	1130-1160	–	–	5,55	6,20
пироксенита	880-970	1180-1220	6,60	0,10	4,20	5,00
перидотита	820-920	1140-1180	7,80	0,10	4,90	5,75
Крокидолит –асбест [18]	550-700	800	8,0		–	–

Приведенные в табл. 4 данные по химической устойчивости, термическим и адсорбционным свойствам показывают, что синтезированные волокнистые амфиболы по своим свойствам не уступают лучшим сортам природных волокнистых амфиболов [1, 18]. Температура их разложения находится в интервале 820-970°C. Частичное замещение ионов OH⁻ на F⁻ в их составе способствует повышению температуры их разложения.

Таким образом, показана возможность получения в гидротермальных условиях (при 250-500°C, P≥20-100 МПа) наноразмерных волокнистых силикатов типа асбестоподобных амфиболов из горных пород магнезиальносиликатного состава (серпентинита, дунита, пироксенита и перидотита). Изменяя химико-физические параметры процессов гидротермального синтеза, а также применяя прекурсоры с различными химическими и минеральными составами, синтезированы волокнистые гидроксилфторамфиболы Na-Mg-арфведсонитного состава (Na₃Mg₄Fe³⁺[Si₈O₂₂](OH)₂) с различной степенью замещения Na⁺→Na²⁺, Mg²⁺→Fe³⁺ и H⁺→F⁻ и разной наноразмерной толщиной. Применение горных пород указанных составов дает возможность получить волокнистые амфиболы с ~10-100 раз меньшей толщиной по сравнению с амфиболами, синтезируемыми по известным методам с применением химических реактивов и чистых минералов. С максимальным выходом (~95%) и наноразмерной толщиной волокон (в среднем 10-50 нм) равномерный по длине амфибол (при факторе формы ~2000-8000) синтезирован из реакционной смеси на основе серпентинита при непостоянном температурном режиме. Выявлено, что преобразование указанных пород в волокнистые амфиболы в гидротермальных условиях является сложным кристаллогенетическим процессом, в котором

сочетаются разнообразные эффекты – растворения, разложения, гидратации, дегидратации, полимеризации, метасоматического замещения, роста, перекристаллизации и др.

Нужно отметить, что влияние факторов температуры, продолжительности процесса и давления на процесс гидротермального синтеза волокнистых амфиболов из горных пород более подробно будут освещены в наших дальнейших публикациях.

ՆԱՆՈՉԱՓԵՐԻ ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄՈՒՄԸ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԼԵՈՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ամփոփված են հիդրոթերմալ պայմաններում մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներից (սերպենտինիտ (Սպ), դունիտ (Դն), պիրոքսենիտ (Պք), պերիդոտիտ (Պդ)) նանոչափերի թելքավոր սիլիկատների առաջացման պրոցեսի փորձնական հետազոտման արդյունքները: $\text{Na-Mg-արֆվեդսոնիտի}$ բաղադրությանը ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, 250-500°C ջերմաստիճանային միջակայքում ($P \geq 20-100$ ՄՊա) ուսումնասիրվել են Սպ- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Դն- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Պք-- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ և Պդ- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ ռեակցիոն խառնուրդները: Լեռնային ապարները և նշված խառնուրդներից փորձի արդյունքում ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված թելքավոր հիդրոքսիլֆտոր ամֆիբոլները ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան, էլեկտրոնային միկրոսկոպիկ, քիմիական անալիզի մեթոդներով: Կախված ապարների քիմիական և միներալային բաղադրությունից, սինթեզվել են տարբեր աստիճանի $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ և $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ տեղակալված Na-Mg-արֆվեդսոնիտի բաղադրության ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) նանոչափերի հաստություն ունեցող թելքավոր ամֆիբոլներ: Հայտնաբերված է, որ լեռնային ապարների օգտագործումը հնարավորություն է ընձեռում ստանալու ~10-100 անգամ քիչ հաստությամբ թելքավոր ամֆիբոլներ ի համեմատ հայտնի մեթոդներով ստացվող թելքավոր ամֆիբոլների: Բարձր ելքով (~95%) և նանոչափերի հաստությամբ (10-50 նմ միջին հաստության, ~2000-8000 “ձևի գործոնով”) թելքավոր ամֆիբոլ ստացվել է ոչ հաստատուն ջերմային ռեժիմի դեպքում սերպենտինիտ պարունակող ռեակցիոն խառնուրդից: Բացահայտվել է, որ հիդրոթերմալ պայմաններում նշված ապարների թելքավոր ամֆիբոլների վերափոխումը բարդ բյուրեղագենետիկ պրոցես է, որն ուղեկցվում է բազմազան լուծելիության, քայքայման, հիդրատացման, դեհիդրատացման, պոլիմերիզացման, մետասոմատիկ տեղակալման, աճի, վերաբյուրեղացման և այլ էֆեկտներով:

NANOSIZED FIBROUS SILICATES FROM MINING ROCKS WITH MAGNESIALSILICATE COMPOSITION

L. A. KHACHATRYAN and N. B. YERITSYAN

The results of study of nanosized fibrous silicates synthesis from mining rocks with magnesialsilicate composition such as serpentinite (Sp), dunite (Dn), pyroxenite (Px), and peridotite (Pd), are summarized. Therefore, the following reactionary systems $\text{Sp-Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{Dn-Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{Px--Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, and $\text{Pd-Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ are studied in the concentration field corresponding to Na-Mg-arphvedsonit compound

($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) under the conditions of 250-500°C and $P \geq 20-100 \text{ MPa}$. The mining rocks, phase compositions of synthesis products and obtaining fibrous hydroxylfluorineamphiboles were studied by complex methods of crystallooptical, X-ray diffraction, thermal, electronic microscopical and chemical analyses. Relating to precursors chemical composition, nanosized fibrous amphiboles with Na-Mg-arphvedsonit compound ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) and different degree of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ replacements are obtained. The use of above mentioned mining rocks gives the possibility to obtain fibrous amphiboles with the thickness in 10-100 time less than the one of amphiboles synthesized by other known methods. The fibrous amphibole with high outcome (~95%) and nanosized thickness of fibers (10-50 nm) was synthesized in unstable thermal regimen in the system containing serpentinite. It has been revealed the transformation of mentioned rocks into fibrous amphiboles under the hydrothermal conditions is a complex crystallogenic process, in which different effects of solution, decomposition, hydration, dehydration, polymerization, metasomatic substitution, growth of crystals, recrystallization, etc. are associated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г. Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука. ЛО, 1975, 250 с.
- [2] Steiner Fritz // *Techica* (Suisse), 1984, v. 33, №24, p. 33.
- [3] Пашинский В.А., Харченко Ю.А. // Пром. стр-во и инж. сооруж., 1989, №3, с. 29.
- [4] Li Kunrong // *Feijinshu Kuang-Nen-Metal. Mines*, 1992, №4, p. 47.
- [5] Ardelan I., Muteanu P., Sudrigean T., Bodog E., Fasakas E., Fasakas I., Пат. 88633, СРР. Оpubл. 30.03.86, C04 B 25/00.
- [6] Нумада Масатакэ, Имае Ацуси. Мэйсэй коче к.к. Заявка 61-168579. Япония. N60-6325. Оpubл. 30.07.86, МКИ C04 B 38/00.
- [7] Kun Wang. "Proc. Ist. Int. Symp. Airotherm. React. Tokyo, March 22-26.1982", Tokyo, 1983, p. 393-410.
- [8] Корыткова Э.Н., Макарова Т.А. Строение и свойства силикатных и оксидных систем. Тез. докл. 2-го совет.-чехосл. симпозиума. Л. 1981, с. 82.
- [9] Денискина Н.Д. // Геол. и геофизика, 1969, №8, с. 119.
- [10] Хачатрян Л.А. Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [11] Чесноков Б.В. // Зап. Всес. минерал. общ-ва, 1966, ч. 95, вып. 4, с. 453.
- [12] Годовиков А.А. Введение в минералогию. Новосибирск, Наука, СО, 1973, 232с.
- [13] Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962, 414с.
- [14] Хеллесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., Мир, 1967, 183 с.
- [15] Калинин Д.В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Новосибирск, Наука, СО, 1973, 104 с.
- [16] Мархасев Б.И., Седлецкий И.Д. // ДАН СССР, 1964, т. 154, №3, с. 604.
- [17] Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М., Изд. МГУ, 1972, 303с.
- [18] Hodgson A.A. Fibrous silicates. London, W.C.I. Lecture series, 1965, №4, 46 p.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ ЦИНКА ИЗ
СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ
ОГАРКА ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Л. Е. САРГСЯН, А. А. ТЕР-ТОРОСЯН и М. В. МАРТИРОСЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 30 XII 2001

Исследованы параметры электроэкстракции цинка из сернокислого раствора выщелачивания огарка цинкового концентрата (80 г/л Zn^{2+} и 135 г/л H_2SO_4). Показано, что эффективность процесса обеспечивается парой Pb-0,8%Ag анод - Zn катод при температурах 38-40°C.

Рис. 2, библиограф. ссылок 9.

В настоящее время более 80% мирового производства цинка приходится на его электролиз из сернокислых растворов. Плотность тока в процессе колеблется от 290 до 1000 А/м², напряжение на ванне достигает 3,3 В, выход по току составляет 90%, а расход электроэнергии – 3,3-3,5 кВт(ч/кг [1-3]. При этом в процессе электроэкстракции большое внимание уделяется снижению удельного расхода электроэнергии, повышению выхода по току и чистоте полученного металла. Последнее в свою очередь зависит от чистоты электролита, электрохимической и коррозионной стойкости материала анода в данном электролите, а также от других параметров, тормозящих процесс соосаждения примесей на катоде вместе с цинком [4]. Теоретически при электролизе цинка из сернокислых растворов должен выделяться только водород. Выделение же цинка становится возможным только потому, что выделение водорода на цинке сопровождается очень высоким перенапряжением. Минимальное перенапряжение, наблюдаемое при выделении водорода на цинковом электроде в 1 М растворе серной кислоты, равно -0,7 В. Очевидно, что при выделении цинка, стандартный потенциал которого равен -0,762 В, одновременно будет выделяться и водород [1]. На величину перенапряжения влияют материал катода, его поверхность, плотность тока, состав электролита [2, 3, 5].

Для обеспечения минимального расхода электроэнергии необходимо иметь высокий выход по току и сравнительно малое напряжение на ванне. Последнее в основном определяется разностью потенциалов между анодом и катодом. Следовательно, любое мероприятие, способствующее смещению анодного потенциала в электроотрицательную, а катодного – в электроположительную сторону, положительно повлияет на удельный расход электроэнергии. На практике изменением только анодного потенциала можно решить данную проблему, т. к. в этом случае благодаря оптимальному выбору материала анода, характеру его поверхности, а также другим факторам, влияющим на анодные реакции, удастся в той или иной степени снизить перенапряжение на аноде.

Принимая во внимание вышеизложенное, для выявления оптимальных параметров электроэкстракции цинка были проведены потенциостатические исследования анодного поведения свинцовых электродов в сернокислых растворах, полученных выщелачиванием огарка Шаумяновского полиметаллического цинкового концентрата [6, 7].

Экспериментальная часть

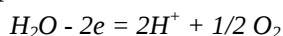
Опыты проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата “П-5827М”. Исследуемый раствор с $pH=4,5$ содержал 80 г/л Zn^{2+} и 135 г/л H_2SO_4 . Для предотвращения отрицательного воздействия ионов Cu и Cd на состав и выход по току катодного цинка раствор подвергали очистке цинковой пылью и фильтрации двойным слоем фильтровальной бумаги. Температуру электролита автоматически регулировали термостатом “U10” посредством постоянной циркуляции воды по наружной рубашке электрохимической ячейки.

В качестве электродов использовались призматические аноды из сплавов $Pb-0,8\%Ag$, $Pb-6\%Sb$ и чистого Pb с рабочей поверхностью 0,13 cm^2 и цинковые катоды с рабочей поверхностью 1,3 cm^2 . Перед каждым опытом электроды обрабатывались переменным током, их поверхности очищались шлифовальной бумагой с последующей промывкой в дистиллированной воде. Для измерения анодного потенциала применяли насыщенный хлористым калием электрод $Ag/AgCl$.

Исследовали влияние температуры ($t=19, 28, 38^\circ C$), плотности тока, материала анода на величину анодной поляризации и напряжения на ванне. Для пересчета величины анодного потенциала по отношению к стандартному водородному электроду (СВЭ) к полученному значению прибавляли 0,201 В (стандартный электродный потенциал насыщенного электрода $Ag/AgCl$ при $25^\circ C$).

Полученные результаты и их обсуждение

По результатам проведенных измерений получены анодные поляризационные кривые (рис.1, а,б,в) в зависимости от плотности тока. Для всех трех анодов они проявляют достаточно закономерный характер. При низких плотностях тока вплоть до $17-18 \text{ A/m}^2$ анодные потенциалы быстро возрастают, достигая потенциала образования $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ (1,604 В) [8]. После этого поляризуемость ($\partial\phi/\partial i$) анодов падает и наблюдается тафелевская зависимость. Очевидно, что подобное поведение анодов является следствием стабилизации поверхностной электропроводной пленки PbO_2 . При плотностях тока выше 400 A/m^2 на поверхности анода интенсивно выделяется кислород:



Выделение водорода на катоде наблюдается при потенциале -0,82 В, что с большой точностью совпадает с теоретическими данными [1].

При одинаковых температурах перенапряжение кислорода на аноде наименьшее для сплава $\text{Pb}-0,8\%\text{Ag}$ (рис.1). Соответственно напряжение на ванне тоже при использовании анода $\text{Pb}-0,8\%\text{Ag}$ будет наименьшим, что подтверждается данными рис.2. Независимо от анодного материала при одних и тех же плотностях тока повышение температуры способствует смещению анодного потенциала в электроотрицательную сторону. При температуре 19°C и плотности тока 670 A/m^2 потенциал выделения кислорода на аноде $\text{Pb}-0,8\%\text{Ag}$ на 65 мВ меньше, а на аноде $\text{Pb}-6\%\text{Sb}$ на 30 мВ больше, чем на аноде из чистого Pb . Повышение температуры электролита до 38°C еще на $60-65 \text{ мВ}$ смещает потенциал выделения кислорода на всех трех анодах (при $i=670 \text{ A/m}^2$). Однако, принимая во внимание то, что при температурах выше 45°C электролиз цинка становится неэффективным (понижается выход по току, возрастает скорость коррозии катодов и свинецсодержащих анодов), следует ограничить температуру раствора до $40-42^\circ\text{C}$.

Из сравнения анодных поляризационных кривых видно, что в исследуемом растворе при одинаковых температурах и плотностях тока (670 A/m^2) потенциал выделения кислорода на аноде $\text{Pb}-6\%\text{Sb}$ на $90-100 \text{ мВ}$ выше, чем на аноде $\text{Pb}-0,8\%\text{Ag}$. Анод из чистого Pb принимает промежуточное значение.

Полученные результаты как количественными, так и качественными показателями совпадают с опытными данными, полученными при исследовании рассмотренных анодов в стандартном цинковом сернокислом электролите (55 г/л Zn^{2+} и $180 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$) [9]. Незначительное отклонение потенциалов, по-видимому, связано с разными концентрациями ионов цинка и серной кислоты.

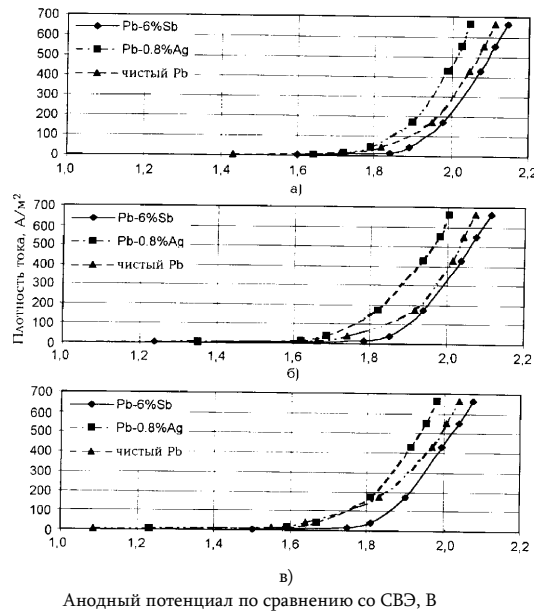


Рис. 1. Анодная поляризация сплавов Pb-6% Sb, Pb-0,8% Ag, и чистого Pb в растворе перманганата калия при температурах 19, 28, 38°C.

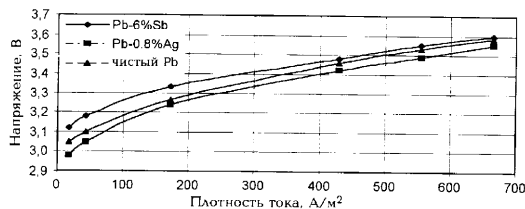


Рис. 2. Зависимость напряжения от плотности тока для сплавов Pb-6% Sb, Pb-0,8% Ag, и чистого Pb в растворе перманганата калия при температуре 38°C.

Напряжение на ванне, которое определяет удельный расход электроэнергии, последовательно снижается с повышением температуры, и в одних и тех же условиях, при использовании электродной пары цинковый катод – свинцовосеребряный анод, наименьшее.

Таким образом, в производственных условиях для обеспечения эффективного технологического режима электроэкстракции цинка из сернокислого раствора, полученного выщелачиванием огарка цинкового концентрата, в качестве анода рекомендуется сплав Pb-0,8%Ag и температура электролита 40-42°C.

ՑԻՆԿԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ ԲՈՎՎԱԾՔԻ ՏԱՐԱԼՈՒԾՄԱՆ ՍՈՒԼՏԱՏ-ԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ ՑԻՆԿԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿՈՐՉՄԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԵՐԸ

Լ.Է. ՄԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Ա. ՏԵՐ-ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտված են բազմամետաղային ցինկային խտանյութի բովվածքի տարալուծման սուլֆատ-թթվային լուծույթից (80 գ/լ Zn^{2+} և 135 գ/լ H_2SO_4) ցինկի էլեկտրակորզման պարամետրները՝ մաքուր Pb, Pb-0,8%Ag և Pb-6% Sb անոդներով: Ցույց է տրված, որ գործընթացի արդյունավետությունն

ապահովվում է Pb-0,8%Ag անոդ - Zn-ի կաթոդ էլեկտրոդային զույգով 38-40°C ջերմաստիճանում:

INVESTIGATIONS OF THE PARAMETERS OF ZINC ELECTROWINNING FROM ZINC CONCENTRATE LEACHING ACID-SULPHATE SOLUTION

L. Ye. SARGSYAN, A.A. TER-TOROSYAN and M. V. MARTIROSYAN

The parameters of zinc electrowinning from polymetallic zinc concentrate leaching acid-sulphate solution (80 g/l Zn^{2+} and 135 g/l H_2SO_4) were investigated using potentiometric polarization method. The polarization behavior of pure Pb, Pb-0,8%Ag and Pb-6%Sb anodes was studied. Laboratory scale experiments have been performed to determine influence of current density and temperature on cell voltage. It is indicated, that the increase of temperature shift anodic polarization curves towards electronegative sides. On the other hand, the electrolyte temperature above 40°C leads to electrodes corrosion. In the same other conditions the process effectiveness are reached by the Pb-0,8%Ag anode - Zn cathode electrode pair at 38-40°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М., Metallurgia, 1977, 335 с.
- [2] Bestetti M., Ducati U., Kelsall G.H., Li G., Guerra E. // Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, v.40, №4, p. 451.
- [3] Лоскутов Ф.М. Metallurgia цинка. М., Metallurgizdat, 1945, 355 с.
- [4] Электрометаллургия водных растворов // Под ред. Г. Егера. Пер. с немецкого. М., Metallurgia, 1966, 550 с.
- [5] Григорьев В.Д. // Цветные металлы, 1986, №12, с. 30.
- [6] Մարգարյան Լ., Մարտիրոսյան Մ., Տեր-Թորոսյան Ա. // Կապանի լեռնահարստացման կոմբինատի ցինկային խտանյութի բովվածքի տարալվացումից ստացված լուծույթի պոտենցիոստատիկ հետազոտությունները // ՀՊՃՀ-ի տարեկան գիտաժողովի նյութեր, 2001թ., հատոր 2, էջ 494-495:
- [7] Մարգարյան Լ., Տեր-Թորոսյան Ա., Ջուրնայան Մ. // Կապանի լեռնահարստացման կոմբինատի ցինկային խտանյութի թրծման օպտիմալ պարամետրերի ընտրությունը // ՀՊՃՀ-ի տարեկան գիտաժողովի նյութեր, 2001թ., հատոր 2, էջ 495-496:
- [8] Beruble L.Ph., Piron D.L. // J. Electrochemistry Soc., 1987, №134, p. 562.
- [9] Sargsyan L. Ye., Martirosyan M. V., Safaryan H. B., Hovhannisyan A. M. Development of an Improved Anode for Zinc and Copper Electrowinning, Issue report, SEUA, Yerevan, 1998, 83 p.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №4, 2003** Химический журнал Армении

УДК 620.93:54-138:621.311.25

**ПОВЫШЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНОГО
КВАРЦИТА МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

**А. А. ХАНАМИРОВА, П. Л. ОГАНЕСЯН, Л. П. АПРЕСЯН,
А. Р. АДМОСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН**

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

АОЗТ «Армянская атомная электростанция», Республика Армения, Мецамор

Поступило 25 VI 2002

Исследован процесс механической активации природного кварцита Армении и определены оптимальные условия, способствующие значительному повышению его химической активности и сорбционной способности. На Армянской АЭС проведены стендовые испытания механоактивированного кварцита в насыпных зернистых фильтрах, показавшие высокую эффективность улавливания ими радиоактивных высокодисперсных аэрозолей.

Табл. 1, библиограф. ссылок 16.

Кварциты – метаморфическая горная порода, богатые месторождения которой имеются во многих регионах [1], в том числе и в Армении [2]. Природные кварциты сложены в основном зернами α -кварца. Большинство направлений технологического использования кварцита и кварца ориентировано на применение тонкодисперсных порошков, что обусловило появление многочисленных исследований влияния механической активации измельчением в энергонапряженных мельницах на получение и свойства тонкодисперсного кварца [3-6]. В отличие от этих исследований данная работа посвящена изучению влияния условий механической активации, не сопровождающейся диспергированием, на адсорбционные свойства природного кварцита по отношению к радиоактивным аэрозолям. В доступной нам литературе по механической активации минеральных веществ аналогичные работы не встречались.

В настоящее время на атомных электростанциях всех стран постсоветского пространства тонкая очистка вентиляционного воздуха от взвешенных в нем частиц радиоактивных аэрозолей осуществляется фильтрами Петрянова,

состоящими из ультрадисперсных волокон полимерных смол, нанесенных на тканевую подложку [7,8]. В нормальных условиях работы АЭС, когда выбросы радиоактивных аэрозолей представлены в основном частицами размером 0,001-1,0 *мкм*, фильтры Петрянова функционируют долго. Однако на практике при пусковых режимах АЭС (первом и послеремонтном) аэрозольные выбросы содержат и более крупные частицы (до 10 *мкм*), что вызывает забивку волокнистых фильтров и их преждевременную вынужденную замену. Смена дефицитных импортируемых фильтров Петрянова – сложная и дорогостоящая операция. Для продления срока службы волокнистых фильтров целесообразно устанавливать перед ними насыпные зернистые фильтры из доступного местного природного материала – дробленых горных пород – для предварительной очистки вентиляционного воздуха от радиоактивных аэрозолей. Однако расчеты показали, что при прямом применении дробленых горных пород (в частности, природного кварцита) в насыпных фильтрах эффективная очистка ими вентиляционного воздуха АЭС от радиоактивных аэрозолей возможна лишь при технологически недопустимо большой толщине слоя материала, т.е. при большом его сопротивлении потоку воздуха. Существенно снизить начальное аэродинамическое сопротивление зерен природного кварцита в насыпных фильтрах и увеличить их пылеемкость можно, повышая поверхностную активность сравнительно крупных зерен кварцита наиболее простым в исполнении методом механической активации.

Цель данной работы – исследование процесса механической активации природного кварцита и определение оптимальных условий, способствующих значительному повышению его адсорбционной способности, что обеспечит высокую степень улавливания радиоактивных аэрозолей.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья был использован природный кварцит Амагунгшского месторождения Армении, содержащий 96-97% SiO_2 . Под микроскопом он представлен мелкими угловато-округлыми, плотно примыкающими друг к другу зернами кварца.

Механическую обработку природного кварцита осуществляли последовательно – сначала дроблением в щековой дробилке с отбором фракций + 2,0 и +1,0 *мм*, а затем в планетарной мельнице дискретного действия, снабженной халцедоновыми барабанами и измельчающими шариками. Обработку кварцита фракции + 2,0 *мм* в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) проводили в присутствии шариков, а кварцита фракции +1,0 *мм* – без шариков.

Исходя из того, что процесс механической активации имеет кинетическую природу, локализован в пространстве и протекает не в течение всего времени механической обработки, а только в короткий момент импульса механического воздействия [9], можно предположить, что число таких

импульсов пропорционально времени активации и скорости вращения барабанов мельницы. Мы исследовали зависимость химических и адсорбционных свойств кварцита от интенсивности механического воздействия на него, изменяя следующие технологические параметры ПЦМ: продолжительность обработки ($\tau = 2-30$ мин), скорость вращения барабанов вокруг главной оси ($W = 140-350$ об/мин¹), ускорение центробежных сил (6-12 g), соотношение масс загружаемого кварцита и измельчающих шариков (0,2-1,0).

Основными параметрами, определяющими эффективность механической активации и полезность практического применения механоактивированного кварцита, являются разупорядочение его поверхности и приобретенная им химическая активность, для определения которых применяли кристаллооптический (поляризационный микроскоп «ПОЛАМ Р-112») и химический [10] методы. Химический метод заключался в определении растворимости активированного кварцита в 0,1 н растворе NaOH фотокolorиметрическим способом по кремнемолибденовой сини. Этот метод, по данным многих исследователей [6, 10, 11], дает не менее точную информацию об изменениях в структуре кварца, чем определение его удельной поверхности и другие традиционные методы, и потому он является основным тестом на реакционную и сорбционную активность кварцита.

Выяснилось, что растворимость кварцита увеличивается от исходного к дробленому в щековой дробилке и к активированному в планетарной центробежной мельнице. Увеличение растворимости кварцита, обработанного в щековой дробилке и в ПЦМ при малых скоростях вращения барабанов ($W=140-190$ об/мин¹), было незначительным, однако при $W=220$ об/мин¹ растворимость резко начинала расти, достигая максимального значения при $W=290$ об/мин¹.

По результатам кристаллооптического и химического исследований были определены оптимальные условия механической активации, при которых получают наиболее химически активные пробы кварцита.

На основании лабораторных данных на испытательном стенде Армянской АЭС проводилось определение адсорбционной способности механоактивированного кварцита в насыпных фильтрах, состоящих из фиксированного на сетке слоя частиц кварцита фракции + 1 мм. Через насыпные фильтры пропускался вентиляционный воздух со скоростью 1,0-1,2 м³·ч⁻¹, содержащий радиоактивные аэрозоли с размерами частиц 0,01-1,0 мкм (при нормальном режиме работы АЭС) и 0,05-10,0 мкм (при ремонтных работах). Начальное аэродинамическое сопротивление механоактивированного кварцита в насыпных фильтрах выбиралось, исходя из технологической целесообразности, значительно меньшим, чем напор воздуха, создаваемый вентилятором. Эффективность улавливания аэрозолей зернистым фильтром определялась сравнением активности аэрозолей на контрольном

филт্রে Петрянова и на филт্রে Петрянова, установленном после насыпного зернистого филтра.

Испытания на Армянской АЭС, показали, что степень улавливания радиоактивных аэрозолей активированным кварцитом повышается в том же направлении, что и его растворимость, достигая значения 97% (табл.). Механоактивированный кварцит в насыпных зернистых филтрах в течение четырех месяцев сохранял практически неизменными механическую прочность, химическую стойкость в радиоактивной среде, химическую активность и адсорбционную способность по отношению к радиоактивным аэрозолям. Однако есть все основания полагать [4, 6], что адсорбционная способность механоактивированного кварцита в насыпных зернистых филтрах будет сохраняться во времени значительно дольше.

Обсуждение результатов

Высокая химическая и сорбционная активность механоактивированного кварцита может быть объяснена физическими, физико-химическими и химическими процессами, происходящими в нем в результате механической обработки и являющимися следствием релаксации поля напряжений в материале после механического воздействия на него [3-6, 12, 13].

Таблица

Улавливание радиоактивных аэрозолей механоактивированным кварцитом

№№ проб	Условия механической обработки кварцита	Улавливание аэрозолей, %
1	Однократное измельчение в щековой дробилке с получением фракции + 2,0 мм , $\tau=1$ мин	51,9
2	Трехкратное последовательное измельчение в щековой дробилке с получением фракции +1,0 мм, $\tau=7$ мин	58,7
3	Обработка кварцита (проба 1) в ПЦМ с шариками, $\tau=5$ мин, $W=220$ об·мин ⁻¹ , 9 г	85,0
4	Обработка кварцита (проба 1) в ПЦМ с шариками, $\tau=5$ мин, $W=260$ об·мин ⁻¹ , 10 г	92,2
5	Обработка кварцита (проба 2) в ПЦМ без шариков, $\tau=5$ мин, $W=260$ об·мин ⁻¹ , 10 г	87,0
6	Обработка кварцита (проба 2) в ПЦМ без шариков, $\tau=7$ мин, $W=290$ об·мин ⁻¹ , 11 г	97,0

Известно, что природный кварцит, как и все горные породы, в естественных условиях испытывает постоянное влияние внешних сил тектонического характера, вызывающих возникновение в нем напряженного (механоактивированного) состояния [6, 14, 15] и образование на его поверхности аморфного или, по крайней мере, ослабленного дефектного слоя. Механическая обработка кварцита в щековой дробилке и планетарной центробежной мельнице приводит к увеличению его природной разупорядоченности. Проводя механическую обработку кварцита в двух

основных режимах, ответственных за физико-химические изменения в твердом теле, – в режиме преимущественного раскалывания (при обработке с измельчающими шариками) или в режиме преимущественного трения (при обработке без шариков) [9, 16] – можно осуществить как его измельчение, сопровождающееся механической активацией, так и механическую активацию без измельчения [15], которые сопровождаются разупорядочением и аморфизацией поверхности частиц кварцита и повышением его реакционной и сорбционной способности.

Наблюдаемое пороговое значение числа оборотов барабанов мельницы, с которого начинается переход кварцита из исходного в механоактивированное состояние, объясняется тем, что при малых интенсивностях воздействия подведенной механической энергии ($W=140-190 \text{ об/мин}^1$) механический импульс невелик и только при достижении некоторого критического значения скорости вращения барабанов ($W=220 \text{ об/мин}^1$) происходит собственно механическая активация [9].

Геометрические неоднородности на поверхности кварцита и его электризация, появляющиеся в результате механической активации, ответственны за механически наведенные химическую и сорбционную активности кварцита [13].

Таким образом, в результате исследования процесса механической активации природного кварцита были разработаны оптимальные условия, способствующие значительному повышению его химической и сорбционной активности и обеспечивающие улавливание до 97% радиоактивных аэрозолей насыпными зернистыми фильтрами из механоактивированного кварцита.

ԲՆԱԿԱՆ ԿՎԱՐՑԻՏԻ ՄԱԿԱԿԼԱՆՄԱՆ ԸՆԴՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՁՐԱՑՈՒՄԸ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

**Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Պ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ,
Հ. Ռ. ՀԱՂԻՄՈՍՅԱՆ և Լ. Ա. ԶԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ**

Հետազոտված է Հայաստանի կվարցիտի մեխանիկական ակտիվացման պրոցեսը և որոշված են լավագույն պայմանները, որոնք նպաստում են նրա քիմիական ակտիվության և մակակլանման ընդունակության զգալի բարձրացմանը: Հայաստանի ատոմային էլեկտրակայանում հատիկավոր գոիչներով անցկացված են մեխանաակտիվացված կվարցիտի ստենդային փարձարկումները, որոնք ցույց տվեցին գերդիսպերս ճառագայթաակտիվ աերոզոլների կլանման բարձր (մինչև 97%) արդյունավետություն:

INCREASE OF ADSORPTION ABILITY OF NATURAL QUARTZITE BY MECHANICAL ACTIVATION

A. A. KHANAMIROVA, P. L. HOVHANNISYAN, L. P. APRESYAN,
H. R. ADIMOSYAN and L. A. CHILINGARYAN

The process of mechanical activation of the Armenian natural quartzites has been investigated and the optimal conditions for increase of their chemical activity and adsorption ability were determined. The test bench experiments of mechanical-activated quartzite in bulk granular filters have been carried out at Armenian Nuclear Power Plant, that had shown high (up to 97%) catching ability to the ultra-disperse radioactive aerosols of ventilation system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Цехомский А.М., Карстенес Д.И.* Кварцевые пески, песчаники и кварциты СССР. Л., Недра, 1982, с. 158.
- [2] *Аракелян Р.А., Арапов О.А., Казарян А.Г.* В кн.: Геология Армянской ССР. т.7. Неметаллические полезные ископаемые. Ереван, Изд. АН Арм.ССР. 1966, с.329.
- [3] *Бутягин П.Ю.*//Успехи химии, 1971, т.40, № 11, с. 1935.
- [4] *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М., Наука, 1972, с. 307.
- [5] *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, 1986, с. 305.
- [6] *Хайнике Г.* Трибохимия. М., Мир, 1987, с. 582.
- [7] *Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И.* Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М., Знание, 1968, с. 78.
- [8] *Ровный С.И., Пятин Н.П., Проничев М.В.* // Атомная энергия, 1999, т.87, №4, с.261.
- [9] *Болдырев В.В.* В сб. тр.: Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск, Наука, 1991, с. 5.
- [10] *Ходаков Г.С., Плущис Э.Р.* //ДАН СССР, 1958, т.123, № 4, с. 725.
- [11] *Бернхардт К., Готтшалк Ю.* // Тезисы докл. IV Всес. симп. По механоэмиссии и механохимии твердых тел, июнь 1973, Иркутск. М., Изд. АН СССР, 1973, с. 242.
- [12] *Бутягин П.Ю.* // Успехи химии, 1994, т. 63, №12, с. 1031.
- [13] *Ходаков Г.С.* // Российский хим. журн, 2000, т.44, №3, с. 93.
- [14] *Григорьев Д.П.* Онтогения минералов. Л., Наука, 1971, с. 284.
- [15] *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М., Недра, 1988, с. 208.
- [16] *Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю.*// Кинетика и катализ, 1980, т.21, №3, с. 770.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №4, 2003** Химический журнал Армении

УДК 553.637 : 666.01.113

СТЕКЛОСИЛИЦИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Г. А. КРАВЕЦКИЙ, А. Г. АМБАРЦУМЯН и В. В. РОДИОНОВА

Научно-производственное предприятие Материаловедения, Ереван

ФГУП НИИГрафит, Москва

Поступило 15 VI 2003

Для повышения надежности работы и жаростойкости углеродных силицированных материалов, образующих при их изготовлении неплотную и несплошную карбидную пленку, разработано шликерное покрытие, обеспечивающее своеобразное залечивание дискретных участков силицированной поверхности при температуре до 1500°C

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Уникальные свойства графитовых материалов (высокая стойкость к «тепловым» ударам, обусловленная низким коэффициентом термического расширения, химическая инертность в агрессивных средах, низкая плотность, рост прочности с ростом температуры) позволяют широко использовать изделия из графита в различных областях техники (черная и цветная металлургия, машиностроение, авиационная и космическая техника). Существенным недостатком углеродных материалов является их окисление при нагреве в кислородсодержащих газовых средах, начиная с 800°C. Для защиты от окисления используются методы объемной и поверхностной защиты.

Однако применяемые методы поверхностной защиты либо экологически опасны (шум, запыленность) и не обеспечивают газоплотности покрытия (плазменное напыление), либо требуют сложного оборудования с использованием токсичных хлорсодержащих веществ, а также тщательного соблюдения технологических параметров процесса (температуры и равномерности подвода газовых компонентов по всей площади покрываемой детали), что имеет место при газофазном осаждении покрытий (CVD-процесс). Новейшие методы нанесения покрытий (электронно-лучевое, ионно-плазменное) могут быть применены для деталей небольших размеров; толщина покрытия при этом не превышает 10-20 мкм. Объемная защита углеродных

материалов (силицирование, боросилицирование) при качественном ведении процесса с образованием поверхностной оксикарбидной пленки обеспечивает защиту деталей вплоть до температуры 1200°C. Однако из-за неравномерности пористой структуры углеродных материалов, особенно углерод-углеродных, оксикарбидная пленка образуется не на всей поверхности. В результате при нагреве силицированных деталей на воздухе образуются локальные незащищенные участки, через которые происходит разрушение деталей. Следует отметить, что в случае нагрева силицированных и боросилицированных деталей на воздухе скорость их окисления в 3-5 раз ниже, чем у несилицированных углеродных материалов.

В НИИГрафите совместно с Институтом химии силикатов РАН и Научно-производственным предприятием Материаловедения (НППМ) РА разработано стеклосилицидное покрытие, предназначенное для защиты как чисто углеродных, так и боросилицированных и силицированных материалов, в том числе и композиционных углерод-углеродных. Покрытие предназначено для защиты углеродных деталей при их нагреве до 1500-1600°C в воздушной атмосфере и при небольшом разрежении в струе диссоциированного воздуха.

Исходные материалы

Покрытие получают по порошково-обжиговой технологии в среде аргона или на воздухе. Толщина покрытия 0,2-0,3 мм. Исходные компоненты – тонкодисперсные порошки борокремнеземного стекла, легированного оксидом алюминия, и дисилицида молибдена (MoSi_2).

Дисилицид молибдена. Известно, что из всех бескислородных тугоплавких соединений дисилицид молибдена имеет самую высокую жаростойкость в воздушной атмосфере вплоть до 1700°C. Высокая жаростойкость обусловлена наличием газонепроницаемой, прочно удерживающейся на его поверхности, стекловидной пленки, которая образуется в воздушной атмосфере, начиная с 1100-1200°C и состоит, в основном, из кремнезема. Наиболее благоприятным диапазоном температуры для использования дисилицида молибдена в качестве жаростойкого соединения является интервал 1300-1700°C. Толщина пленки кремнезема после выдержки в течение 2000 ч при температуре 1300°C на воздухе 0,02-0,03 мм, а после 3000 ч при 1700°C – 0,05-0,1 мм [1,2]. Тонкие пленки на дисилициде молибдена, в отличие от пленок толщиной более 0,05 мм, устойчивы к кристаллизации.

В системе Mo-Si, кроме MoSi_2 , имеются соединения: Mo_3Si , Mo_3Si_2 , Mo_5Si_3 , $\text{MoSi}_{0,65}$ – по тугоплавкости близкие к MoSi_2 . Особенно это касается соединения Mo_5Si_3 [1]. Факт отличного сосуществования при высоких температурах дисилицида молибдена с кремнеземной пленкой подтверждает целесообразность выбора направления синтеза жаростойких покрытий на основе кремнезема (SiO_2) и дисилицида молибдена.

Выбор количественного соотношения $\text{MoSi}_2\text{:SiO}_2$ обусловлен следующими причинами. С увеличением содержания дисилицида молибдена в покрытии увеличивается его жаростойкость и тугоплавкость. Поэтому целесообразно введение максимально возможного количества дисилицида молибдена в покрытие. Однако при содержании его в покрытии более 50% существенно затрудняется остекловывание покрытия, что ухудшает его жаростойкость и снижает герметичность, т.к. образуется пористый «спек», а не тугоплавкое стекло. Уменьшение количества дисилицида молибдена улучшает формируемость покрытия, одновременно снижая его тугоплавкость. Содержание дисилицида молибдена в покрытии в пределах 50 масс. % обеспечивает возможность эксплуатации покрытия в пределах 1500-1600°C.

Кремнеземное стекло (некристаллический кремнезем) может быть получено в различных состояниях, резко отличающихся по плотности, что позволяет рассматривать их как своеобразные модификации. Модификационные превращения кремнезема, происходящие в процессе термообработки, как правило, неблагоприятно отражаются на структуре и свойствах (особенно на термическом расширении) материала покрытия. Для предотвращения превращений для синтеза покрытий необходимо применять легирование кремнеземных стекол.

Исследование большого количества стекол разных типов показало, что в качестве стекломатрицы наиболее эффективными являются бесщелочные борокремнеземные стекла, легированные небольшим количеством оксида алюминия. Содержание оксида бора в них не должно превышать 20 масс. %. Чем выше температура эксплуатации покрытия, тем меньшее количество оксида бора оно должно содержать. В воздушной атмосфере покрытие хорошо формируется при содержании оксида бора ≥ 5 масс.%. В среде аргона покрытие формируется при минимальном содержании $\text{B}_2\text{O}_3 \geq 10$ масс. %. Одним из путей уменьшения содержания оксида бора < 10 масс. % является повышение температуры термообработки покрытия при сужении интервала изменения температуры термообработки.

Присутствие в стекле элементов первой и второй групп, а также элементов группы железа из-за их интенсивного взаимодействия с дисилицидом молибдена резко снижает жаростойкость покрытия и нередко приводит к его разрушению.

Оксиды бора и алюминия в стекле уменьшают кристаллизационную способность диоксида кремния, уменьшают структурированность образуемого стекла, делают его более стабильным по свойствам и технологичным при изготовлении.

При взаимодействии дисилицида молибдена с оксидом бора образуются тугоплавкие бориды молибдена, повышающие тугоплавкость покрытия. Кроме того, легирование оксидами бора и алюминия способствует уменьшению термического расширения материала покрытия до значений, близких к силицированным углеродным материалам, что повышает стойкость покрытия к

«тепловым» ударам. Добавление оксида алюминия благоприятно сказывается на понижении вязкости покрытия при высоких ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$) температурах, а это замедляет эрозию материала покрытия в высокоскоростных и высокотемпературных воздушных потоках. Однако увеличение содержания оксида алюминия >3 масс. % приводит к образованию легкоплавкой $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ эвтектике, снижающей тугоплавкость образующегося покрытия.

Технологический процесс варки стекла разработан в Научно-производственном предприятии Материаловедения (НППМ) РА А.Г.Амбарцумяном. Технология модифицирована применительно к промышленному выпуску в электропечах («гарнисажная» плавка). В качестве исходных компонентов при приготовлении стекла используются недефицитные порошки, выпускаемые отечественной промышленностью: кварцевый песок, борная кислота, гидрат окиси алюминия, дисилицид молибдена; термообработку проводят в атмосфере аргона марки А.

Полученные результаты и их обсуждение

Процесс образования покрытия происходит следующим образом. В процессе остекловывания в инертной атмосфере при повышенных температурах окислительные процессы в покрытии осуществляются только за счет кислорода расплава. При нагреве до температуры $1300-1500^{\circ}\text{C}$ происходит частичное окисление дисилицида молибдена с образованием на поверхности зерен дисилицида молибдена пленок диоксида кремния. Стеклообразные составляющие, находясь при формировании покрытия на низком уровне вязкости, взаимно диффундируют и образуют жаростойкую стеклообразную матрицу с частичками дисилицида молибдена в кремнеземной или боридной оболочке, равномерно распределенными в стеклообразной массе. Кроме того, происходит легирование диоксида кремния за счет частичного растворения в нем дисилицида молибдена.

Образование переходного слоя на границе «покрытие-основа» с монотонно изменяющимся составом приводит к повышению прочности сцепления покрытия с углеродной основой. Для исследования свойств материала покрытия образцы изготавливались из смеси порошков боросиликатного стекла и дисилицида молибдена методом горячего прессования. Открытая пористость покрытия определялась методом гидростатического взвешивания. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определялся на кварцевом dilatометре Ульбреха, а вязкость – методом вдавливания. В таблице приведены свойства одного из покрытий – М-46, в котором содержание кремнеземного стекла – 46 масс.%. Термостойкость определялась методом сбрасывания в воду разогретого образца, до образования микротрещин.

Свойства стеклосилицидного покрытия М-46

Свойства	Единица измерения	Температура, °С	Значение
αПлотность	г/см ³	20°С	2,9
Открытая пористость	%	20°С	1,21
ТКЛР*	1/Кх10 ⁻⁶	50 – 650	4,03
		20 – 1000	3,75
		20 – 1200	4,05
		20 – 1300	4,00
Вязкость lg(	(Па сек)	1016	7,29
		1106	6,76
		1310	5,35
		1507	4,69
Термостойкость	°С		20 – 1500
Прочность на изгиб	МПа	20°С	9,33±0,25
Электросопротивление	Ом·м	20°С	10 ⁴
Теплопроводность	Вт/мК	20°С	1,72

При температуре 1370°С происходит размягчение покрытия.

Окислительная стойкость на спокойном воздухе графитовых силицированных образцов со стеклосилицидным покрытием. При температуре испытания 1500°С, числе теплосмен в интервале температур 20-1500°С в количестве 50 и суммарном времени испытания в течение 20 ч убыли массы образца не наблюдалось, а привес составил 0,14-0,6%. При температуре испытания 1500°С в непрерывном режиме не наблюдалось убыли массы образца в течение 1000 ч (данные ИХС). Максимальная температура эксплуатации силицированных образцов с покрытием М-46 на спокойном воздухе – 1600°С.

Исследованиями окислительной стойкости установлено, что лимитирующей стадией, определяющей ресурс работы покрытия до температуры 1500°С, является испарение оксидов бора. Применение малоборного стекла по сравнению с используемым в настоящее время боросиликатным стеклом с содержанием оксида бора до 18-20% существенно увеличивает ресурс работы деталей с покрытием и повышает максимальную температуру эксплуатации на 50-80°С.

Основным преимуществом такого стеклосилицидного покрытия является его высокая стойкость к тепловым ударам. Это объясняется тем, что, помимо хорошего совпадения ТКЛР покрытия и подложки, материал покрытия при температуре выше 1200°С находится в вязкопластичном состоянии, приводящем к релаксации возникающих термических напряжений. Кроме того, вязкопластичное состояние покрытия обеспечивает в некоторой степени самозалечивание мелких дефектов, возникающих в покрытии в условиях эксплуатации.

Образующееся покрытие обладает низкой теплопроводностью ($1,7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 20°C) и хорошими электроизоляционными свойствами ($\rho=10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Водопоглощение образцов с покрытием после 3 недель испытаний более чем в 10 раз ниже, чем у образцов без покрытия (0,043 и 0,33%, соответственно). Прочность образцов с покрытием практически не отличается от прочности таковых без покрытия.

Разработанное покрытие обладает достаточно высокой окислительной стойкостью как при статических испытаниях на воздухе (1000 ч на воздухе при 1500°C), так и в потоке диссоциированного воздуха при небольшом разрежении ($0,1 \text{ атм}$).

Таким образом, мы пришли к выводу, что на основе высококремнеземистых стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и дисилицида молибдена (MoSi_2) разработаны эрозионностойкие покрытия для графита и графитовых изделий. Свойства одного из них – М-46 приведены в таблице. Основными преимуществами стеклосилицидного покрытия являются: высокая температура эксплуатации (1500°C), высокая скорость релаксации напряжений при высоких температурах, близость ТКЛР покрытия и подложки, самозалечивание дефектов при эксплуатации, простота технологии (нанесение слоя шликерным способом), возможность нанесения на крупногабаритные детали и детали сложной конфигурации.

ԱՊԱՎԵՍԻԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐ

Գ. Ա. ԿՈՍՎԵՑԿԻ, Ա. Գ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ և Վ. Վ. ՌԱԴԻՈՆՈՎԱ

Միլիցիումացված ածխածնային նյութերի մինչև 1500°C ջերմաստիճանը աշխատանքային հոսալիությունը և ջերմակայունությունը բարձրացնելու համար մշակվել է շաղախային ծածկույթ, որը բաղկացած է բորասիլիկատային բարձր սիլիկահողային ապակուց և դիսիլիցիդ մոլիբդենից: Նրանց հակաօքսիդացման պաշտպանության համար հետազոտման արդյուքում առաջադրված է ծածկույթի բաղադրություն՝ բորասիլիկատային բարձր սիլիկահողային ապակու հիման վրա, դիսիլիցիդ մոլիբդենի ավելացմամբ:

GLASS-CILICIDE COATING

G. A. KRAWECKI, A. G. HAMBARDZUMYAN and V. V. RADIONOWA

For reliability growth of work and for rise of refractoriness of carbonic silicicated materials generating not compact and broken film the slip coating which assures singularity healing of silicicated surface discrete parts at the temperature 1500°C is developed. As a result of investigations the coating compositions on the base of borosilicate highsiliceous glasses with additions of molybdenum disilicide were proposed as the antioxygenic protection of silicicated carbonic materials at the temperature 1500°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Howard E. Goldstain, Laiser Db., Katvala V.* Borate Glasses, Structure, Proportions, Applications. Plenum Press NY and L., 1978, p. 623.
- [2] *Самсонов Г.В., Дворина Л.Д., Рудь Б.М.* Силициды. М., Металлургия, 1979, с. 177.
- [3] *Самсонов Г.В.* Силициды и их использование в технике. Киев, Изд АН УССР, 1989, с. 81, 182.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+535.2+546.94+547.97+547.86

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ (IV)
НИЛЬСКИМ СИНИМ Б**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 28 II 2003

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия (IV) с основным красителем оксазинового ряда – нильским синим Б. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется дихлорэтаном. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ассоциата гексахлоросмиата (IV) нильского синего Б: кислотность водной фазы, концентрация красителя, диапазон определяемых концентраций осмия (IV). Определен состав образующегося ионного ассоциата и избирательность экстракции. Разработана методика определения осмия (IV) в катализаторах органического синтеза.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Нильский синий Б – основной краситель оксазинового ряда. Ранее этот краситель был применен нами для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств золота (III) [1, 2] и платины [3].

Данное исследование посвящено изучению возможности применения нильского синего Б (НСБ) для экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств осмия (IV).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор осмия (IV) хлористоводородной кислоты $H_2[OsCl_6]$ готовили по описанию в [4], водный раствор красителя НСБ (0,05%) готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации “ч.д.а.” в дистиллированной воде.

Оптическую плотность (ОП) исследуемых экстрактов тройного комплексного соединения измеряли на спектрофотометре “СФ–16”, а равновесные значения рН – при помощи милливольтметра “рН–121”.

Установлено, что гексахлоросмиат (IV) образует с НСБ соединение, экстрагирующееся различными органическими растворителями и их бинарными смесями. Наиболее эффективным экстрагентом оказался дихлорэтан (ДХЭ).

Максимальное светопоглощение дихлорэтановых экстрактов гексахлоросмиата (IV) нильского синего Б и простой соли красителя наблюдается при длине волны 634 нм. Для установления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП дихлорэтановых экстрактов от кислотности водной фазы в широком интервале от рН 4,0–1,0 и 0,5–1,0 N по соляной кислоте. Область оптимальной кислотности находится в интервале рН 3,0–4,0. Далее опыты проводились при рН 3,0 по HCl, исходя из практических соображений. Была изучена также зависимость ОП экстрактов ионных ассоциатов (ИА) от концентрации красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ИА гексахлоросмиата (IV) НСБ обеспечиваются при добавлении (1,0–2,0) мл 0,05% раствора НСБ. Образующийся ИА переходит из водной фазы в органическую однократной экстракцией при одноминутном встряхивании. Степень извлечения составляет $R=92,86\%$; она была определена методом повторного экстрагирования. ОП органических экстрактов ИА неизменна в течение 5,0 ч. Соотношение объемов водной и органической фаз 2:1. Экспериментальным путем показано, что можно существенно повысить чувствительность определения при анализе разбавленных промышленных производственных растворов изменением соотношения объемов водной и органической фаз до 4:1.

Диапазон определяемых концентраций осмия составляет 2,57–30,84 мкг в 10 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным градуировочного графика, равно $\bar{\epsilon}_{634} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Молярное соотношение гексахлоросмиата (IV) к катиону НСБ в ИА было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:2. В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции трехкомпонентного соединения осмия (IV) с НСБ. Определению 22,88 мкг Os в 10 мл водной фазы не мешают: 10²-кратные количества алюминия, магния, кадмия, цинка, 10-кратные Co (II), Ni(II), Cu (II), свинца (II), из анионов 10-кратные количества SO₄²⁻, CO₃²⁻, B₄O₇²⁻. Определению мешают: золото (III), платина (IV), палладий (II) NO₃⁻ и SCN⁻ ионы.

Экстракционно-абсорбциометрическое определение осмия (IV) в катализаторах при помощи НСБ (оптимальные условия см. в тексте) $m=0,5$ г, $n=5$, $P=0,95$;

$$t_{\alpha} = 2,78 \quad b=0,5 \text{ см}, \quad \lambda = 634 \text{ нм}$$

Содержание осмия, мкг		$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$
введено	найдено			
A	$\bar{A}$			
0,78 0,78 0,79 0,788 0,800	0,788	$1,66 \cdot 10^{-2}$	2,1	$0,788 \cdot 0,0206$

На основании полученных экспериментальных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия (IV) в катализаторах органического синтеза (осмий наносится на поверхность носителя – оксида алюминия). Содержание осмия (IV) в исследуемом образце катализатора рассчитывают из данных градуировочного графика по методу добавок.

Ход определения образца катализатора. Навеску тонкоизмельченного образца катализатора носителя (Al_2O_3) (0,1-0,5) г переносят в ионическую колбу емкостью 100-200 мл, смачивают 5-8 мл дистиллированной воды, добавляют 10-15 мл концентрированной HCl, приливают 15-20 капель концентрированной HNO_3 , покрывают стеклянной воронкой. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. Эту операцию повторяют 2-3 раза и добавляют по 10 мл 0,1 N растворы HCl и 4-5 капель HNO_3 , время от времени добавляют 10-15 мл 0,1 N раствора HCl и нагревают до растворения осадка, затем полученный раствор выпаривают до минимального объема (~5-8 мл). Эту операцию повторяют 3-4 раза в течение полутора суток для денитрации. Денитрацию проводят только при помощи 0,1 N HCl, и упаривают до влажных солей, снова добавляют в колбу 10-15 мл 0,1 N HCl и нагревают до растворения осадка. Полученный раствор отфильтровывают в 100 мл мерную колбу и добавляют 0,1 N раствора HCl до метки.

Для определения микроколичеств осмия (IV) к аликвотной части катализатора, находящейся в делительной воронке, вводят определенное количество раствора осмия (IV), 2,0 мл 0,05% раствора НСБ и, создавая оптимальную кислотность (рН 3,0) по HCl, доводят до объема 10 мл раствора HCl и рН 3,0, добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают 1 мин. После разделения фаз измеряют ОП органического экстракта на "СФ-16" при длине волны $\lambda = 634$ нм, $b=0,5$ см. Содержание осмия (IV) в исследованном образце рассчитывают по калибровочному графику (табл.).

**ՕՍՄԻՈՒՄԻ (IV) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-
ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՕՔՍԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ
ՆԻԼՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏ Բ-ՈՎ**

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

Ուսումնասիրվել է օսմիումի (IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը օքսազինային շարքի ներկանյութ – նիլյան կապույտ Բ-ով: Առաջացած միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթանով: Հաստատվել են նիլյան կապույտ Բ-ի և հեքսաքլորօսմիումի (IV) գոյացման և լուծահանման օպտիմալ թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, օսմիումի (IV) որոշվող կոնցենտրացիաների տիրույթը, լուծահանման ընտրողականությունը: Հաստատվել է գոյացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մշակվել է օսմիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ, որը փորձարկվել է օսմիում պարունակող կատալիզատորների նմուշների վրա, ըստ ավելացման մեթոդի:

**EXTRACTION-ABSORBTOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM (IV)
MICROGRAM AMOUNTS USING BY BASIC DYE OF OXAZINE ROW NYLONE BLUE
B**

**N. O. GEOKCHYAN, A. A. EGHAZARYAN,
J. A. MICKAELIAN and H. G. KHACHATRYAN**

An interaction between Osmium (IV) chloride anionic complex and oxasine's row organic basic dye has been studied. The ionic associate forming as result of interaction could be extracted using dichloroetan. Maximal light absorbance for extracts of forming compound as well as for "blind" extracts observed at 634nm wavelenght. At the optimal acidity conditions (pH 3,0 by sulfuric acid) Os (IV) is extracted almost quantitatively ($R=92,86\%$) to the organic solvent phase by means of single extraction during 1 minute shaking. Ionic associate forming is stable during 5,0 hours period. The optimal quantity of nylon blue B secured by the addition of (1,0–2,0)ml of 0,05% solution of the dye. Dichloroetane extracts of colored compound submitted to the photometry main law (Beer's law) in the range of Osmium (IV) content in aqueous phase 2,57-30,84 mkg/10 ml. The molar coefficient of extinction $\bar{\epsilon}_{634} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between nylon blue B cation and hexachloroosmate (IV) in forming ionic associate is 2:1. An influence of series if interfering and accompanying ionic on the extraction of Osmium (IV) by nylon blue B has been studied. The sensitive and reliable extraction-absorbtometric technique for osmium determination has been worked out and tested during the analysis of catalysts of organic synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 4, с. 308.
- [2] Малыгина С.В., Багдасаров К.М., Шемелева Г.Г. // Сб. Физ.-хим. методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1973, с. 135.
- [3] Геокчян Н.О., Овсебян Е.Н., Хачатрян А.Г. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, № 5, с. 289.
- [4] Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.Е., Феодоренко В.И., Шленская Н.К., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М., Наука, 1972, с.32.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.787

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ЙОДМЕТИЛАТА
2-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
N-БЕНЗОИЛ- α,β -ДЕГИДРОФЕНИЛАЛАНИНА

В. О. ТОПУЗЯН и Н. С. НЕСУНЦ

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

Поступило 11 I 2001

Изучена реакция щелочного и нейтрального гидролиза 2-(диметиламино)-этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина и его йодметилата. Установлено, что гидролиз йодметилата 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина при сравнительно низких концентрациях щелочи приводит к смеси продуктов, состоящей из соответствующей кислоты и 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон, тогда как последний продукт является единственным при кипячении того же эфира в течение 5 ч в нейтральной водной среде. Показано, что гидролиз йодметилата 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина, приводящий к соответствующей N-замещенной α,β -дегидроаминокислоте, протекает через образование 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон. Обсуждается механизм образования оксазолон из йодметилата 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Различные соли 2-(диметиламино)этиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот были синтезированы и исследованы как физиологически активные вещества [1,2]. В литературе отсутствуют данные по исследованию химических свойств этих соединений. Между тем, с точки зрения стабильности интересно поведение этих эфиров в водной среде.

Целью настоящей работы является изучение реакции гидролиза 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (Ia) и его йодметилата (Iб) как в щелочной, так и в нейтральной водных средах. Щелочной гидролиз соединений I осуществлен едким натром или бикарбонатом натрия при комнатной температуре в соотношении реагентов 10:1; 1:1 и 1:2. Водный раствор эфира Iб при комнатной температуре в течение 24 ч не подвергается заметным изменениям. В связи с этим нейтральный гидролиз соединения Iб исследовали в условиях кипячения водного раствора. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице.

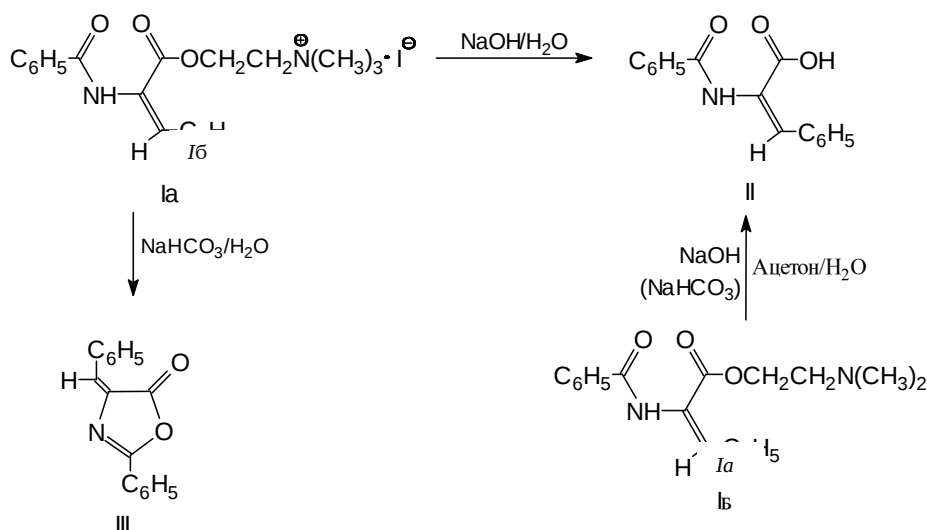
Таблица

Зависимость выходов N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (II) и 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолона (III) (Iб, опыты 1-9) и 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (Ia, опыты 10-11) от условий реакции

N опыта	Щелочь, X	Концентрация [X]	Растворитель	Соотношение 1:X	Время, ч	Выход продукта, %	
						кислота II	азлактон III
1	–	–	H ₂ O	–	5*	–	21,2
2	NaHCO ₃	0,4 н	H ₂ O	1:2	72	0	14,3
3	NaHCO ₃	0,4 н	H ₂ O	1:2	96	27,9	17,8
4	NaHCO ₃	0,4 н	H ₂ O	1:2	240	68,4	25,1
5	NaOH	0,04 н	H ₂ O	10:1	12	13,0	**
6	NaOH	0,4 н	H ₂ O	1:1	12	89,2	**
7	NaOH	0,4 н	H ₂ O	1:2	0,5	63,4	0
8	NaOH	0,4 н	H ₂ O	1:2	1	75,9	0
9	NaOH	0,4 н	H ₂ O	1:2	1,5	89,3	0
10	NaHCO ₃	0,4 н	H ₂ O / Ацетон 3:7	1:2	72	59,3	0
11	NaOH	0,4 н	H ₂ O / Ацетон 3:7	1:2	1,5	79,9	0

* – Нейтральный гидролиз проведен при 96°C, щелочной гидролиз – при комнатной температуре. ** – Методом ТСХ зафиксированы следы азлактона III.

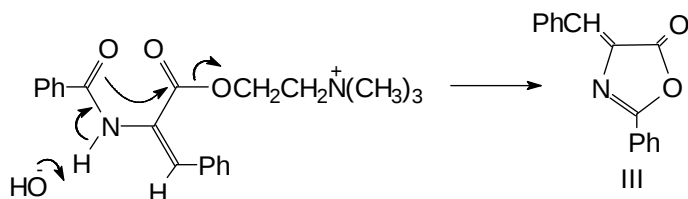
Из таблицы видно, что гидролиз эфира Iб в присутствии едкого натра приводит к ожидаемому N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланину (II) с высоким выходом в течение 1,5 ч (опыт 9). С уменьшением времени проведения реакции (опыты 7 и 8), а также концентрации едкого натра (опыты 5 и 6) выход кислоты II уменьшается. В случае же проведения гидролиза эфира Iб в присутствии бикарбоната натрия процесс протекает значительно медленнее, в течение 96 ч выход кислоты II составляет 27% (опыт 3), в то время как в течение 72 ч она не обнаруживается (опыт 2). В последнем случае из реакционной смеси в качестве конечного продукта был выделен 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон (III).



Отметим, что азлактон III выделен также в условиях опыта 3. По данным опыта 1, азлактон III является единственным продуктом гидролиза эфира Ib в нейтральной среде.

При исследовании гидролиза 2-(диметиламино)этилового эфира Ia установлено, что как в случае едкого натра (опыт 11), так и в случае бикарбоната натрия (опыт 10) продуктом реакции является кислота II. Сравнение данных опытов 9 и 11 указывает, что кватернизация атома азота в аминокислотной части соединения I способствует расщеплению сложноэфирной связи. Однако данные опытов 2 и 10 свидетельствуют, что гидролиз 2-(диметиламино)этилового эфира Ia и его йодметилата протекает по разным путям. Если в первом случае гидролиз приводит к соответствующей кислоте II, то во втором образуется азлактон III.

Анализируя данные таблицы, легко убедиться, что увеличение pH среды способствует образованию кислоты II, тогда как в отсутствие щелочи или в присутствии сравнительно слабой щелочи продуктом реакции является азлактон III. Такое положение дает основание предполагать, что гидролиз эфира Ib в кислоту II протекает через образование азлактона III. Образование последнего из йодметилата Ib можно объяснить атакой гидроксильного аниона на водородный атом амидной группы эфира согласно схеме:



Это предположение подтверждается литературными данными [3], где циклизация активированных эфиров N-ациламинокислот в азлактоны объясняется аналогично. Очевидно, кватернизация атома азота в аминоспиртовой части соединения повышает электрофильность атома углерода сложноэфирной группы, способствуя внутримолекулярной атаке кислородного атома N-ацильной части молекулы. В пользу такого предположения говорят данные работы [4].

Отсутствие азлактона III в продуктах реакции при проведении гидролиза в присутствии едкого натра (опыты 7-9) можно объяснить сравнительно высокой концентрацией OH^- аниона в реакционной среде, что приводит к быстрому превращению соединения III в кислоту II. Отметим, что при проведении гидролиза эфира Ia,б в присутствии как едкого натра, так и бикарбоната натрия образующаяся кислота имеет т.пл. 233°C и является Z-изомером [5]. Выделенный в опытах 1-4 азлактон III также имеет Z-конфигурацию (т.пл. 166°C [6], о чем говорит наличие синглетного сигнала $4\text{-C}=\text{CH}$ при 7,25 м.д. [7]). Ранее на основании рентгеноструктурных исследований нами установлено, что аминокэфир Ia имеет Z-конфигурацию [8]. В ПМР спектре соединения Ia синглетный сигнал винильного $4\text{-C}=\text{CH}$ протона проявляется при 7,36 м.д. Аналогичный протон четвертичного аммониевого соединения Ib проявляется при 7,46 м.д., что может свидетельствовать о стабильном Z-изомере этого соединения. Учитывая вышесказанное, можно заключить, что наблюдаемый нами гидролиз эфиров Ia,б является стереоселективным.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрофотометре "Specord IR-75", УФ спектры – на "Specord UV-VIS". ЯМР ^1H спектры получены на спектрометре "Mercury 300", предоставленном фондом CRDF в рамках программы RESC 17-5. ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254" в системе бензол – эфир, 1:1, обнаружение проводили при УФ облучении и парами йода.

Синтез соединений Ia,б осуществлен согласно работе [1].

Ia. ЯМР ^1H спектр (DMCO-d_6) δ , м.д.: 2,23с (6H, NMe_2); 2,60т (2H, CH_2N); 4,25 т (2H, OCH_2); 7,36с (1H, $4\text{-C}=\text{CH}$); 7,25-8,05м (10H, ароматические протоны); 9,80 с (1H, NH).

Iб. ЯМР ^1H спектр (DMCO-d_6) (δ , м.д.: 3,25с (9H, NMe_3); 3,90т (2H, CH_2N); 4,70 т (2H, OCH_2); 7,46с (1H, $4\text{-C}=\text{CH}$); 7,30-8,06м (10H, ароматические протоны); 10,10 с (1H, NH).

Полученный в опытах 1-4 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон плавится при 166°C . R_f 0.80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1790, 1770, 1650. УФ спектр (в этаноле), λ , нм ($\lg \epsilon$): 262 (6,12); 366 (6,52). ЯМР ^1H спектр (ацетон- d_6) δ , м.д.: 7,25с (1H, $4\text{-C}=\text{CH}$); 7,40-8,10м (10H, ароматические протоны);

N-Бензоил-(-дегидрофенилаланин, полученный в условиях опытов 3-11, плавится при 233°C. ЯМР ^1H спектр (DMSO-d_6) (δ , м.д.: 7,39с (1H, 4-C=CH); 7,20-8,00м (10H, ароматические протоны); 9,65 с (1H, NH).

Гидролиз йодметилата 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил-(-дегидрофенилаланина. а) Раствор 1,0 г (0,00208 моля) йодметилата Ib в 10 мл воды кипятят с обратным холодильником 5 ч. Реакционную смесь экстрагируют этилацетатом (3x20 мл). Объединенный органический слой промывают водой, сушат сульфатом магния и растворитель удаляют под пониженным давлением, остаток – желтое кристаллическое вещество. Выход соединения III 0,11 г (21,2%).

б) К раствору 1,0 г (0,00208 моля) йодметилата Ib в 6 мл воды добавляют 4 мл 1 н раствора едкого натра. Смесь оставляют при комнатной температуре 0,5 ч, разбавляют 20 мл воды и подкисляют раствором HCl до pH 1. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход соединения II 0,35 г (63,42%).

Аналогично были проведены опыты 5,6,8,9 при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре 1; 1,5 и 12 ч. В последнем случае гидролиз осуществлен 2 или 0,2 мл 1 н раствора едкого натра на раствор Ib в 8 или 9,8 мл воды, соответственно.

в) К раствору 1,0 г (0,00208 моля) йодметилата Ib в 10 мл воды добавляют 0,34 г (0,00416 моля) бикарбоната натрия. Смесь оставляют при комнатной температуре 24 ч, разбавляют 40 мл воды и экстрагируют этилацетатом (3x20 мл). Объединенный этилацетатный слой промывают водой, сушат сульфатом магния. Растворитель удаляют под пониженным давлением. Получают 0,13 г (25,07%) соединения III в виде желтых кристаллов, которые плавятся при 166°C и не дают депрессии температуры плавления с кристаллами, полученными из предыдущего опыта. Водный слой подкисляют раствором HCl до pH 1. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход соединения II 0,38 г (68,35%).

Аналогично были проведены опыты 2 и 3 с выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре 72 и 96 ч.

Гидролиз 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β - дегидрофенилаланина. К раствору 1,0 г (0,00295 моля) 2-(диметиламино)этилового эфира Ia в 7 мл ацетона добавляют 3 мл 1 н раствора едкого натра. Смесь оставляют при комнатной температуре 72 ч, разбавляют 20 мл воды, подкисляют разбавленным раствором HCl до pH 1, выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход кислоты II составляет 0,63 г (79,94%).

**N-ԲԵՆԶՈՒԼ- α,β -ԴԵԶԻԴՐԱՑԵՆԻԼԱԼԱՆԻՆԻ 2-(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ)ԷԹԻԼ
ԷՍԹԵՐԻ ՅՈՂՄԵԹԻԼԱՏԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ և Ն. Ս. ՆԵՍՈՒՆՑ

Ուսումնասիրված է N-տեղակալված α,β -դեհիդրաֆենիլալանինի 2-(դիմեթիլ-ամինա)էթիլ էսթերի և նրա յոդմեթիլատի հիդրոլիզը հիմնային ու չեզոք պայմաններում: Պարզված է, որ N-տեղակալված α,β -դեհիդրաֆենիլալանինի 2-(դիմեթիլամինա)էթիլ էսթերի յոդմեթիլատը հիմքի համեմատատար ցածր կոնցենտրացիայի պայմաններում հանգեցնում է արգասիքների խառնուրդի, կազմված համապատասխան թթվից և 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլոնից: Վերջինը միակ վերջանյութն է նշված յոդմեթիլատի հիդրոլիզը չեզոք պայմաններում իրականացնելիս: Քննարկվում է N-բենզոիլ α,β -դեհիդրաֆենիլալանինի 2-(դիմեթիլամինա)էթիլ էսթերի յոդմեթիլատից 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օքսազոլոնի գոյացման մեխանիզմը:

**INVESTIGATION OF HYDROLISIS REACTION OF IODMETILATED
2-(DIMETHYLAMINO)ETHYL ESTER OF THE N-BENZOYL- α,β -
DEHYDROPHENYLALANINE**

V. O. TOPUZYAN and N. S. NESUNTS

The alkaline and neutral hydrolisis of iodmhetilated 2-(dimetilamino)ethyl ester of the N-benzoyl- α,β -dehydrophenylalanine has been investigated. It was showed that hydrolis of this compound result 2-phenyl-4-benzal-5-oxazolone. The mechanizm of this procces was discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Топузян В.О., Герасимян Д.А., Эдилян А.С., Минджоян О.Л. // Хим.-фарм.ж., 1986, т. 20, №6, с. 675.
- [2] Топузян В.О., Несунц Н.С., Пароникян Р.Г., Дургарян Л.К., Акопян А.З., Шахбазян Л.В., Эдилян А.С., Герасимян Д.А. // Хим.-фарм. ж., 1997, т. 31, №7-8, с. 21.
- [3] De Jersey J., Willadsen P., Zerner B. // Biochemistry, 1969, v.8, No5, p.1959.
- [4] Schwyzer R., Iselin B., Feurer M. // Helv.Chim.Acta, 1955, b.38, No7-8, s.69.
- [5] Palmer R.A., Brocklehurst K., Bywater R.P., Patrick R. // J.Chem.Soc., 1971, ¹12, p.632.
- [6] Rao Y.S. // J.Org.Chem., 1976, v. 41, p. 722-725.
- [7] Kumar P., Mishra H.D., Mukerjee A.K. // Synthesis, 1980, №10, p.836.
- [8] Алексанян М.С., Карапетян А.А., Стручков Ю.Т., Топузян В.О., Несунц Н.С. // Арм. хим. ж., 1993, т. 46, №1-2, с. 70.

**СИНТЕЗ 3,8-ДИМЕТИЛ-3-АЦЕТИЛ- И 3-БРОМАЦЕТИЛ-8-АЛКИЛ-2,7-
ДИОКСАСПИРО[4,4]НОНАН-1,6-ДИОНОВ**

Т. В. КОЧИКЯН, Э. В. АРУТЮНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 X 2002

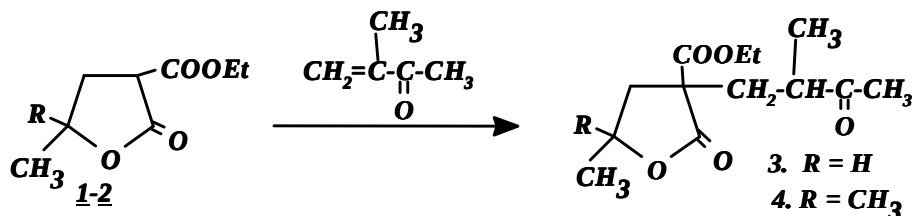
Изучена конденсация 4-замещенных-2-этоксикарбонил-4-пентанолидов с метилизопропенилкетонном в условиях реакции Михаэля. Показано, что в результате получают 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4-замещенные-4-пентанолиды с высокими выходами. Исследована реакция бромирования указанных кетолактонов и в итоге разработан удобный способ получения α -спиродилактонов нового поколения – 3,8-диметил-3-ацетил- и 3-бромацетил-8-алкил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионон.

Библ. ссылок 14.

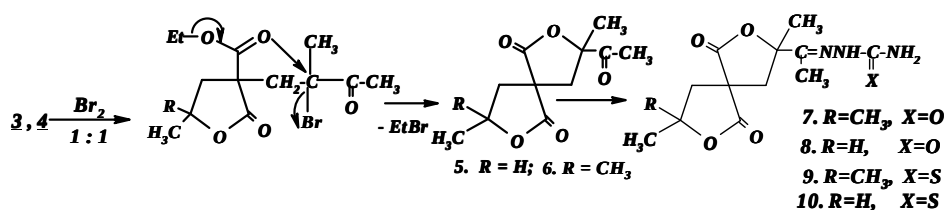
Среди лактонсодержащих соединений определенного внимания заслуживают спиролактоны, повышенный интерес к которым можно объяснить тем, что они широко распространены в растительном мире и являются биологически активными соединениями. Некоторые из них применяются в медицине (спиронолактон, верошпирон) как калий сберегающие диуретические средства при отеках связанных с нарушениями сердечной деятельности, при асцитах в связи с циррозом печени, при нефротическом синдроме и отеках другого происхождения [1-3]. Понятие спиролактоны очень широкое, поскольку существует большой ассортимент спиробутанолидов, где лактонное кольцо спиросочленено с различными карбоциклами насыщенного и ненасыщенного характера [4], стероидными циклами [1-3] или азот-, кислород- и серусодержащими гетероциклическими соединениями различного строения [5]. К ряду спиролактонов относятся также такие, у которых общий атом углерода находится в α -, β - и γ -положениях лактонного кольца. Следует отметить, что соединения указанного класса мало изучены, особенно α -спиродилактоны, несмотря на более чем вековую давность синтеза первого представителя этого ряда [6,7]. Анализ имеющихся литературных данных по химии различных α -спиродилактонов [8-13] позволил направить наши исследования к поиску путей синтеза α -спиро-

дилактонов нового строения, а именно, 3,8-диметил-3-ацетил(бромацетил)-8-алкил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионон.

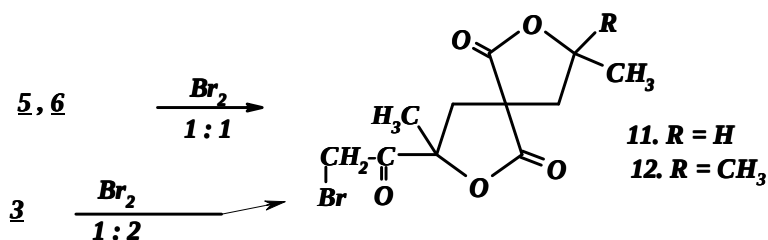
Для решения поставленной задачи нами в качестве исходного сырья выбраны 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4-замещенные-4-пентанолиды, которые легко получают конденсацией 2-этоксикарбонил-4-замещенных-4-пентанолидов с метилизопропенилкетонем в условиях реакции Михаэля.



Найдены оптимальные условия, обеспечивающие высокие выходы целевых лактонов 3, 4. Наилучшие результаты (82-90%) получаются при проведении реакции в присутствии каталитических количеств этилата натрия при 55-60°C в течение 3-х ч. Изучено бромирование полученных кетолактонов 3, 4 в различных условиях. Найдены оптимальные условия реакции, обеспечивающие высокую селективность бромирования. Показано, что бромирование кетолактонов 3,4 эквимольным количеством брома в абс. четыреххлористом углероде при комнатной температуре приводит к 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-2'-бром-3'-оксобутил)-4-замещенным-4-пентанолидам. Последние при перегонке легко циклизируются с образованием 3,8-диметил-3-ацетил-8-замещенных-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионон с высокими выходами (89-91%).



Наличие кетонной группы в ацетилспиролактонах 5, 6 доказано переводом их в соответствующие семи- и тиосемикарбазоны 7-10. Установлено, что дальнейшее бромирование спиролактонов 5, 6 эквимольным количеством брома приводит к 3,8-диметил-3-бромацетил-8-замещенным-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионом (11, 12). Показано также, что бромацетилспиролактон 11 можно получить и бромированием кетолактона 3 двукратным количеством брома.



Таким образом, на базе кетолактонов 3, 4 разработан удобный способ получения спиролактонов 5, 6, 11, 12, обладающих большим синтетическим потенциалом.

Все синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими константами, данными элементного анализа, методами ЯМР ¹H и ИК спектроскопии, а индивидуальность доказана методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры жидких пленок веществ 3, 4 или суспензий соединений 5-12 в вазелиновом масле получали на приборах “UR-20” или “Nicolet FTIR NEXUS”, спектры ЯМР ¹H 5-12 в (CDCl₃) – на спектрометре “Varian Model Mercury-300” (300 МГц). ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”, элюент–этанол: бензол:гексан–3:3:10. Исходные 4-замещенные-2-этоксикарбонил-4-пентанолиды синтезированы по [14].

2-Этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4-пентанолид(3). Смесь 9,2 г (0,11 моля) метилизопропенилкетона, 17,2 г (0,1 моля) 2-этоксикарбонил-4-пентанолида нагревают при перемешивании до 45°C и прикапывают свежеприготовленный этилат натрия (0,1 г металлического натрия и 10 мл абс. этанола) так, чтобы температура не превышала 55°C. После самопроизвольного понижения температуры перемешивают 2 ч, затем нагревают 1 ч при 55-60°C. Охлаждают, добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 3-4. Образовавшийся органический слой отделяют, водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты объединяют с основным веществом, промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 21 г (82%). Т.кип. 119-120°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1030. R_f 0,46. Найдено, %: С 60,72; Н 7,90. C₁₃H₂₀O₅. Вычислено, %: С 60,93; Н 7,81. ИК спектр ,ν, см⁻¹: 1775 (C=O лактон), 1730 (C=O сл.эфир), 1720 (C=O кетон), 1140,1180 (C-O-C).

2-Этоксикарбонил-4,4-диметил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)бутанолид(4). Получен аналогично предыдущему соединению из 27,9 г (0,15 моля) 4,4-диметил-2-этоксикарбонилбутанолида, 13,9 г (0,165 моля) метилизопропенилкетона, 0,15 г металлического натрия и 10 мл абс. этанола. Выход 36,5 г (90%), т. кип. 120-121°/1мм, n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 1,0851. R_f 0,48. Найдено, %: С 62,00; Н 8,10. C₁₄H₂₂O₅. Вычислено, %: С 62,22; Н 8,15. ИК спектр идентичен предыдущему.

3,8,8-Триметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион(6). К раствору 40,5 г (0,15 моля) 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4,4-

диметилбутанолида в 100 мл сухого четыреххлористого углерода прикапывают 24 г (0,15 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. Скорость добавления брома регулируют по мере обесцвечивания раствора. По окончании добавления брома смесь перемешивают 5-10 мин, затем при пониженном давлении на холоду удаляют бромистый водород, а при нагревании – четыреххлористый углерод. Остаток подвергают циклизации, нагревая в течение 0,5 ч при 15-20 мм и перегоняют в вакууме. Выход 32,8 г (91%). Т.кип. 149-150°/1мм. Тпл. 119-121°С(водный спирт-1:1). R_f 0,42. Найдено, %: С 60,20; Н 6,70. С₁₂Н₁₆О₅: Вычислено, %: С 60,00; Н 6,60. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1755, 1725 (С=О лактон), 1700 (С=О кетон), 1150, 1175 (С-О-С). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. J, Гц: 1,47 с (3Н, СН₃), 1,55 с (3Н, СН₃), 1,60 с (3Н, СН₃), 2,40 с (3Н, СОСН₃), 2,09 д и 2,84 д (2Н, СН₂, 13,5), 2,12 д и 3,38 д (2Н, СН₂, 13,7).

3,8-Диметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион(5). Получен аналогично предыдущему из 38,4 г (0,15 моля) 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксо-бутил)-4-пентанолида, 24 г (0,15 моля) брома и 150 мл сухого четыреххлористого углерода. Выход 30,2 г (89%), Т.кип. 147-148°/1мм, т.пл. 62-64°С (гексан). R_f 0,40. Найдено, %: С 58,27; Н 6,22. С₁₁Н₁₄О₅: Вычислено, %: С 58,40; Н 6,19. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. J, Гц: 1,45 с (3Н, СН₃), 1,54 с (3Н, СН₃), 2,38 с (3Н, СОСН₃), 2,10 д и 3,25 д (2Н, СН₂, 13,6), 2,08 д и 2,78 д (2Н, СН₂, 13,7), 4,88 м (1Н, СН). ИК спектр идентичен предыдущему.

Семикарбазон 3,8,8-триметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона(7). Смесь 2,3 г (0,01 моля) 3,8,8-триметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона, 1,1 г (0,01 моля) гидрохлорида семикарбазида, 1,0 г (0,01 моля) ацетата калия и 10 мл этилового спирта кипятят на водяной бане 1 ч, охлаждают и добавляют 15 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 2,5 г (84%), т.пл. 211-212°С(этанол). R_f 0,63. Найдено, %: С 52,40; Н 6,55; N 14,25. С₁₃Н₁₉Н₃О₅. Вычислено, %: С 52,53; Н 6,40; N 14,14. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1755, 1725 (С=О лактон), 1670 (С=О амид), 1625 (С=N), 1120, 1190 (С-О-С), 3250, 3175 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. J, Гц: 1,52 с и 1,63 с (6Н, СН₃), 1,79 с (3Н, СН₃), 2,06 с (3Н, СН₃), 2,17 д и 2,70 д (2Н, СН₂ 13,7), 2,93 д (2Н, СН₂ 13,6); 5,3 шр. (2Н, NH₂) и 8,4 шр. (1Н, NH).

Аналогично получен семикарбазон 3,8-диметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона(8). Выход 86%, т.пл. 208-210°С (водный спирт 1:1). R_f 0,57. Найдено, %: С 51,00; Н 6,20; N 15,00. С₁₂Н₁₇Н₃О₅. Вычислено, %: С 50,88; Н 6,01; N 14,84. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. J, Гц: 1,50 с (3Н, СН₃), 1,78 с (3Н, СН₃), 2,09 с (3Н, СН₃), 2,40 д и 2,70 д (2Н, СН₂ 13,3), 2,56 д и 3,16 д (2Н, СН₂, 13,5), 4,72 м (1Н, СН), 5,45 шр. (2Н, NH₂) и 8,35 шр. (1Н, NH). ИК спектр идентичен предыдущему.

Тиосемикарбазон 3,8,8-триметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона(9). К смеси 20 мл этанола, 0,01 моля 3,8,8-триметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона, 1 г (0,011 моля) тиосемикарбазида и 20 мл воды добавляют две капли концентрированной серной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. Охлаждают, полученные кристаллы

отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 2,8 г (91%), т.пл. 191-193°C (водный спирт 1:1). R_f 0,62. Найдено, %: С 50,00; Н 6,15; N 13,55; S 10,10. $C_{13}H_{19}N_3O_4S$. Вычислено, %: С 49,84; Н 6,07; N 13,42; S 10,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1755,1725 (C=O лактон), 1640 (C=N), 1140, 1200 (C-O-C) 3250, 3175 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. J, Гц: 1,50 с (3H, CH₃), 1,63 с (6H, CH₃), 2,08 с (3H, CH₃), 2,21 д 2,84 д (2H, CH₂ 13,5), 2,23 д и 3,45 д (2H, CH₂ 13,5), 6,44 шр. и 7,10 шр (2H, NH₂), 8,58 шр. (1H, NH).

Аналогично получен тиосемикарбазон 3,8-диметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро [4,4]нонан-1,6-диона (10). Выход 89%, т.пл. 172-174°C (водный спирт 1:1). R_f 0,55. Найдено, %: С 48,00; Н 5,80; N 14,25; S 10,60. $C_{12}H_{17}N_3O_4S$. Вычислено, %: С 48,16; Н 5,69; N 14,09; S 10,70. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. J, Гц: 1,49 с (3H, CH₃), 1,58 с (3H, CH₃), 2,05 с (3H, CH₃), 2,24 д и 2,77 д (2H, CH₂ 13,4), 2,56 д и 3,29 д (2H, CH₂ 13,5), 4,68 м (1H, CH), 6,35 шр. и 7,15 шр (2H, NH₂), 8,49 шр. (NH). ИК спектр идентичен предыдущему.

3,8-Диметил-3-бромацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион (11). а) К раствору 22,6 г (0,1 моля) 3,8-диметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион в 50 мл четыреххлористого углерода прикапывают 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. Скорость добавления брома регулируют по мере обесцвечивания раствора. После завершения добавления брома смесь перемешивают 5-10 мин, затем под водоструйным насосом на холоду удаляют бромистый водород, а при нагревании – четыреххлористый углерод. После удаления растворителя остаток охлаждают, добавляют эфир и полученные кристаллы фильтруют. Фильтр промывают эфиром и сушат на воздухе. Выход 23 г (75 %). Т.пл. 98-100°C. R_f 0,40. Найдено, %: Br 26,01. $C_{11}H_{13}O_5Br$. Вычислено, %: Br 26,22.

б) Получен аналогично бромированием 32,2 г (0,137 моля) 2-этоксикарбонил-2-(2'-метил-3'-оксобутил)-4-пентанолида, 43,8 г (0,274 моля) брома и 100 мл четыреххлористого углерода, с той лишь разницей, что после удаления бромистого водорода и растворителя остаток подвергают циклизации, нагревая в течение 0,5 ч при 15-20 мм, и перегоняют в вакууме. Выход 36 г (86%); т.кип. 198-200°/1 мм, т.пл. 98-100°C. R_f 0,40. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. J, Гц: 1,45 с и 1,54 с (3H, CH₃), 2,10 д и 3,25 д (2H, CH₂ 13,6), 2,08 д и 2,78 д (2H, CH₂ 13,7), 4,76 м (2H, CH₂-Br), 4,88 м (1H, CH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1780, 1765 (C=O лактон), 1730 (C=O кетон), 1130, 1190 (C-O-C).

3,8,8-Триметил-3-бромацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дион(12).

Получен аналогично предыдущему соединению по методу (а) из 12 г (0,05 моля) 3,8,8-триметил-3-ацетил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-диона, 8 г (0,05 моля) брома и 120 мл абс. четыреххлористого углерода. Выход 13 г (81%), т.пл. 110-112°C. R_f 0,41. Найдено, %: Br 24,87. $C_{12}H_{15}O_5Br$. Вычислено, %: Br 25,08. ЯМР ¹H спектр, δ , м.д. J, Гц: 1,47 с (3H, CH₃), 1,55 с (3H, CH₃), 1,65 с (3H, CH₃), 2,09 д и 2,84 д (2H, CH₂ 13,5), 2,12 д и 3,38 д (2H, CH₂ 13,7), 4,75 м (2H, CH₂-Br). ИК спектр идентичен предыдущему.

**3,8-ԴԻՄԵԹԻԼ-3-ԱՑԵՏԻԼ- ԵՎ 3-ԲՐՈՄԱՑԵՏԻԼ-8-ԱԼԿԻԼ-2,7-
ԴԻՕՔՍԱՍՊԻՐՈ[4,4]ՆՈՆԱՆ-1,6-ԴԻՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

**Տ. Վ. ՂՈՉԻԿՅԱՆ, Է. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է 4-տեղակալված-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-պենտանոլիդների փոխազդեցությունը մեթիլիզոպրոպենիլ կետոնի հետ Միխայելի ռեակցիայի պայմաններում: Ցույց է տրված, որ արդյունքում բարձր ելքերով ստացվում են 2-էթօքսիկարբոնիլ-2-(2'-մեթիլ-3'-օքսոբուտիլ)-4-տեղակալված-4-պենտանոլիդներ: Հիշյալ կետոլակտոնների բրոմացման ռեակցիայի ուսումնասիրման արդյունքում մշակված է նոր սերնդի α -սպիրոդիլակտոնների – 3,8-դիմեթիլ-3-ացետիլ- և 3-բրոմացետիլ-8-ալկիլ-2,7-դիօքսասպիրո[4,4]նոնան-1,6-դիոնների ստացման հարմար եղանակ:

SYNTHESIS OF 3,8-DIMETHYL-3-ACETYL- AND 3-BROMACETYL-8-ALKYL-2,7-DIOXASPIRO[4,4]NONANE-1,6-DIONES

**T. V. KOCHIKYAN, E. V. HAROUTYUNYAN,
V. S. HAROUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN**

Condensation of 4-substituted-2-ethoxycarbonyl-4-pentanolids with methylisopropenylketone in conditions of Mickael reaction has been studied. It has been shown that, as result 2-ethoxycarbonyl-2-(2'-methyl-3'-oxobutyl)-4-substituted-4-pentanolids have been obtained with high yields. The reaction of bromination of indicated ketolactones has been investigated and as result a convenient way for obtaining of α -spiro lactones of new generation – 3,8-dimethyl-3-acetyl- and 3-bromacetyl-8-alkyl-2,7-dioxaspiro[4,4]nonane-1,6-diones.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Машковский М.Д.*, Лекарственные средства, 10-ое издание, М. 1986, часть 1, с. 491.
- [2] *Гелла И.М., Сернинко Л.Ю., Черевко А.Н.* // Хим.-фарм.ж., 1990, т. 24, №12, с. 29.
- [3] *Feraï Hassane Craire Michel, Rondot Anne, Aumelas Andre, Auzou Gilles* // J.Chem. Soc.Perkin trans, pt. 1, 1990, №11, p. 3045./ РЖхим 14Е97(1991).
- [4] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №2, с. 34.
- [5] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №1, с. 24.
- [6] *Fittig R., Hjelt E.* // Lieb. Ann., 1883, Bd 216, S. 61
- [7] *Пакендорф К.Г.* // ДАН СССР, 1939, т. 25, №5, с. 388.
- [8] *Дангян М.Т., Аракелян С.В.* // Научные труды ЕГУ, 1954, т. 44, с. 35
- [9] *Месропян Э.Г., Карапетян З.Т., Бунятыан Ю.А., Дангян М.Т.* // Арм.хим.ж., 1970, т. 23, 18, с. 713.
- [10] *Месропян Э.Г., Карапетян З.Т., Дангян М.Т.* // Арм.хим.ж., 1971, т.24, №7, с. 583.
- [11] *Карапетян З.Т., Дангян М.Т.* // Арм.хим.ж., 1979, т. 32, №7, с. 564.
- [12] *Карапетян З.Т., Аветисян А.А.* // Арм.хим.ж., 1988, т. 41, №5, с. 263.
- [13] *Месропян Э.Г., Аветисян А.А.* // Арм.хим.ж., 1993, т. 46, №1-2, с. 32.
- [14] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Аветисян А.А.* // Уч.записки ЕГУ, 2002, No 1, с. 73.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №4, 2003** Химический журнал Армении

УДК 541.69 + 547.435

СИНТЕЗ 1-(4-АЛКОКСИФЕНИЛ)-1-АЛКИЛ(АРИЛ)-2-ФЕНИЛ-3-АМИНОПРОПАНОЛОВ

Н. К. ГАСПАРЯН, А. У. ИСАХАНИЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН и Г. А. ПАНОСЯН

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

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

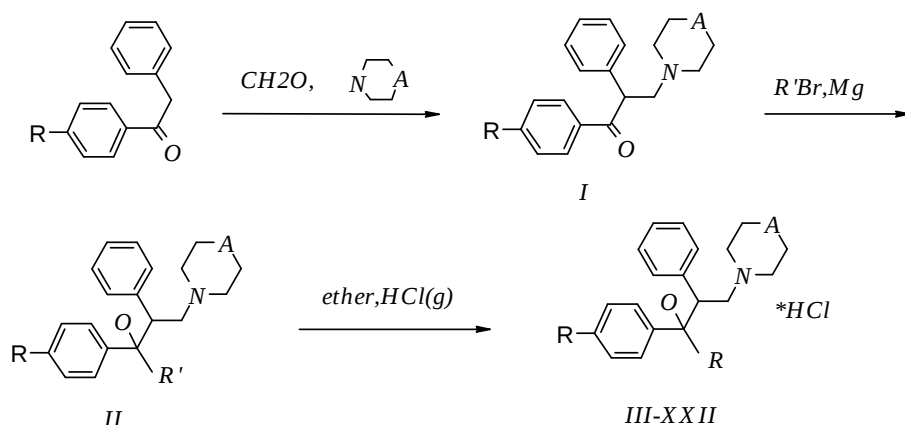
Поступило 10 V 2002

Реакцией аминотилирования 4-замещенных фенилбензилкетонов получены α фенил- β -амино-4-замещенные пропиофеноны. Взаимодействием последних с различными реактивами Гриньяра получен ряд третичных аминоспиртов – производных циклодола.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Известно, что проблема борьбы с паркинсонизмом приобретает все большее значение в связи с увеличением средней продолжительности жизни людей во всем мире. В основе патогенеза паркинсонизма лежит нарушение нейротрансмиссии в дофаминергической системе стриатума, связанное с дефицитом дофамина [1].

В продолжение наших исследований [2-4] в области “структура – биологическая активность” среди аналогов циклодола взаимодействием β -аминокетонов I с различными реактивами Гриньяра получен ряд 1-(4-алкоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-аминопропанолов II. Последние действием эфирного раствора хлористого водорода переведены в соответствующие гидрохлориды (III-XXII).



$A = \text{CH}_2, \text{O}$

$R = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{Am} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$; III. $R' = \text{CH}_3$; IV. $R' = \text{C}_3\text{H}_7$; V. $R' = \text{изо-C}_3\text{H}_7$; VI. $R' = \text{C}_4\text{H}_9$; VII. $R' = \text{изо-C}_4\text{H}_9$; VIII. $R' = \text{C}_5\text{H}_{11}$; IX. $R' = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$; X. $R' = \text{C}_6\text{H}_{13}$; XI. $R' = \text{м-толил}$; XII. $R' = \text{п-толил}$.

$R = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; $\text{Am} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$; XIII. $R' = \text{изо-C}_3\text{H}_7$; XIV. $R' = \text{изо-C}_4\text{H}_9$; XV. $R' = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$; XVI. $R' = \text{м-толил}$.

$R = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; $\text{Am} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$; XVII. $R' = \text{CH}_3$; XVIII. $R' = \text{C}_3\text{H}_7$.

$R = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{Am} = \text{NC}_5\text{H}_{10}$; XIX. $R' = \text{CH}_3$; XX. $R' = \text{C}_3\text{H}_7$.

$R = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; $\text{Am} = \text{NC}_5\text{H}_{10}$; XXI. $R' = \text{CH}_3$; XXII. $R' = \text{C}_3\text{H}_7$.

β -Аминокетоны I получены по ранее описанному методу конденсацией *p*-замещенных фенилбензилкетонс с параформальдегидом и амином в среде этанола или диоксана [4]. Некоторые амнокетоны II – кристаллические вещества, а другие – густые масла, разлагающиеся при перегонке под пониженным давлением. Соединения III-XXII представляют собой белые кристаллические вещества. Некоторые хорошо растворяются в воде, а другая часть растворяется в воде при нагревании.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “Specord 75IR”, ЯМР ^1H спектры – на приборе “Merkury-300, Varian”(300,077 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Контроль за чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-284” с подвижной фазой хлороформ-этанол (30:1).

α - Фенил- β -амино-4-замещенные фенилпропиофеноны I получены по [4].

Общая методика синтеза 1-(п-алкоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-аминопропанолов II. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 2,4 г (0,1 моля) магния, 0,11 моля алкил(арил)галогенида в 50 мл абсолютного эфира прикапывают 0,01 моля α -фенил- β -амино-4-алкоксипропиофенона (I) в 30 мл абс. эфира. Содержимое колбы нагревают на водяной бане 12 ч.

Охлаждают содержимое колбы и прикапывают медленно 10 мл воды. Сливают эфирный слой, остаток промывают эфиром (2x20 мл). Объединенные эфирные слои сушат над безводным карбонатом натрия. Отгоняют эфир. Полученные соединения II с помощью эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлориды III-XXII. Физико-химические характеристики и данные ЯМР ^1H спектров приведены в табл. 1-3.

Таблица 3

Параметры ЯМР ^{13}C спектров V, VIII, IX, X, XIV, XVI в ДМСО- d_6 / CCl_4

Соединение	
V	14.44, 16.95, 17.48, 32.07, 47.09, 50.08, 52.03, 58.64, 62.28, 63.00 (2C)*, 78.99, 111.98 (2C), 126.59, 127.08 (2C), 128.55 (2C), 129.81 (2C), 132.09, 156.83
VIII	13.63, 14.39, 21.98, 22.35, 31.65, 39.68, 51.0 ш (2C), 51.68, 58.61, 62.25, 62.80 (2C), 76.86, 112.24 (2C), 126.40, 127.00 (2C), 127.84 (2C), 129.65 (2C), 139.39, 156.78
IX	14.41, 22.16, 22.45, 27.71, 31.64, 37.53, 51.00, 51.75, 52.00, 58.61, 62.25 (2C), 69.93 (2C), 76.81, 112.24 (2C), 126.43, 126.98 (2C), 127.84 (2C), 129.65 (2C), 132.45, 139.41, 156.78
X	13.58, 14.39, 21.96, 22.67, 29.10, 31.22, 39.78, 51.00, 51.68, 52.10, 58.59, 62.25, 69.92 (2C), 76.84, 112.24 (2C), 126.41, 127.00 (2C), 127.84 (2C), 129.65 (2C), 132.50, 139.37, 156.78
XIV	13.58, 21.85, 22.67, 23.54, 23.90, 24.31, 27.71, 28.42, 47.85, 51.3 ш, 52.2 ш, 52.51, 58.90, 62.97 (2C), 66.83, 77.52, 112.16 (2C), 126.45, 127.00 (2C), 128.00 (2C), 129.78 (2C), 132.32, 139.40, 157.00
XVI	13.57, 21.07, 21.79, 27.60, 28.29, 48.05, 51.88, 52.85, 60.45, 62.33, 62.77, 66.70, 80.20, 112.35 (2C), 123.27, 126.03, 126.40 (2C), 126.68, 126.87, 127.00 (2C), 127.57, 129.97 (2C), 136.89, 136.99, 138.91, 146.13, 156.12

* – В скобках приведено число эквивалентных ядер углерода

Гидрохлориды 1-(п-алкоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-аминопропанолов III-XXII. К эфирному раствору аминопропанолов II медленно прикапывают эфирный раствор хлористого водорода. Осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из абсолютного ацетона (табл. 1).

1-(4-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-1-ԱԼԿԻԼ(ԱՐԻԼ)-2-ՖԵՆԻԼ-3-ԱՄԻՆԱՊՐՈՊԱՆՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ն. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Հ. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

4-Տեղակալված ֆենիլբենզիլկետոնների ամինամերիլացմամբ ստացված են մի շարք β-ամինակետոններ: Վերջիններս փոխազդեցության մեջ դնելով Գրինյարի տարբեր ռեակտիվների հետ ստացված են երրորդային ամինասպիրտներ՝ ցիկլոզոլի ածանցյալներ:

SYNTHESIS OF HYDROCHLORIDES OF 1-(4-ALKOXYPHENYL)-1-ALKYL(ARYL)- PHENYL-3-AMINOPROPANOLS

N. K. GASPARYAN, A. H. ISACHANYAN, G. A. GEVORGYAN and H. A. PANOSYAN

α -Phenyl- β -amino-4-substituted propiophenones were synthesized through aminomethylation of 4-alkoxyphenylbenzylketones. By reaction of aminoketones with Grignard reagent tertiary aminopropanols – cyclodolum analogues were synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Космачев А.В., Беляев В.А., Храброва А.В. // Нейрофармакология, 1968, т. 61, №5, с. 3.
- [2] Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Амазаспян Г.С., Паносян Г.А. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 85.
- [3] Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Паносян Г.А. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 78.
- [4] Геворгян Г.А., Пахлеванян М.З., Мнджоян О.Л. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №7, с. 333.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №4, 2003 Химический журнал Армении

УДК 615.778.25+547

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОКСАЗОЛА
И 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛА

Ջ. Դ. ՄԵՏՐՈՓՅԱՆ, Դ. Բ. ԱՄԲԱՐՇՅԱՆ, Ա. Տ. ԴԱԼՏՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՅԱՆ

Ереванский государственный университет

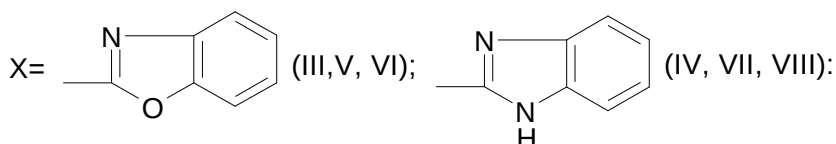
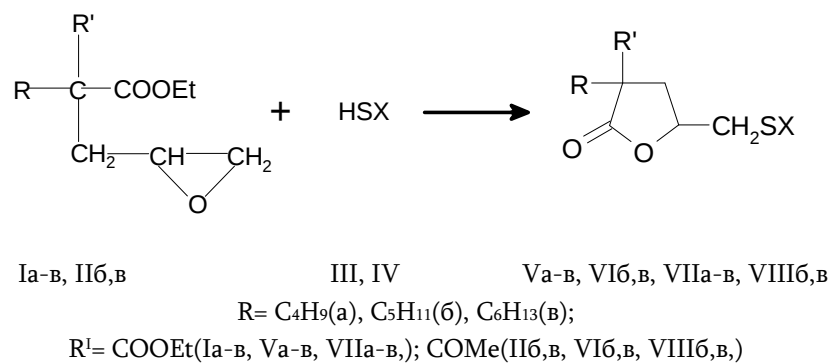
Поступило 5 VI 2002

Осуществлен синтез 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензоксазолилтиометил)- и 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензимидазолитиометил)-4-бутанолидов взаимодействием алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с 2-меркаптобензоксазолом и 2-меркаптобензимидазолом.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

В продолжение исследований[1,2] по изучению взаимодействия несимметричных оксиранов с конденсированными гетероциклами с целью получения новых 4-бутанолидов с гетероциклическими заместителями нами осуществлены реакции алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с 2-меркаптобензоксазолом и 2-меркаптобензимидазолом как в присутствии, так и в отсутствие растворителя.

Установлено, что в результате образуются 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензоксазолилтиометил)- и 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензимидазолитиометил)-4-бутанолиды V-VIII, выходы которых увеличиваются в присутствии каталитических количеств воды или при проведении реакции в диметилформамиде.



Экспериментальная часть

ИК спектры продуктов сняты на спектрофотометре "75IR", спектры ЯМР ¹H- на "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц в ДМСО, внутренний стандарт – ГМДС. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", элюент – хлороформ-гексан, 1,2:1 (Va-в), 0,8:1 (VIб,в); гексан-ацетон, 0,6:0,7 (VIIa-в), 0,8:0,6 (VIIIб,в); проявление – парами йода.

Алкилглицидилмалоновые (Ia-в) и алкилглицидилацетоуксусные (IIб,в) эфиры получены по [3,4].

2-Алкил-4-(2¹-бензоксазолиптиометил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды Va-в. а) К 10 ммоль диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты добавляют 10 ммоль 2-меркаптобензоксазола и 2 капли воды. Реакционную смесь нагревают 1 ч, доводя температуру реакционной смеси до 120-130°C, затем 10 ч при 90-95°C, после подвергают вакуумной перегонке (табл.).

б) Реакцию проводили также в среде 15 мл диметилформамида, нагревая реакционную смесь 7 ч при 120-125°C (табл.). Полученные лактоны – желтоватые, вязкие вещества, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, этаноле, бензоле, гексане, а цетоне, диметилсульфоксиде, хлороформе и не растворимые в воде.

2-Алкил-2-ацетил-4-(2¹-бензоксазолиптиометил)-4-бутанолиды VIб,в.

а) Реакцию проводили аналогично вышеописанному нагреванием реакционной смеси в течение 0,5 ч при 120-130°C, затем 8 ч при 90-95°C.

б) Реакцию проводили также в 15 мл диметилформамида, нагревая реакционную смесь 8 ч при 100-110°C. Данные бутанолидов, полученных двумя способами, совпадают (табл.). Полученные лактоны VI хорошо растворяются в диэтиловом эфире, этаноле, бензоле, ацетоне, диметилсульфоксиде, хлороформе, плохо – в воде, не растворяются в гексане.

2-Алкил-4-(2^l-бензимидазолилтиометил)-2-этоксикарбонил-4-бутаноли-ды VIIa-в. К 10 ммоль диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты добавляют 10 ммоль 2-меркаптобензимидазола в 20 мл диметилформамида. Реакционную смесь нагревают 8-10 ч при 90-95°C. После удаления растворителя остаток подвергают вакуумной перегонке (табл.). Полученные лактоны растворяются в диэтиловом эфире, этаноле, ацетоне, диметилсульфоксиде, не растворимы в воде.

Таблица

Выходы, температуры кипения и плавления, данные ТСХ и элементного анализа соединений(V-VIII)

Соединение	R	Метод синтеза	Выход, %	Т.кип., °C/мм рт.ст. (Т.пл., °C)	n _D ²⁰	R _f	Найденно, %	Брутто-формула	Вычислено, %
							N		N
V	C ₄ H ₉		53,2	173 – 177/1	1,5449	0,50	3,68	C ₁₉ H ₂₃ NO ₅ S	3,71
			75,6	170 – 175/1	1,5453				
V	C ₅ H ₁₁		51,6	182 – 186/0,5	1,5446	0,52	3,54	C ₂₀ H ₂₅ NO ₅ S	3,58
			74,1	180 – 185/0,5	1,5442				
V	C ₆ H ₁₃		51,4	213 – 217/1	1,5375	0,52	3,38	C ₂₁ H ₂₇ NO ₅ S	3,45
			74,0	215 – 220/1	1,5371				
VI	C ₅ H ₁₁		55,1	176 – 180/0,5	1,5605	0,53	3,90	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄ S	3,87
			79,0	175 – 180/0,5	1,5610				
VI	C ₆ H ₁₃		41,8	214 – 216/1	1,5640	0,56	3,50	C ₂₀ H ₂₅ NO ₄ S	3,73
			49,1	210 – 215/1	1,5638				
VII	C ₄ H ₉	–	48,5	164 – 169/1	1,4600	0,56	6,97	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	7,45
VII	C ₅ H ₁₁	–	52,0	170 – 172/0,5	1,4950	0,56	6,59	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	7,18
VII	C ₆ H ₁₃	–	53,0	180 – 185/0,5	1,5220	0,54	6,45	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	6,93
VIII	C ₅ H ₁₁	–	56,0	(250 – 255)	–	0,52	7,41	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	7,78
VIII	C ₆ H ₁₃	–	58,0	(278 – 280)	–	0,51	7,01	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	7,49

2-Алкил-2-ацетил-4-(2^l-бензимидазолилтиометил)-4-бутанолиды VIIIб,в синтезированы аналогично предыдущему опыту (VI, метод б). Полученные лактоны – кристаллические вещества, растворяются в этаноле, ацетоне, диоксане, диметилсульфоксиде, не растворяются в воде. ИК спектры V а-в и VIIa-в, см⁻¹: 1760-1770 (>C=O лактон); 1730-1740 (>C=O сложный эфир); 1640 (C=N для V а-в); 1600-1610 (C=C в аром. кольце); 3180-3100(-NH для VIIa-в).

Спектры ЯМР ^1H лактонов Va-в и VIIa-в (δ , м. д.): 6,6-7,8м(4H Ar); 4,8м(1H, CH лактон)(V); 4,2к(2H, COOCH_2); 3,2д(2H, S- CH_2); 2,15м(2H, CH_2 лактон); 1,3т(3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 0,9т(3H, CH_3).

ИК спектры VI б,в и VIIIб,в, ν , см^{-1} : 1765-1770 ($>\text{C}=\text{O}$ лактон); 1715-1725 ($>\text{C}=\text{O}$ кетон); 1640($\text{C}=\text{N}$); 1605 ($\text{C}=\text{C}$ в аром. кольце); 3180-3100 ($-\text{NH}$ для VIIIб,в).

Спектры ЯМР ^1H для VIб,в и VIIIб,в (δ , м.д.): 6,6-7,8м (4H Ar); 4,9м(1H, CH в лактоне); 2,9д(2H, S- CH_2); 2,3м(2H, CH_2 в лактоне); 1,8с (3H, COCH_3); 0,9т(3H, CH_3).

2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒՆԱԶՈԼԻ ԵՎ 2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒՆԻԴԱԶՈԼԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Սինթեզվել են 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ(ացետիլ)-4-(2'-բենզօքսազոլիլթիոմեթիլ)- և 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ(ացետիլ)-4-(2'-բենզիմիդազոլիլթիոմեթիլ)-4-բուտանոլիդներ՝ փոխազդեցության մեջ դնելով 2-մերկապտոբենզօքսազոլը և 2-մերկապտոբենզիմիդազոլը ալկիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի և ալկիլգլիցիդիլացետոքսաթթվի էթիլէսթերի հետ էկվիմոլ հարաբերությամբ: Ռեակցիան ուսումնասիրված է ինչպես լուծիչի՝ դիմեթիլֆորմամիդի, միջավայրում, այնպես և առանց լուծիչի: Ցույց է տրված, որ արգասիքների ելքը մեծանում է, երբ ռեակցիան տարվում է լուծիչի՝ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում: Արգասիքների ելքը մեծանում է նաև, երբ ռեակցիան տարվում է առանց լուծիչի, ջրի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ:

THE SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 2-MERCAPTOBENZOXAZOLE AND 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

E. G. MESROPYAN, G. B. HAMBARDZUMYAN,
A. S. GALSTYAN and A. A. AVETISSYAN

2-Alkyl-2-etoxy carbonyl(acetyl)-4-(2¹-benzoxazolylthiomethyl)- and 2-alkyl-2-etoxy carbonyl(acetyl)-4-(2¹-benzimidazolylthiomethyl)-4-butanolids were synthesized by treatment of 2-mercaptobenzoxazole and 2-mercaptobenzimidazole with diethyl ester of alkylglycidylmalonic acid and ethyl ester of alkylglycidylacetoacetic acid in equimolar relation. The reaction was studied in the presence of dissolvent- dimethylformamide, as well as without dissolvent. It was shown that the yield of the products increased when the reaction was done in the presence of dissolvent- dimethylformamide. The yield of the products increased also when the reaction was done without dissolvent, in the presence of catalytic amount of water.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 1995, т. 31, вып. 10, с. 1557.
- [2] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 1, с. 118.
- [3] Месропян Э.Г., Карапетян З.Т., Дангян М.Т. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 904.
- [4] Месропян Э.Г., Дангян М.Т. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №10, с. 888.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №4, 2003** Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07(0.88.8)

АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН и М. Г. ОГАНИСЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 16 X 2001

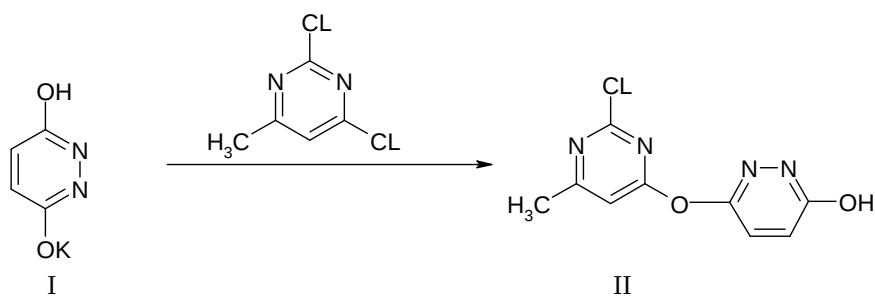
Показано, что калиевая соль малеингидразида (I) с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином образует продукт региоселективного взаимодействия – 3-окси-6-(2'-хлор-4'-метилпиримидинил-6')окси-пиридазин (II), а с хлоридами триметилазиниламмония (III) – азинилоксипиридазины (IV).

Синтезированы пиримидинил-5-оксипиридазоны (VI) путем получения и гетероциклизации α -(пиридазонил)-оксиацетоуксусного эфира.

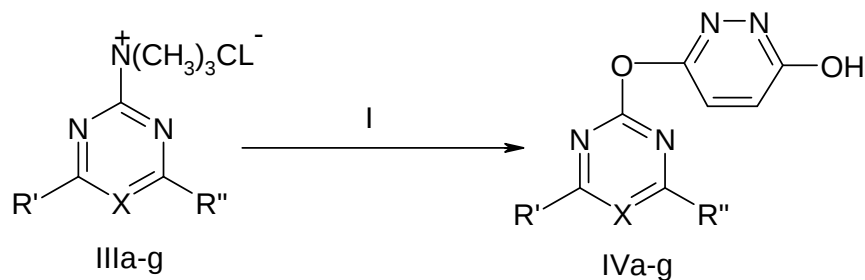
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Среди пестицидов гетероциклического ряда по эффективности и селективности действия особое место занимают производные пиридазина, некоторые из которых, например, препараты ГМК – малеингидразид, феназон – 4-амино-5-хлорпиридазон-6, норфлуразон – 4-метиламино-1-(3-трифторметилфенил)-5-хлорпиридазон-6 и многие другие, нашли широкое применение в сельском хозяйстве в качестве гербицидов и регуляторов роста [1-4]. Исходя из этих данных и развития традиционно проводимых нами исследований по изысканию фитотропных агентов в ряду производных пиримидина и *симм*-триазины, лежащих в основе многих гербицидов, нам представлялось перспективным получение пиримидинил (симм-триазинил) оксипиридазонов.

В ходе реализации этого нового подхода к поиску гербицидных препаратов нами показано, что калиевая соль малеингидразида (I) с 2,4-дихлор-6-метилпиримидином образует продукт региоселективного взаимодействия (II).

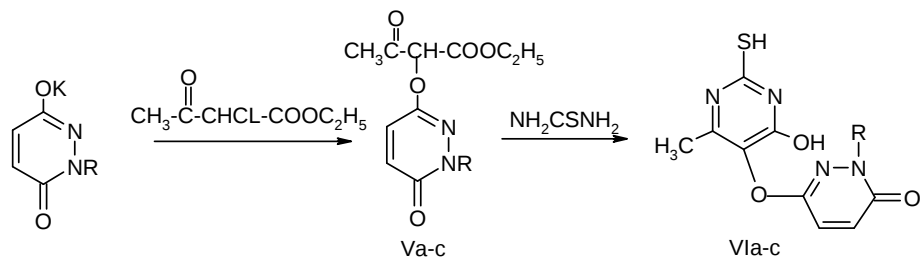


Аналогично реагируют с солью I и хлориды триметилазиниламмония III – в результате получены азинилоксипиридазины (IVa-g).



IIIa, IVa $X=CH$, $R'=CH_3$, $R''=OCH_3$; IIIb, IVb $X=N$, $R'=R''=N(CH_3)_2$; IIIc, IVc $X=N$, $R'=R''=NHC_2H_5$; IIId, IVd $X=N$, $R'=R''=i-C_3H_7NH$; IIIe, IVe $X=N$, $R'=C_2H_5$ NH, $R''=i-C_3H_7NH$; IIIf, IVf $X=N$, $R'=(CH_3)_2N$, $R''=OCH_3$; IIIg, IVg $X=N$, $R'=(CH_3)_2N$, $R''=SCH_3$.

На примере получения замещенных пиримидинил-5-оксипиридазонов (VIa-c) показана принципиальная возможность синтеза данного ряда соединений путем получения и гетероциклизации и этилового эфира α -(пиридазонил)-оксиацетоуксусной кислоты (Va-c).



Va, VIa $R=H$; Vb, VIb $R=CH_3$; Vc, VIc $R=C_6H_5$.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" (в вазелиновом масле), спектры ПМР – на приборе "Mercury-300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", проявление 2% $AgNO_3$ +2%БФС+4% лимонной кислоты.

3-Окси-6-(2'-хлор-4'-метилпиримидинил-6')оксипиридазин II ($C_9H_7N_4O_2Cl$).

Смесь 1,6 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6-метилпиримидина, 1,5 г (0,01 моля) калиевой соли малеингидразида (I) и 10 мл диметилформамида перемешивают при 55-60°C 7-8 ч. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход соединения II 2,1 г (88%), т. пл. 244-245°C. Найдено, %: С 45,45; Н 2,84; N 23,51; Cl 14,78. $C_9H_7N_4O_2Cl$. Вычислено, %: С 45,32; Н 2,96; N 23,49; Cl 14,86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605 (C=C, C=N); 3200-3550 (ОН). Спектр ЯМР 1H , (δ , ДМСО- d_6 , м.д.: 2,45 с (3H, CH₃); 6,93 д (1H, J=11 Гц, CH); 7,03 с (1H, 5-CH); 7,28 д (1H, J=11 Гц, CH); 12,68 ш.с (1H, OH).

Азинил(триазинил, пиримидинил)оксипиридазины IVa-g. К смеси 1,5 г (0,01 моля) калиевой соли малеингидразида (I) и 10 мл ацетона при 0-5°C порциями добавляют 0,01 моля хлорида триметилазиниламмония (III). Затем продолжают перемешивание при 50-55°C до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают, промывают водой (табл. 1).

(-1-Алкил(фенил)-6-оксо-пиридазинил-3/оксиацетоуксусные эфиры Va-с. К раствору 1,5 г (0,01 моля) калиевой соли 1-алкил(фенил)-малеингидразида (I) в 10 мл диметилформамида при 5-10°C прикапывают 1 мл α -хлорацетоуксусного эфира. Продолжают перемешивание при комнатной температуре 5-6 ч, после удаления растворителя остаток промывают водой и отфильтровывают (табл. 2).

1-Алкил(фенил)-3-(2'-меркапто-4'-окси-6'-метилпиримидинил-5')-оксипиридазин-6-оны VIa-с. К алколят, полученному из 10 мл метанола и 0,7 г (0,03 г/ат) металлического натрия, прибавляют 0,8 г (0,01 моля) тиомочевины и 0,01 моля α -(пиридазонил)-оксиацетоуксусного эфира Va-с и кипятят на водяной бане 5-6 ч. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 20 мл воды и подкисляют уксусной кислотой до pH 7. Осадок отфильтровывают и промывают водой (табл. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC №А-370).

ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻՊԻՐԻԴԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՅԱՆ և Մ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Մալեինհիդրազիդի կալիումական աղի և 2,4-դիքլոր-6-մեթիլպիրիմիդինի ընտրողական փոխազդեցությունից ստացվում է 3-հիդրօքսի-6-(2'-քլոր-4'-մեթիլպիրիմիդինիլ-6')օքսիպիրիդազին: Վերը նշված աղը փոխազդում է նաև տրիմեթիլազինիլամոնիումի քլորիդների հետ, առաջացնելով համապատասխան ազինիլ(տրիազինիլ, պիրիմիդինիլ) օքսիպիրիդազիններ: Պիրիմիդինիլ-5-օքսիպիրիդազոնները ստացվում են α -(պիրիդազոնիլ)-օքսիացետոքսախաթթվական էսթերների հետերոցիկլացումից:

AZINYLOXYPYRIDAZINES

V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN and M. H. HOVHANNISYAN

By the selective interreaction of potassium salt of maleinhydrazide and 2,4-dichloro-6-methylpyrimidine 3-hydroxy-6-(2'-chloro-4'-methylpyrimidinyl-6')oxypyridazine is obtained. Above mentioned salt also reacts with trimethylazinylammonium chlorides forming corresponding azinyl(triazinyl, pyrimidinyl)oxypyridazines. Pyrimidinyl-5-oxypyridazines are obtained by heterocyclization of α -(pyridazonyl)-oxyacetic esters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды. М., Химия, 1987, с. 640.
- [2] Крафтс А., Химия и природа действия гербицидов. М., ИЛ, 1963, с. 235.
- [3] Crafts A.S., Currier H.B., Day B.E. //Hilgardia, 1958, №723, p. 27.
- [4] Stephenson G.R., Ries S.K. //Weed Sci., 1969, №17, p. 327.

СИНТЕЗ АЗИНИЛОКСИПИРИДАЗИНИЛПРОИЗВОДНЫХ
ОКСИКИСЛОТ И АРИЛОКСИЭТАНОЛОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН, М. Г. ОГАНИСЯН,
Л. А. ХАЧАТРЯН и А. П. ЕНГОЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 28 I 2002

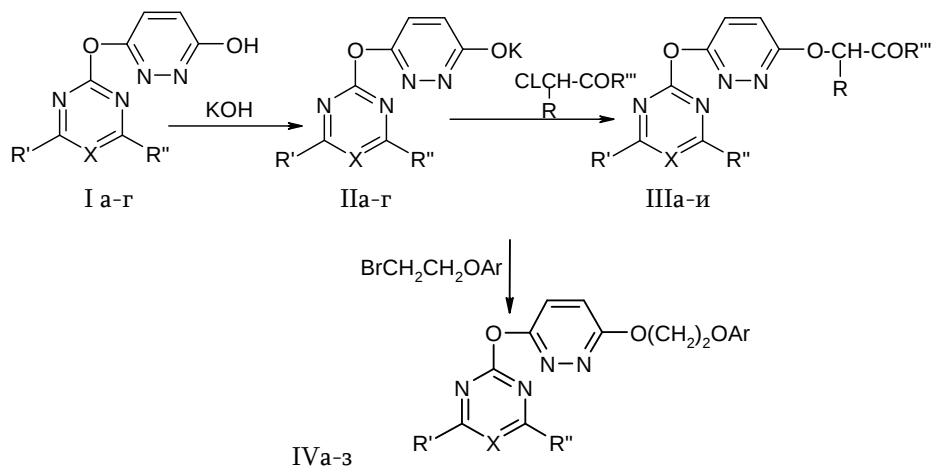
Ранее полученные пиримидинил(симм-триазинил)оксипиридазины I под действием едкого кали переведены в соответствующие О-калиевые соли II, которые подвергнуты алкилированию производными хлоруксусной и α -хлорпропионовой кислот с образованием ожидаемых карбоналкоксии(амидо)-алкилоксипиридазинилоксиазинов III.

В целях повышения липофильности соединений I получены арилоксиэтилокси-пиридазинилоксиазины IV.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Описанные ранее [1,2] азинилоксипиридазины, их О- и N-замещенные производные по своим основным структурным фрагментам, находясь в очевидной родственной связи со многими средствами химической защиты растений, являются потенциально возможными пестицидами и вместе с тем могут быть успешно применены в качестве полупродуктов синтеза нового ряда пестицидных препаратов. Высокая гербицидная активность гетерилоксифеноксипропионатов [3], например, этилового эфира 2-/4-(6-хлорохиноксалинил-2-окси)феноксипропионовой кислоты (препарат «тарга»), бутилового эфира 2-/4-(5-трифторметилпиридил-2-окси) феноксипропионовой кислоты (препарат «фузилад») и многих других, навела на мысль осуществить синтез и изучить производные азинилоксипиридазинилоксиалканкарбоновых кислот, которые, будучи ближайшими аналогами указанных выше препаратов, могли представить определенный интерес. В этой связи ранее полученные пиримидинил(симм-триазинил)оксипиридазины I под действием едкого кали были переведены в соответствующие О-калиевые соли II, которые далее проалкилированы производными хлоруксусной и α -хлорпропионовой кислот с образованием ожидаемых карбоналкоксии(амидо)алкилоксипиридазинилоксиазинов III.

В целях повышения липофильности соединений I, необходимой для обеспечения эффективного поступления препаратов в растения через их покровные ткани липоидного характера [4], из соединения I получены арилоксиэтилоксипиридазинилоксиазины IV действием на соли II арилоксиэтилбромидов, примененных нами ранее в поисках новых пестицидов [5,6].



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО- d_6 . Данные элементного анализа соответствуют рассчитанным.

Карбоналкокси(амидо)алкилоксипиридазинилоксиазины IIIa-и. К калиевой соли 0,01 моля азинилоксипиридазина I, полученной из 0,01 моля соответствующего азинилоксипиридазина и 0,7 г (0,01 моля) 84 % порошкообразного едкого кали в 5 мл ацетона, добавляют при перемешивании 0,01 моля соответствующего производного хлоруксусной или α -хлорпропионовой кислот в 10 мл диметилформамида и продолжают перемешивание при 55-60°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола или смеси этанол:вода (2:1) (табл.1).

Арилоксиэтилоксипиридазинилоксиазины IVa-з. К калиевой соли 0,01 моля II при перемешивании добавляют 0,01 моля арилоксиэтилбромида в 10 мл диметилформамида и продолжают перемешивание при 60-65°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из этанола (табл.2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC №А-370).

**ՕՔՍԻԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ԱՐԻԼՕՔՍԻԷԹԱՆՈԼՆԵՐԻ
ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻՊԻԴԱԶԻՆԻԼ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

**Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՑՅԱՆ, Մ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ**

Նախկինում ստացված պիրիմինիլ(սիմ-տրիազինիլ)օքսիպիրիդազինները (I) կծու կալիումի ազդեցությամբ վեր են ածվել համապատասխան Օ-կալիումական աղերի (II), որոնք հետագայում ենթարկվել են ալկիլման քլորքացախաթթվի և α -քլորպրոպիոնաթթվի ածանցյալներով: Արդյունքում ստացվել են սպասվելիք կարբոնալկօքսի(ամիդո)-ալկիլօքսիպիրիդազիններ: Պիրիմինիլ(սիմ-տրիազինիլ)օքսիպիրիդազինների լիպոֆիլությունը բարձրացնելու նպատակով ստացվել են արիլօքսիէթիլօքսիպիրիդազինիլօքսիպիրիդազինները (IV) վերը նշված աղերը II փոխազդեցության մեջ դնելով արիլօքսիէթիլբրոմիդներին հետ:

**SYNTHESIS AZINYLOXYPYRIDAZINYLDERIVATIVES OF OXYACIDES AND
ARYLOXYETHANOLS**

**V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN,
M. H. HOVHANNISYAN, L. A. KHACHATRYAN and A. P. ENGOYAN**

Previously obtained pyrimidinyl(sim-triazinyl)oxypyridazines were turned into corresponding O-potassium salts (II) by influence caustic potassium, which were alkylated by derivatives of chloroacetic and α -chloropropionic acids. In the result the expected carbonalkoxy(amido)alkyloxy pyridazinyl oxy-azines were obtained (III). With the purpose of to increase the lipophilness of pyrimidinyl(sim-triazinyl)oxypyridazines by interreaction of above-mentioned salts II with aryloxyethylbromides aryloxyethyloxy pyridazinyl oxyazines were obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В, Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 68.
- [2] Довлатян В.В, Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Енгоян А.П., Хачатрян Л.А. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 96.
- [3] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1988, т.33, №6, с.63.
- [4] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с.270.
- [5] Пат. №23 (1995), РА // Бюлл."Пром.соб.", 1995, №1.
- [6] Пат. №232 (1996), РА // Бюлл."Пром.соб.", 1996, №1.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №4, 2003 Химический журнал Армении

УДК 547.574+547.371

АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ β - ИЛИ γ -АМИНОСПИРТОВ

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

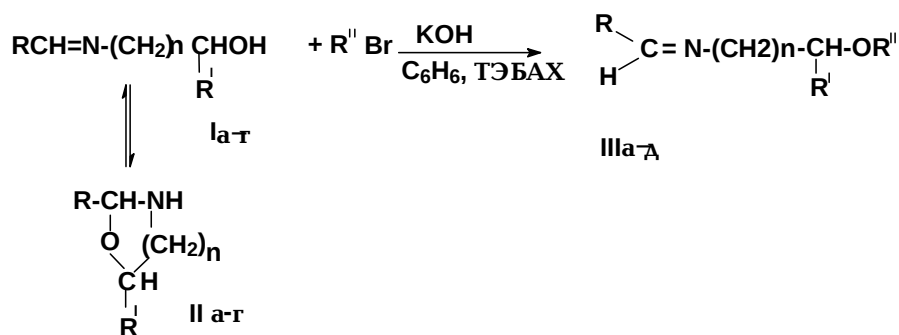
Поступило 24 V 2002

Продолжены исследования в области β - или γ -гидроксилсодержащих иминов с целью выяснения химического поведения кольчато-цепных таутомерных форм в отношении различных реагентов. Показано, что алкилирование β -гидроксиэтил- или γ -гидроксипропилбензальдиминов, способных проявлять кольчато-цепную таутомерию, в основной среде приводит к продуктам линейного таутомера, в то время как ацилирование – к продукту циклического таутомера.

Библ. ссылок 7.

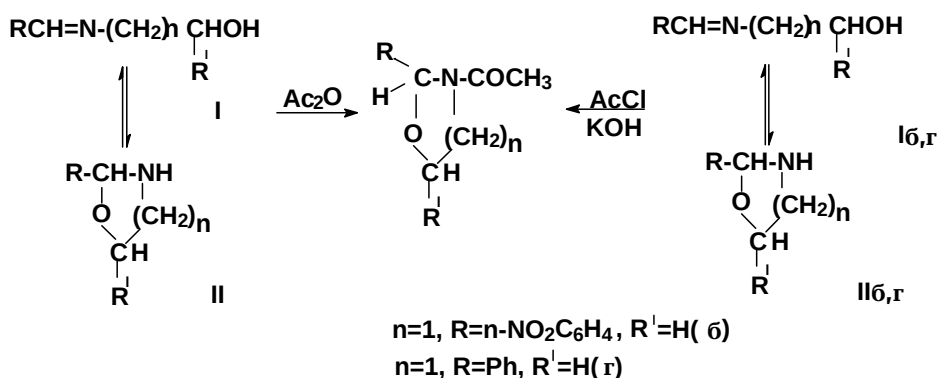
Ранее нами было показано [1], что региоселективность ацилирования β - или γ -гидроксилсодержащих ариальдиминов, способных проявлять кольчато-цепную таутомерию, зависит от их строения и характера ацилирующего агента, а также характера третичного амина, применяемого в качестве катализатора.

В настоящей работе исследовано алкилирование и ацилирование β - или γ -гидроксилсодержащих иминов I в присутствии едкого кали. Проведенные опыты показали, что при взаимодействии иминов I, не содержащих, по данным ЯМР ^1H , циклических таутомеров II, с алкил- и аллилбромидами в присутствии основания в среде абсолютного бензола при 50-60°C образуются только соответствующие простые эфиры III.



- $n=1, \text{R=Ph, R}'=\text{CH}_3, \text{R}''=\text{i-C}_4\text{H}_9 \text{ (a)}$
 $n=1, \text{R=i-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{R}'=\text{H, R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (á)}$
 $n=2, \text{R=Ph, R}'=\text{H, R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (â)}$
 $n=1, \text{R=Ph, R}'=\text{H, R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (ã)}$
 $n=1, \text{R=Ph, R}'=\text{CH}_3, \text{R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (ä)}$

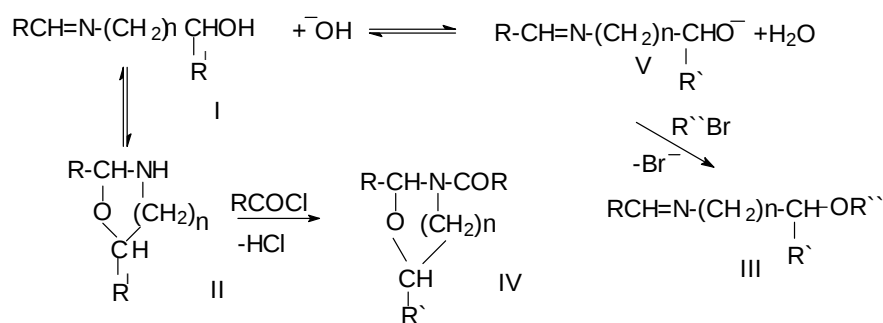
Такой ход реакции, как нам кажется, интересен в двух аспектах. Во-первых, алкилируется относительно более слабый нуклеофил (иминоспирт), в то время как с уксусным ангидридом, как ранее нами было показано [2], реагирует сильный нуклеофил – 1,3-оксазациклоалкан II.



Во-вторых, продукты алкилирования III являются удобными синтонами для получения аминоэфиров[3], некоторые из которых имеют широкое применение в народном хозяйстве [4,5], причем реализация их синтеза через этанол- и пропаноламины связана с определенными трудностями [6].

При ацилировании иминоспиртов I ацетилхлоридом в условиях, аналогичных применяемым при алкилировании, образуются соответствующие амиды ряда 1,3-оксазациклоалканов IV. Образование при алкилировании только O-производных гидроксиалкиларальдиминов, по-видимому, можно объяснить тем, что, поскольку алкилгалогениды в основном являются слабыми электрофилами, то при взаимодействии с ними направление реакции определяется силой основания V, а при использовании сильных электрофилов,

какими являются хлорангидриды карбоновых кислот, направление уже определяет сильный нуклеофил II.



Экспериментальная часть

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе “Mercury-300, Varian”(300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе “UR-20” и “Specord 75-R”.

Взаимодействие β -гидроксипропилбензальдими́на (Ia) с *n*-бутилбромидом. К смеси 3,26 г (0,02 моля) имина Ia, 1,4 г (0,025 моля) едкого кали и 0,3 г (0,0012 моля) ТЭБАХ в 20 мл бензола прикапывают 4,1 г (0,03 моля) бутилбромида при комнатной температуре, затем нагревают при 50-60°C в течение 4 ч. На следующий день отфильтровывают выпавшую соль и после отгонки растворителя перегонкой получают 2,7 г (61,6%) N-(β -бутоксипропилбензальдими́на (IIIa) с т. кип. 118-120°C/2 мм, n_D^{20} 1,5292. Найдено, %: N 5,04. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено, %: N 5,46. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д. (CCl_4); 0,88-1,42 м (ОН, CH_3 и C_3H_7); 3,28-4,22м (5H, $\text{NCH}_2\text{CHOCH}_2$); 7,2-7,82м (5H, C_6H_5); 8,31 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1636 (C=N); 1110. 1070 (C-O-C).

Взаимодействие β -гидроксиэтил-*p*-нитробензальдими́на (Iб) с аллилбромидом. Аналогично из 5,28 г (0,03 моля) имина Iб, 2 г (0,035 моля) едкого кали, 0,4 г (0,0017 моля) ТЭБАХ и 5,41 г (0,045 моля) аллилбромида в 30 мл бензола получают 4,7 г (67%) N-(β -аллилокси)этил-*p*-нитробензальдими́на (IIIб) с т.кип. 175-176°C/2 мм, n_D^{20} 1,5698. Найдено, %: N 11,65. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: N 11,96. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 3,51-4,13 м (6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$); 5,15 д.д. (2H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$); 5,77 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,68 д (2H, C_6H_4); 8,08 д (2H, C_6H_4); 8,31 с (CH=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1630 (C=N).

Взаимодействие γ -гидроксипропилбензальдими́на (Iв) с аллилбромидом. Аналогично из 3,3 г (0,02 моля) имина Iв, 1,4 г (0,025 моля) едкого кали и 2,7 г (0,02 моля) аллилбромида получают 2,4 г (51,1%) N-(γ -аллилокси)пропилбензальдими́на (IIIв) с т.кип. 128-130°C/3 мм, n_D^{20} 1,5322. Найдено, %: N 6,97. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено, %: 6,89. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 1,86 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,8-4,06 м (6H, NCH_2 и CH_2OCH_2); 5,11 м (2H,

CH₂=); 5.68 м (1H, CH=); 7.1-7.86 м (5H, C₆H₅); 8.13 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1630, 990, 920 (C=C), 1620(C=N).

Взаимодействие β-гидроксипропилбензальдими́на (Ia) с аллилбромидом.

Аналогично из 2,85 г (0,017 моля) ими́на Ia, 1,2 г (0,01 моля) едкого кали, 0,3 г (0,0012 моля) ТЭБАХ и 3,6 г (0,03 моля) аллилбромида получают 66% N-((-аллилокси)пропилбензальдими́на (IIIд) с т.кип. 115°C/2 мм, n_D²⁰ 1,5250. Найдено, %: N 6,55. C₁₃H₁₇NO. Вычислено, %: N 6,89. Спектр ЯМР ¹H, б, м.д. (CCl₄): 1,08 д.д. (3H, CH₃); 3,64-4,06 м (5H, NCH₂CHOCH₂); 5.02 м (2H, CH₂=); 5,73 м /1H, CH=); 7,07-7,77 м (5H, C₆ H₅); 8.22 с (1 H, CH=N). ИК спектр, (, см⁻¹: 1640, 990, 910 (C=C); 1630 (C=N).

Взаимодействие β-гидроксиэтилбензальдими́на (Iг) с аллилбромидом.

Аналогично из 7,45 г (0,05 моля) ими́на Iг, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали и 9 г (0,075 моля) аллилбромида получают 6 г (63,4%) N-(β-аллилокси)этилбензальдими́на (IIIг) с т.кип. 123-125°C/3 мм, n_D²⁰ 1,5336 [3]. Спектр ЯМР ¹H, б, м.д., (CD₃)₂CO: 3,77 м (4H, NCH₂OCH₂); 4д (2H, OCH₂); 5,14 д.д. (2H, CH₂=); 5,88м (1H, CH=); 7,34 м и 7,77 м (5H, C₆H₅); 8,34 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1650, 990, 910 (C=C), 1620 (C=N).

Взаимодействие β-гидроксиэтил-п-нитробензальдими́на (Iб) с ацетилхлоридом. К смеси 3,88 г (0,02 моля)ими́на Iб, 1,4 г (0,025 моля) едкого кали в 30 мл при 0–5°C добавляют по каплям 2,35 г (0,03 моля) ацетилхлорида, после чего смесь перемешивают при этой температуре 2 ч. На следующий день отфильтровывают выпавшую соль, удаляют растворитель и из остатка получают 4 г (84,7%) 3-ацетил-2-(п-нитрофенил)-1,3-оксазолидина (IVб) с т.пл. 87°[7].

Взаимодействие β-гидроксиэтилбензальдими́на (Iг) с ацетилхлоридом. К смеси 6 г (0,04 моля)ими́на Id, 2,24 г (0,04 моля) едкого кали в 30 мл при 0–5°C добавляют по каплям 3,5 г (0,044 моля) ацетилхлорида, после чего смесь перемешивают еще 2 ч при этой температуре. На следующий день смесь выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния. После удаления растворителей перегонкой получают 4,55 г (60%) 3-ацетил-2-фенил-1,3-оксазолидина (IVг), с т.кип. 142°C/2мм, n_D²⁰ 1,5440 [1].

β- ԿԱՄ Կ-ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻՑ ՍՏԱՅՎԱԾ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ԱՑԻԼՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱՆԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Նպատակ ունենալով պարզելու օդակա-գծային տաուտոմերների վարքը տարբեր ռեագենտների նկատմամբ շարունակվել են աշխատանքները β- կամ γ-հիդրօքսիլ խումբ պարունակող հիմինների բնագավառում: Ցույց է տրվել, որ հիմնային միջավայրում β- կամ γ-հիդրօքսիհիմինների, որոնք կարող են առաջացնել օդակա-գծային տաուտոմերիա, ալկիլմանր մասնակցում է գծային տաուտոմերը, առաջացնելով համապատասխան արգասիքներ:

THE ALKYLATION OF THE β - HYDROXYETHYL- AND γ -HIDROXYPROPYL- BENZALDIMINES

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

It has been continued investigations in the region of β - and γ -hydroxycontenenting imines with the aim to ascertain of the chemical behavior of ring-chain tautomer forms in relation to different reactants. It has been shown, that the alkylation of β -hydroxyethyl-and γ -hydroxypropylbenzaldimines, which have the ability to develop of ring chain tautomerism, is carry out to linear products in the basic medium, at the same time the acylation by acetyl chloride – to ring product. It has been given the explanation about of change of the direction of the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Аттарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 161.*
- [2] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №4, с. 19.*
- [3] *Довлатян В.В., Аветисян Ф.В. Аттарян О.С., Геворгян Р. А., Киноян Ф. С., Мецбурян Дж. А. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с. 113.*
- [4] *Hayashi Y., Shirai F., Shimizu T., Nayano T., Teramura K. // J.Amer. Oil Chem.Soc., 1985, v. 62, №3, p. 555.*
- [5] *Chatuzvedi A.K., Sastry B.V.R. // Arch.Int.Pharmacodyn Ther., 1985 v.277 (I), p.15. C.A. 1985, 103, 205567g.*
- [6] *Торосян Г.О., Назаретян А.Х., Маилян Н.Ш., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1987, т. 40, №10, с. 661.*
- [7] *Дашкевич Л. Б., Шепель Ф. Г. // ХГС, 1965, №5, с. 654.*

О НЕПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА БОЛДУИНА ДЛЯ ЦИКЛИЗАЦИИ
НЕКОТОРЫХ β -ИМИНОСПИРТОВ

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

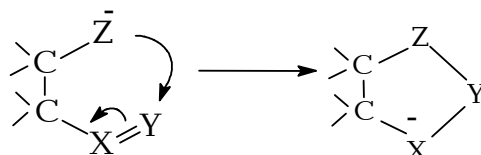
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 VI 2002

Обсуждаются данные, получающиеся при ацилировании иминов указанного строения, с целью выяснения причины неприменимости правила Болдуина для 5-эндо-тригональной циклизации некоторых β -иминоспиртов. Высказано предположение, согласно которому, циклизация не является одностадийной, и поэтому правило Болдуина не соблюдается. На отдельных модельных соединениях показана правильность этих соображений.

Библ. ссылок 6.

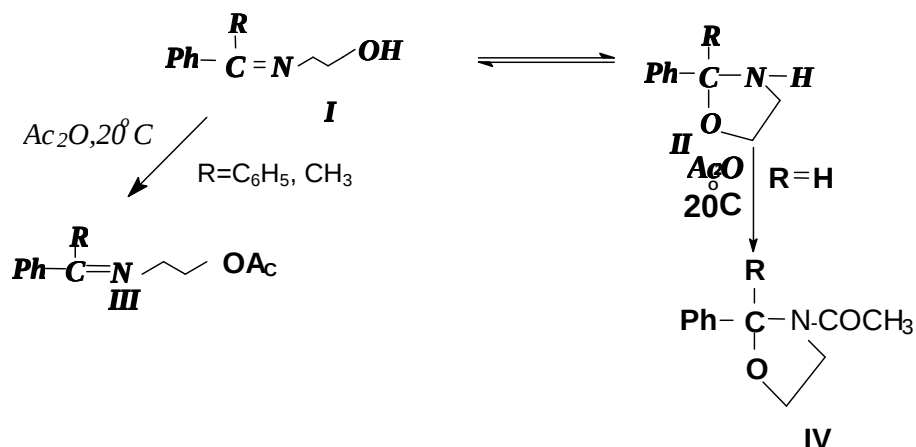
Согласно правилу Болдуина, 5-эндо-циклизация тригональных систем считается невыгодной [1]:



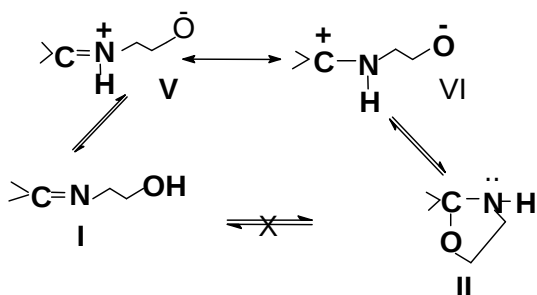
Это означает, что если в жестких условиях такой процесс все-таки протекает, то это связано с некоторым нарушением обычных валентных углов и межатомных расстояний. В отличие от сказанного, Астудилло с сотр. [2] показали, что аналогичная циклизация (таутомеризация) наблюдается даже при комнатной температуре в случае некоторых β -иминоспиртов I [$Z=OH$; $X=Y=N=C$]. Это дало авторам повод утверждать, что указанный пункт правила Болдуина не соответствует действительности. Забегая вперед, отметим, что для любого правила важны нахождение области его применения и, конечно, те соображения, которые выявляют причины, из-за чего оно не действует.

На наш взгляд, в данном случае говорить о неприменимости правила Болдуина неправомерно, поскольку не приводятся данные, касающиеся механизма циклизации β-иминоспиртов.

В настоящей работе обсуждаются данные, полученные при ацилировании β-иминоспиртов. Они освещают некоторые детали механизма по затронутому вопросу. Так, ранее [3] нами было показано, что при ацилировании β-иминоспиртов, представляющих собой смесь кольчато-цепных таутомерных форм, можно создать такие условия, при которых реагирует только один таутомер, причем интересно, что с уксусным ангидридом соответствующие сложные эфиры III образуются при комнатной температуре.



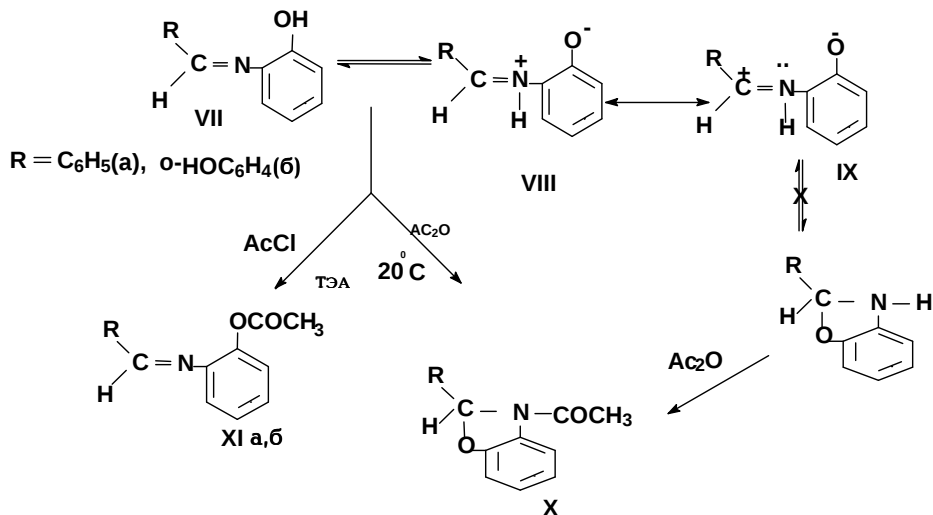
Последнее обстоятельство говорит о том, что в процессе таутомеризации, по-видимому, образуется более нуклеофильный реагент, чем спирт I. Нетрудно догадаться, что этим нуклеофилом может являться иммониевая соль V. Ее образованием и можно объяснить движущую силу таутомерного превращения.



Из приведенной схемы видно, что замыкание в цикл не происходит непосредственно с участием β-иминоспирта I. Предшественником циклического таутомера II, видимо, является цвиттер-ион VI, в котором угол CNC, по сравнению с углом в имине I, намного меньше, что позволяет концевым атомам связующего звена достигнуть подходящей для циклизации

геометрии. Из сказанного следует, что если тригональная система в 5-эндо-циклизации непосредственно не участвует, тогда правило Болдуина может и не действовать.

Если сказанное верно, то можно было ожидать, что при создании дополнительных геометрических затруднений в связующем звене (-иминоспиртов указанное правило будет сохранять свою силу. И действительно, смешение при 20°C уксусного ангидрида с ариальдимином о-аминофенола УП, где образование соответствующей иммониевой соли VIII и ее цвиттер-иона IX облегчено, а его циклизация затруднена, не привело к образованию продуктов ацилирования, а при взаимодействии с ацетилхлоридом образовался лишь продукт О- ацилирования XI.



R=C₆H₅(a); o-CH₃ COO-C₆H₄(б).

Экспериментальная часть

ЯМР ¹H спектры сняты на приборе "Mercury – 300" (300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord 75-R".

Взаимодействие N-(о-гидрокси)фенилбензальдими́на (VIIa) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. К смеси 4 г (0,02 моля) имина VIIa [4] в 10 мл бензола и 7 мл триэтиламина при температуре 5°C и постоянном перемешивании добавляют по каплям 2,3 г (0,03 моля) ацетилхлорида. Затем при этой температуре продолжают перемешивание еще 3 ч. На следующий день отфильтровывают выпавшую органическую соль, промывают абсолютным эфиром и после отгонки растворителей получают 3,5 г (73%) N-(о-ацетокси)фенилбензальдими́на (XIa) [5] с т. кип. 180°C/2 мм, n_D²⁰ 1,6202, т. пл. 93°C (из этил. сирта). ЯМР ¹H спектр, б, м.д. (ДМСО): 2,14 с (3H, CH₃CO); 6,85-8,0 м (9H, C₆H₅ и C₆H₄); 8,40 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1750-1760 (COO), 1630 (C=N).

Взаимодействие N-(о-гидроксифенилсалицилальдими́на (VIIб) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. Аналогично из 2,13 г (0,01 моля) имина VIIб [6], 7 мл бензола, 5 мл триэтиламина и 2,3 г (0,03 моля) ацетилхлорида получают 2 г (65,6%) N-(о-ацетокси)фенил-(о-ацетокси)бензальдими́на (XIб) с т. пл. 70° (из этил. спирта). ЯМР ¹H спектр, б, м.д. (СДCl₃): 2,17 ш (6H, 2CH₃CO); 6, 84-7, 51 м (8H, 2C₆H₄); 8,44ш (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1760 (COO), 1625 (C=N). Найдено, %: C 67,95; H 4,82; N 5,60. C₁₇H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 68,68; H 5,05; N 4,71.

ՈՐՈՇ β -ԻՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՑԻԿԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԲՈԼԴՈՒՆԻ ԿԱՆՈՆԻ ԱՆԳՈՐԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

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

Նպատակ ունենալով պարզելու Բոլդուինի կանոնի անգործելիությունը որոշ β -իմինասպիրտների 5-էնդո-տրիգոնալ ցիկլման ռեակցիայում քննարկվել են նշված կառուցվածքի իմինների ացիլման ժամանակ ստացված տվյալները: Ելնելով վերջիններից, առաջ են քաշվել որոշակի դատողություններ, համաձայն որոնց ցիկլացումը հանդիսանում է ոչ միափուլ, որով էլ հասկանալի է դառնում Բոլդուինի կանոնի անգործելիության պատճառը: Առանձին մոդելային միացությունների վրա ցույց է տրվել այդ դատողությունների ճշտությունը:

ABOUT THE INAPPLICABILITY OF BALDWIN'S RULE FOR CYCLIZATION OF SOME β -IMINOALCOHOLS

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

It has been discussed of date the resulting by the acylation of imines of indicated structure with aim to ascertain of inapplicability of Baldwin's rule for 5-endo-trigonal cyclization of some β -iminoalcohols. Are expressed on opinion, that if cyclization is not singlstage process, is formally disallowed. On individual model compounds it has been shown, what these considerations is correct.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Baldwin J.E. // Chem. Communs, 1976, p. 734.
- [2] Astudillo M.E.A., Chokotho N.C.J., Jarvis T.C., Jonson C.D., Levis CC, McDonnell P.D. // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p. 5919.
- [3] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №4, с. 16.
- [4] Jane T.J. Kandathil A.J. // J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, №18, p. 3782.
- [5] Bell F., Kenyon J.W. // J. Chem. Soc., 1926, p. 1893.
- [6] Ledbetter J. W. // J. Phys. Chem., 1967, v. 71. p. 2351.

ПРОПИЛАЦЕТИЛЕН В РЕАКЦИЯХ С СН-КИСЛОТАМИ

Ж. А. ЧОБАНЯН, Н. Г. ОБОСЯН, Г. Х. АСЛАНЯН и А. О. ДАНИЕЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

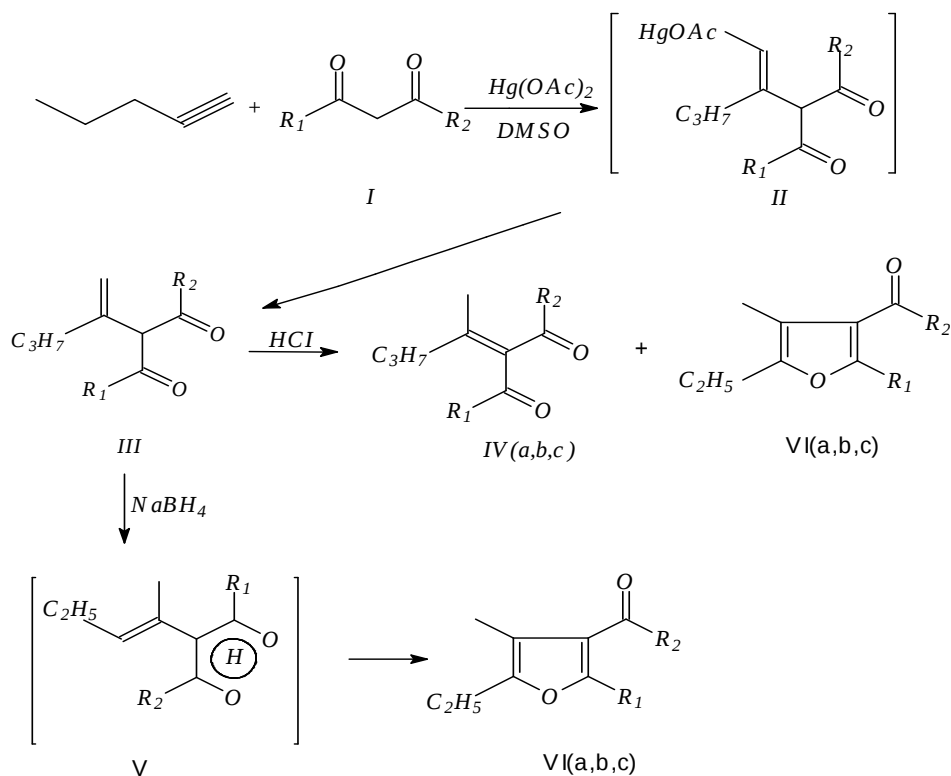
Поступило 8 V 2003

Исследована реакция взаимодействия пропилацетилена с СН-кислотами в присутствии эквимольного количества ацетата ртути. Изучена реакция щелочного расщепления дикетонов.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

Реакции сопряженного присоединения нуклеофилов к непредельным системам с применением электрофильного содействия солей ртути в последние годы явились объектом детального изучения [1-4]. В частности, ранее было показано, что бутил- и фенилацетилены гладко реагируют с СН-кислотами (ацетилацетоном, ацетоуксусным эфиром и димедоном); найдены условия для осуществления внутримолекулярной циклизации промежуточных ненасыщенных дикарбонильных соединений в производные фурана [5]. Однако все предыдущие попытки вовлечения пропилацетилена во взаимодействие с СН-кислотами оказались тщетными

Исходя из данных соображений, нам казалось целесообразным найти условия вовлечения указанного соединения в реакцию с СН-кислотами. И действительно, варьированием условий реакции (молярное соотношение реагентов, температура и полярность растворителя) было найдено, что, судя по выходам продуктов, оптимальным следует считать проведение процесса в присутствии эквимольного количества ацетата ртути при 65-70°C в ДМСО.



где а) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, б) $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$, в) $\text{R}_1+\text{R}_2= -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$.

В этих условиях при взаимодействии пропилацетилена с ацетилацетоном, ацетоуксусным эфиром и димедоном образуются фурановые производные VI (а,б,в), если промежуточный ртутьсодержащий интермедиат (II) демеркурировать боргидридом натрия. По всей видимости, экзометиленовая связь (III) трансформируется в двойную связь, находящуюся в β,γ -положении по отношению к карбонилу, что способствует образованию енольной формы (V). Таким образом, соединения ряда фурана (VI) – результат внутримолекулярной циклизации с последующей ароматизацией. Если при восстановлении ртутьорганического соединения (II) боргидридом натрия единственным продуктом являются фурановые производные (VI), то при протонолизе связи C-Hg соляной кислотой образуется смесь циклических (VI) и линейных(IV) продуктов, соотношения которых по ГЖХ приводятся в табл. 1.

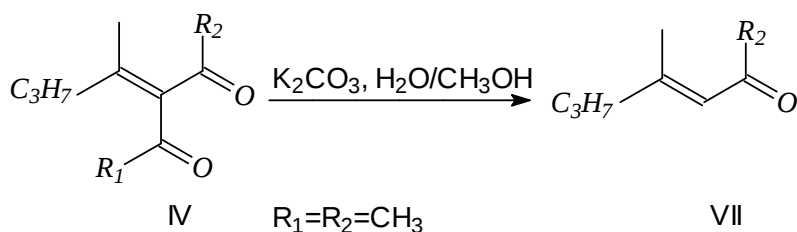
Наблюдаемое соотношение продуктов реакции можно объяснить тем, что часть промежуточного соединения (III), независимо от природы восстанавливающего агента, находится в енольной форме (V). Большие количества фуранового производного в случае взаимодействия пропил-ацетилена с ацетилацетоном, по-видимому, объясняются тем, что енольная форма вышеуказанной СН-кислоты изначально доминирует в равновесной смеси вследствие большей стабилизации внутримолекулярной водородной связью (хелатирование) и сопряжением между двойной связью и карбонильной

группой [6]. Структуры соединений IV и VI установлены методами ИК спектроскопии и ЯМР ^1H . Критерии структурного отнесения соединений, подобных IV и VI, описывались ранее [5,7].

Таблица 1

Реагирующая СН-кислота	Соотношение продуктов восстановления соляной кислотой по ГЖХ, %	
	VI	IV
Ацетилацетон	40	60
Ацетоуксусный эфир	15	85
Димедон	7	93

Далее оказалось целесообразным изучить поведение непредельных дикетонов (IV) в условиях щелочного расщепления. Было установлено, что эти соединения подвергаются расщеплению поташом в водно-метанольной среде, приводя преимущественно к соединениям (VII).



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре “Mercury-300” (Varian, 300 МГц), ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20”. ГЖХ анализ осуществлен на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м x 0,2 мм, с SE-30, газ-носитель-азот, скорость газа – 30 мл/мин.

Взаимодействие пропилацетилен с СН-кислотами. Ацетат ртути (0,05 моля) растворили в 60 мл ДМСО, медленно добавляя пропилацетилен (0,05 моля). Перемешали, добавили свежеприготовленную натриевую соль соответствующей СН-кислоты (0,05 моля), растворенную в ДМСО и нагревали при 65-70° в течение 8-20 ч (продолжительность нагрева приводится в табл. 2). Промежуточное ртутьорганическое соединение восстанавливали двумя путями: а) к реакционной смеси прибавили порошкообразный NaBH₄, перемешивали 2 ч и добавили водно-эфирную смесь (2:1), экстрагировали эфиром и перегоняли;

б) к реакционной смеси прибавили HCl (60 мл), интенсивно перемешивали, экстрагировали эфиром и перегоняли.

Получение 3-гептен-4-метил-2-она. 0,01 моля (1,4 г) поташа, 0,03 моля воды (5,4 г) и 2,5 мл метанола перемешивали до растворения поташа и по каплям прибавляли 1,68 г (0,01 моля) дикетона (IVa). Реакционную смесь кипятили до полного расщепления исходного соединения. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе гептан – эфир, 1:1, проявка проводилась раствором KMnO₄. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, экстракты сушили над MgSO₄. После отгонки эфира остаток (0,5 г) очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40-100 мкм), элюент – гептан-эфир, 4:1, контроль по ТСХ – гептан – эфир, 1:1 (R_f = 0,38). Выходы продуктов и физико-химические параметры полученных продуктов приведены в табл. 2.

ՊՐՈՊԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՆ-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ, Գ. Խ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ա. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Հետազոտվել է պրոպիլացետիլենի փոխազդեցությունը ՇՆ-թթուների հետ սնդիկի ագեստատի համարժեք մոլային քանակների ներկայությամբ: Ուսումնասիրվել է չհազեցած դիկետոնների հիմնային ճեղքման փոխարկումը:

THE TREATMENT OF PROPYLACETYLENE WITH CH-ACIDS

J. A. CHOBANYAN, N. G. HOBOSYAN, G. Kh. ASLANYAN and A. H. DANIELYAN

The treatment of some CH-acids with propylacetylene promoted by mercuric acetate and basic decomposition of diketones was investigated. The corresponding furane derivatives and unsaturated ketones were isolated and characterized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баданян Ш.О., Давтян С. Ж., Чобанян Ж. А., Вардапетян С.К. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, 17, с. 407.
- [2] Seyfert D.M. J.Organomet. Chem., 1977, v. 143, p. 153.
- [3] Карташов В.Р., Соколова Т.И., Фроловская О.А., Малисова И. В., Гришин Ю.К., Зефиоров Н.С. // Изв. Акад. наук, Сер. хим., 1995, №9, с. 1843.
- [4] Bassetti M., Floris B., Spadafora G. // J.Org.Chem., 1989, v. 54, p. 5934.
- [5] Баданян Ш.О., Чобанян Ж. А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ЖОрХ, 1997, т. 53, вып. 1, с. 27.
- [6] Gero A. // J.Org.Chem., 1954, v. 19, p. 1960.
- [7] Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Баданян Т.Л. // ЖОрХ, 1993, т. 29, вып. 5, с. 106.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.743.22+678.046+620.172.24

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, НАПОЛНЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕЛОМ

С. М. АЙРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 XII 2003

Исследованы деформационно-прочностные свойства композитов на основе пластифицированного поливинилхлорида, наполненного мелом, обработанным латексами поливинилацетата и сополимера винилацетат-кртоновая кислота, а также для сравнения необработанным мелом. Показано, что модификация мела карбоксилатным сополимером, несмотря на несовместимость модификатора и матричного полимера, приводит к наибольшему усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, что позволяет в некотором пределе степеней наполнения получать композиты, сравнимые по прочностным показателям с материалами, наполненными необработанным мелом. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при малых удлинениях свойства композитов в значительной мере определяются адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, а при более высоких степенях растяжения основным фактором становится отслоение поливинилхлорида от частиц наполнителя.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Обработка дисперсных наполнителей латексами полимеров открывает широкие возможности для получения модифицированных наполнителей с самыми различными по химической природе покрытиями [1-3]. Модифицированные таким образом наполнители можно вводить в полимерную матрицу как методом полимеризационного наполнения [4], так и традиционным путем механического смешения. Наполняемый полимер при этом может быть идентичным полимерному модификатору либо другим, что позволит получать композиты с различной гаммой свойств.

В данной работе исследована возможность наполнения пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) мелом, модифицированным латексами

гомополимера винилацетата (ВА) или его сополимера (СПЛ) с кротоновой кислотой (КК).

Целью данного исследования было выяснение возможности использования наполнителей, обработанных полимерами несовместимыми с матричным, т. е. определение границ применения такого рода наполнителей.

Экспериментальная часть

Синтез латексов поливинилацетата (ПВА) и СПЛ ВА с КК (содержание кислоты – 1 мол. %) осуществляли по методике, описанной в [5]. Модификацию природного, обогащенного мела осуществляли путем добавления латекса к интенсивно перемешиваемой водной суспензии наполнителя при комнатной температуре. Необработанный и модифицированный мел (степень модификации 10 масс. %) совмещали с ПВХ марки И-40-13 на смесительных вальцах при 130°C. Материалы прессовали при 160°C и давлении 15 МПа. Разрушающее напряжение при разрыве (σ_p), предел текучести (σ_T), относительное удлинение при пределе текучести (ϵ_T) и разрыве (ϵ_p), а также начальный модуль упругости при растяжении (E) определяли по диаграммам растяжения, на разрывной машине фирмы JJ Instruments при скорости деформации 50 мм/мин.

Таким образом, получены три типа композитов на основе пластифицированного ПВХ, наполненные необработанным мелом (композит-1), мелом, модифицированным ПВА (композит-2) и СПЛ (композит-3).

Результаты и их обсуждение

Зависимости относительного модуля упругости от объемной степени наполнения (рис. 1) свидетельствуют о том, что максимальными значениями E обладают композиты, наполненные мелом, модифицированным СПЛ, а наименьшими – материалы на основе необработанного наполнителя. Причем данная зависимость для композита, наполненного модифицированным ПВА мелом, практически совпадает с теоретической кривой, рассчитанной по уравнению Гута-Смолвуда [6], предсказывающего умеренное возрастание модуля при введении неусиливающих наполнителей в эластичную матрицу:

$$E_k/E_n = 1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2,$$

где E_k/E_n – относительный модуль (E_k и E_n – модули упругости композита и ненаполненного матричного полимера, соответственно), φ – объемная доля наполнителя.

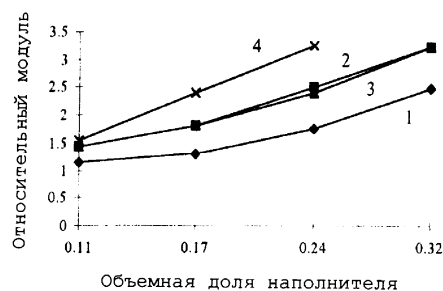


Рис. 1. Зависимости относительного модуля упругости композитов от объемной доли наполнителя. Композиты на основе: необработанного мела (1); мела, модифицированного латексом ПВА (2); теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению Гута-Смолвуда (3); мела, модифицированного латексом СПЛ (4).

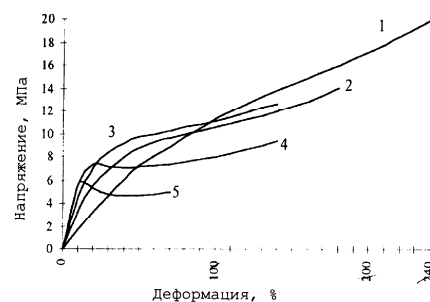


Рис. 2. Диаграммы деформация-напряжение ПВХ (1) и композитов на основе мела, модифицированного латексом СПЛ при объемных долях наполнителя: 0,11 (2); 0,17 (3); 0,24 (4); 0,32 (5).

Очевидно, применение карбоксилатного модификатора приводит к усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, возможно, за счет химического взаимодействия кислотных групп СПЛ с мелом.

На рис. 2 представлены диаграммы напряжение-деформация при растяжении ПВХ и материалов на основе модифицированного СПЛ мела, которые по своему характеру идентичны аналогичным зависимостям для двух других типов композитов. Увеличение объемной доли наполнителя в композите до 0,24 и выше приводит к появлению предела текучести, что связано с отслаиванием полимера от частиц наполнителя за счет разрушения адгезионных связей на границе раздела фаз и образованием микротрещин [7]. Этот процесс имеет место и при более низких степенях наполнения, однако с увеличением последней он проявляется четче. Предел текучести для всех видов композитов практически один и тот же (табл.), хотя казалось, что у материалов на основе модифицированного мела (особенно в случае сополимерного модификатора) этот показатель должен быть выше. Однако электронно-микроскопические снимки модифицированных наполнителей свидетельствуют о том, что полимерный модификатор не образует сплошного покрытия на меле [5], т. е. часть его контактирует непосредственно с ПВХ. И если при малых удлинениях, т. е. в тех областях деформации, где определяется E , и когда практически не имеет место отслоение полимерной матрицы, значительным является вклад адгезионного взаимодействия полимерного модификатора с мелом, то при более высоких степенях растяжения основным определяющим фактором, ответственным за появление предела текучести, становится отслоение ПВХ от частиц наполнителя.

Деформационно-прочностные свойства ПВХ и композитов на его основе

Образец	Объемная доля наполнителя	E , МПа	σ_t , МПа	ε_t , %	σ_p , МПа	ε_p , %
ПВХ	0	27,5	—	—	20,0	240
Композит-1	0,11	32,0	—	—	15,3	238
	0,17	35,9	—	—	13,2	232
	0,24	48,7	6,1	32	10,5	210
	0,32	68,6	6,5	20	8,1	169
Композит-2	0,11	39,4	—	—	14,5	205
	0,17	50,0	—	—	11,0	194
	0,24	71,4	6,1	20	7,8	146
	0,32	88,7	6,2	14	5,5	114
Композит-3	0,11	43,0	—	—	14,5	187
	0,17	66,2	—	—	13,0	146
	0,24	90,0	7,3	20	9,4	140
	0,32	94,3	6,3	14	5,0	71

Причем это отслоение должно проявляться приблизительно при одних и тех же напряжениях, при условии примерного равенства параметров структурной организации композитов, в частности, пределов размеров агломератов частиц наполнителя, что, по-видимому, имеет место, т. к. начальные дисперсные составы модифицированного и необработанного мела довольно близки [5].

Уменьшение σ_p и ε_p материалов, наполненных модифицированным мелом, по сравнению с композитами ПВХ-необработанный мел, обусловлены, по-видимому, несовместимостью полимеров матрицы и модификатора (табл.), приводящему к ухудшению структурной однородности полимерных прослоек между частицами наполнителя, особенно по мере увеличения степени наполнения.

Совокупность полученных данных дает возможность предположить, что модификация мела латексом карбоксилатного СПЛ, несмотря на несплошное покрытие поверхности частиц наполнителя и несовместимость с ПВХ, все-таки приводит к увеличению эффективности передачи нагрузки на наполнитель, чем и объясняется повышение σ_p (при объемных долях наполнителя 0,17 и 0,24) и уменьшение ε_p по сравнению с композитами на основе мела с гомополимерным покрытием и, что позволяет в некотором диапазоне степеней наполнения получать материалы, близкие по своим прочностным характеристикам к композициям ПВХ-необработанный мел.

По всей вероятности, введение в композиты, наполненные модифицированным мелом, добавок, обладающих частичной совместимостью как с полимерным модификатором, так и с матрицей, позволит улучшить прочностные показатели соответствующих материалов.

**ՁԵՎԱԾՈՒՎԱԾ ԿԱՎՃՈՎ ԼՅՈՆՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ
ԴԵՖՈՐՄԱՑԻՈՆ-ԱՄՐԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ստացվել են երեք տիպի կոմպոզիտներ պլաստիֆիկացված պոլիվինիլքլորիդի (ՊՎԲ) հիման վրա՝ լցնված չմշակված, պոլիվինիլացետատի և վինիլացետատ-կրոտոնաթթու համապոլիմերների լատեքսներով ձևափոխված կավիճներով և ուսումնասիրվել են նրանց մեխանիկական հատկությունները: Ցույց է տրվել, որ համապոլիմերային ձևափոխիչի օգտագործումը առավելագույնս է նպաստում ադիզիոն փոխադեցության աճին միջֆազային սահմանի վրա, որը և թույլ է տալիս լցնման որոշ սահմաններում ստանալ նյութեր, որոնք իրենց ամրությամբ մոտ են ՊՎԲ-չմշակված կավիճ կոմպոզիտներին: Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ փոքր դեֆորմացիաների տիրույթում կոմպոզիտների հատկությունները պայմանավորված են հիմնականում միջֆազային ադիզիայով, իսկ մեծ դեֆորմացիաների դեպքում հիմնական գործոն է դառնում ՊՎԲ-ի շերտերի տարանջատումը կավճի մասնիկների մակերեսից:

**STRESS-STRAIN PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE FILLED
WITH MODIFIED CHALK**

S. M. HAYRAPETYAN

The comparative mechanical characteristics for polyvinyl chloride filled with untreated chalk, the chalk coated by polyvinyl acetate and vinyl acetate-crotonic acid copolymer have been investigated. The chalk surface treatment with modifiers, especially, with carboxylated copolymer in spite of their incompatibility with polyvinyl chloride (PVC) leads to interfacial adhesion enhancement. In the range of small elongation, where the exfoliation of polymer layers from the filler surface practically does not take place, the composite properties are conditioned, on the whole, by the interfacial adhesion. At further elongation the basic factor responsible for yield point appearance is the PVC layers exfoliation from the chalk particles surface. The increased interfacial adhesion due to application of the copolymeric modifier permits to get materials having the strength close to the composites filled with uncoated chalk.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Асеева Г.К., Риснина М.А., Бунаков А.М., Майзелис Б.А.* // Каучук и резина, 1986, №9, с.16.
- [2] *Айвазян Г.Б., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Акопян Л.А.* // ДАН Арм.ССР, 1987, т.85, №5, с.212.
- [3] *Даниелян А.В., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А., Мацоян С.Г.* // Пласт. массы, 1986, №6, с.757.
- [4] *Айрапетян С.М., Айвазян Г.Б., Акопян Л.А., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №12, с.757.
- [5] *Айрапетян С.М., Покрикян Г.В., Бадалян А.К., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.392.
- [6] *Guth E.* // J. Appl. Phys., 1944, v.15, p.758.
- [7] *Nielsen L.* // J. Composite Mater., 1967, v.1, p.100.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661+664+668.394+668.395+668.7

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВАНИЯ ШИФФА
ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АМИНОКИСЛОТ**

**А. С. САГИЯН, К. И. ЕГИЯН, К. И. АТАЯН,
С. Р. КАГРАМАНЯН и А. Е. АГАДЖАНИЯН**

Научно-исследовательский институт "Биотехнология", Ереван

Поступило 18 II 2002

Исследовалась возможность отделения первичных и вторичных аминокислот с использованием способности первичных аминокислот образовывать основания Шиффа с альдегидами в виде медных комплексов в статических условиях и в виде свободных оснований Шиффа в динамических условиях. Установлены оптимальные параметры, обеспечивающие эффективное отделение вторичной аминокислоты L-пролина от сопутствующих первичных аминокислот. Показана высокая степень очистки L-пролина от сопутствующих аминокислот в случае смолы АВ-17-8 в 5-сульфосалицилальдегидной форме с 50% насыщенностью альдегидом. На основании полученных результатов разработан эффективный малоотходный технологичный метод выделения и очистки L-пролина из ферментационных растворов микробиологического производства, обеспечивающий высокий выход (>90%) и качество целевой аминокислоты (>99%).

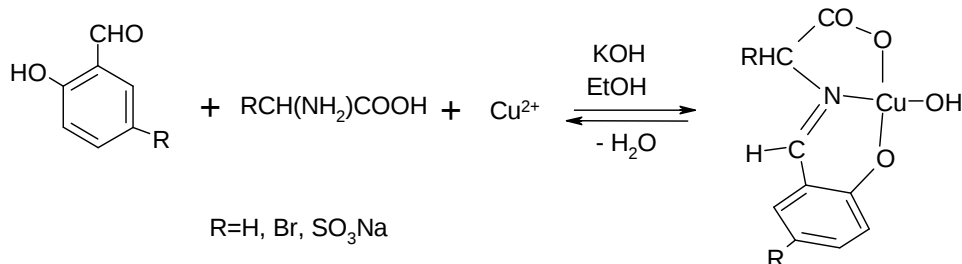
Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Аминокислоты белкового происхождения являются важными компонентами многих физиологически и фармакологически активных препаратов [1-3]. В связи с получением новых высокоактивных штаммов продуцентов аминокислот в последнее время микробиологический метод их получения вытесняет из практики применение в производстве других методов. [4]. Особенности микробиологического производства обусловлены также успешным решением вопросов отделения целевой аминокислоты из смеси сопутствующих аминокислот, образующихся в процессе биосинтеза [5, 6].

В настоящей работе приводятся результаты по исследованию реакции образования стабильных оснований Шиффа первичных аминокислот с салициловым альдегидом и его производными в статических условиях в виде

медных комплексов и в динамических условиях в виде свободных оснований Шиффа и их использованию в процессах выделения L-пролина из ферментационных растворов микробиологического производства. Статические опыты проводились при непрерывном перемешивании в щелочной среде этанола при 50 °С добавлением альдегида и CuSO₄ к модельной смеси аминокислот – L-пролина (86,0 г/л), L-валина (10 г/л), L-лейцина (2,2 г/л), L,D-аланина (3,2 г/л), L-глутаминовой кислоты (1,4 г/л) и глицина (1,2 г/л) (соотношение аминокислот выбрано в соответствии с аминокислотным составом ферментационных растворов (схема 1).

Схема 1



За ходом реакции образования медных комплексов оснований Шиффа аминокислот и альдегидов следили методом ТСХ по уменьшению концентрации сопутствующих L-пролину аминокислот в растворе (табл. 1). Как видно из таблицы, связывание первичных сопутствующих аминокислот с салициловым альдегидом и его производными происходит не количественно, что, по-видимому, связано с обратимостью реакции образования оснований Шиффа в статических условиях. Кроме этого, в процессе образования шиффовых оснований первичных аминокислот происходит частичная конверсия L-пролина (~10%).

С целью повышения стабильности оснований Шиффа первичных аминокислот и увеличения выхода реакции их образования была исследована возможность проведения ее в динамическом режиме с использованием анионо-обменных смол, как реакции на основе полимеров. Ответственным этапом подобных процессов является получение эффективных носителей (матрица) реакционноспособных частиц альдегида (противоион). В качестве матрицы исследовались анионообменные смолы ЭДЭ-10П, АВ-17-8, АВ-17-6 и АВ-17-2П, а в качестве противоиона – салициловый альдегид, 5-бромсалициловый альдегид и 5-сульфосалициловый альдегид. Альдегидные формы смол получали пропусканием 3-4 объемов 15% водно-спиртовых растворов салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов и водного раствора натриевой соли 5-сульфосалицилового альдегида через ионообменные колонки со смолами в ОН⁻ форме. В случае 5-сульфосалицилового альдегида одновременно получали смолу с 50% насыщенностью альдегидом в статических условиях обработкой анионитов водным раствором натриевой соли 5-сульфосалицилового альдегида при перемешивании в мольном соотношении альдегид/обменная емкость смолы = 0,5/1 (схема 2).

Таблица 1

Результаты опытов по связыванию сопутствующих L-пролину аминокислот из модельного раствора смеси аминокислот (г/л) L-Pro-86,0; L-Val-10,0; D,L-Ala-3,2; L-Leu-2,2; L-Glu-1,4; Gly-1,2 в виде медных комплексов оснований Шиффа с альдегидами в статических условиях при 50°C

N п/п	Наименование альдегида	Время, ч	Концентрация аминокислот, г/л						Степень связывания САК****, %
			L-Pro	L-Val	D,L-Ala	L-Leu	L-Glu	Gly	
1	Салициловый альдегид	1		6,4	1,5	1,6	0,8	0,7	39,0
		2		6,0	1,0	1,0	0,5	0,5	50,0
		3		5,8	0,8	0,8	0,4	0,4	54,5
		4		5,2	0,7	0,8	0,4	0,4	58,4
		5	76,42	5,25	0,72	0,82	0,42	0,46	57,4***
2	5-бром-салициловый альдегид	1		6,6	1,8	1,6	1,0	0,9	33,9
		2		6,4	1,5	1,2	0,8	0,7	41,2
		3		6,3	1,2	1,0	0,8	0,6	45,0
		4		6,2	1,0	1,0	0,8	0,6	46,7
		5	72,52	6,26	1,08	1,01	0,81	0,62	45,7***
3	5-сульфо-салициловый альдегид	1		6,8	1,6	1,7	0,6	0,8	33,8
		2		5,4	1,2	1,3	0,5	0,6	50,0
		3		4,8	1,0	1,2	0,4	0,5	56,2
		4		4,6	0,9	1,1	0,4	0,4	58,9
		5	66,44	4,62	0,92	1,13	0,42	0,43	58,3***

* – Опыты проводились в среде C₂H₅ОН в присутствии КОН;

** – опыты проводились в воде; *** – данные аминокислотного анализатора; ****

– САК-сопутствующие аминокислоты.

Необходимость получения 50% 5-сульфосалицилальдегидной формы смолы обусловлена теоретическими соображениями, т. к. в ряду салициловых альдегидов по отношению к реакции образования шиффовых оснований карбонильная группа реакционноспособна при наличии в положении ионизированной гидроксильной группы.

Полученные альдегидные формы смол были использованы в процессах отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот путем связывания последних на анионообменных смолах в виде стабильных оснований Шиффа с фрагментом альдегида (схема 3).

Процессы проводили в динамическом режиме пропусканием раствора смеси аминокислот через ионообменные колонки, заполненные анионитами в альдегидных формах. L-пролин, как аминокислота, не способен образовывать стабильные шиффовые основания с альдегидными фрагментами смолы и выходит из колонки. За ходом процессов отделения пролина от сопутствующих аминокислот следили определением количества отдельных аминокислот в выходящем с колонки растворе (табл. 2).

Схема 2

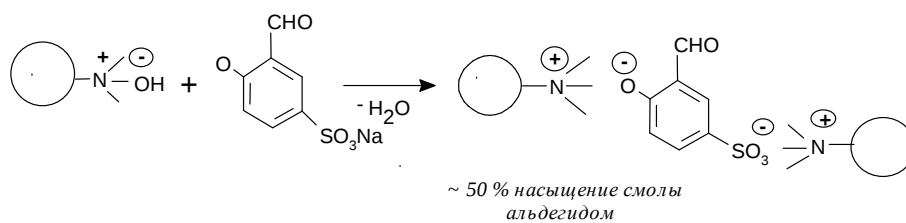
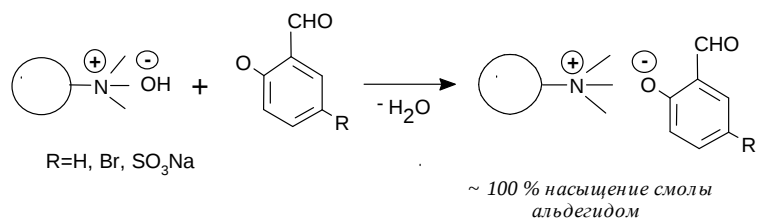


Схема 3

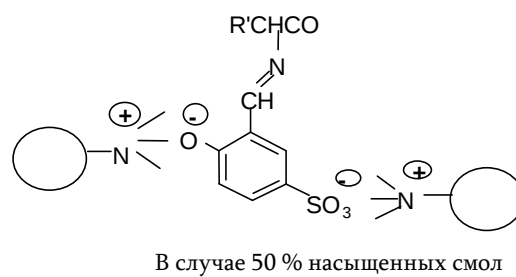
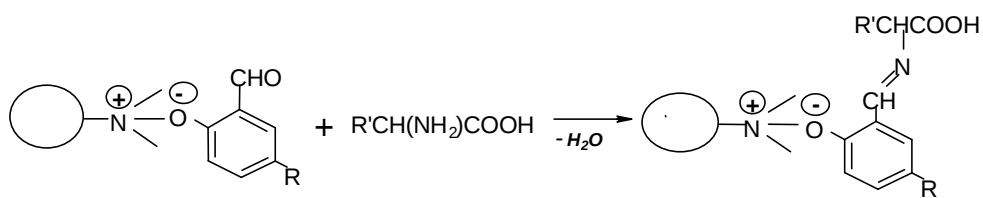


Таблица 2

Результаты опытов по связыванию сопутствующих L-пролину аминокислот в виде стабильных оснований Шиффа с фрагментом альдегида анионообменных смол в динамическом режиме, T=25°C, V_{смолы} = 100 мл, концентрация аминокислот в исходном растворе г/л: L-Pro-86; L-Val-10; D,L-Ala-3,2; L-Leu-2,2; L-Glu-1,4; Gly-1,2

№ опыта	Наименование и форма нахождения смолы	Объем раствора, мл	Концентрация аминокислот, г/л					
			L-Pro	L-Val	D,L-Ala	L-Leu	L-Glu	Gly
1.	ЭДЭ-10П Sal ⁻	100	41	–	–	–	–	–
		200-300	86	–	–	–	–	–
		400	86	–	0,2	–	0,2	0,2
		500	86	–	1,0	–	0,8	0,6
		600	86	0,5	2,6	0,2	1,2	1,0
2.	ЭДЭ-10П 5-Br-Sal ⁻	100	42	–	–	–	–	–
		200	86	0,5	–	–	–	–
		300	86	1,5	0,5	0,2	–	–
		400	86	3,4	1,2	1,4	0,5	0,4
		500	86	6,4	1,8	2,0	0,8	0,7
3.	ЭДЭ-10П 5-SO ₃ -Sal ⁻²	100	41	–	–	–	–	–
		200	86	–	–	–	–	–
		300	86	–	0,5	–	0,2	0,2
		400	86	0,2	1,2	–	0,6	0,4
		500	86	0,5	1,5	0,2	0,8	0,6
4.	AB-17-8 Sal ⁻	100	41	–	–	–	–	–
		200-600	86	–	–	–	–	–
		700	86	–	0,5	–	0,2	0,2
		800	86	0,2	0,8	–	0,4	0,4
		900	86	0,8	1,0	0,2	0,6	0,5
5.	AB-17-8 5-Br-Sal ⁻	100	41	–	–	–	–	–
		200	86	–	–	–	–	–
		300	86	0,5	0,2	–	0,2	0,2
		400	86	1,4	0,8	0,5	0,6	0,6
6.	AB-17-8 5-SO ₃ -Sal ⁻	100	41	4,2	1,2	1,0	0,7	0,6
		200	86	9,8	3,2	2,1	1,4	1,2
7.	AB-17-8 5-SO ₃ -Sal ⁻²	100	41	–	–	–	–	–
		200-400	86	–	–	–	–	–
		500	86	–	0,5	–	0,2	–
		600	86	–	0,8	–	0,6	0,4
		700	86	0,8	1,6	0,5	1,0	0,8
8.	AB-17-6 Sal ⁻	100	41	–	–	–	–	–
		200	86	–	–	–	–	–
		300	86	0,8	0,5	0,3	0,2	0,2
		400	86	1,0	0,7	0,4	0,2	0,2
		600	86	1,4	0,8	0,6	0,4	0,4
9.	AB-17-2П Sal ⁻	100	41	–	–	–	–	–
		200-600	86	–	–	–	–	–
		700	86	0,4	0,2	–	0,2	0,2
		800	86	1,0	0,5	0,4	0,8	0,6
9.	AB-17-2П 5-SO ₃ -Sal ⁻²	100	41	–	–	–	–	–
		200-300	86	–	–	–	–	–
		400	86	0,6	0,2	–	0,4	0,2
		500	86	1,2	0,4	0,2	0,6	0,4

Как видно из полученных результатов, наилучший эффект наблюдается в случае анионообменных смол АВ-17-8 и АВ-17-2П. Для выявления зависимости эффективности альдегидной формы смолы в реакциях образования стабильных оснований Шиффа от поверхностной структуры высокомолекулярной матрицы исследовали все 4 смолы в салицилальдегидной форме и проводили сравнительный анализ их работоспособности в процессах отделения пролина от первичных аминокислот (табл. 3).

Таблица 3

Работоспособность анионообменных смол в салицилальдегидной форме в процессе отделения пролина от сопутствующих аминокислот,

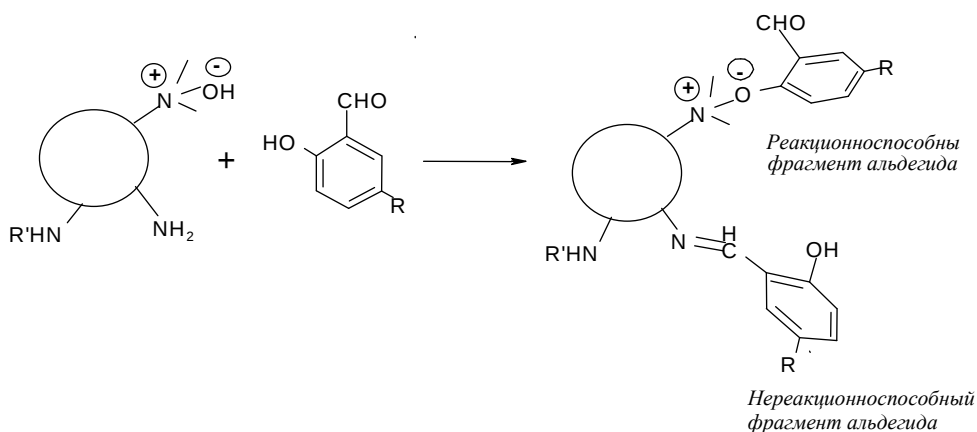
$$V_{\text{смолы}} = 1000 \text{ мл}$$

Наименование смолы	Емкость смолы по Sal^* ($г\text{-экв/л}$), P_o	Расход Sal^* , кг	Количество связанных CAK^{**} ($г\text{-экв/л}$), P_i	Работоспособность смолы $P_i / P_o (100)$	Количество очищенного пролина, кг
ЭДЭ-10П	2,21	0,065	0,22	10,4	0,028
АВ-17-8	0,72	0,038	0,31	43,0	0,028
АВ-17-6	1,1	0,052	0,25	22,8	0,035
АВ-17-2П	0,56	0,032	0,45	80,4	0,061

* – Sal – салициловый альдегид,

Как видно из табл. 3, наиболее эффективное отделение пролина от сопутствующих аминокислот наблюдается при использовании пористого анионита АВ-17-2П, что, по-видимому, обусловлено хорошей диффундирующей способностью аминокислоты к функциональным группам в фазе смолы. Смола ЭДЭ-10П, обменная емкость которой по альдегиду (содержание ионизированных частиц альдегида на смоле) составляет 2,21 $г\text{-экв/л}$, участвует в процессе связывания сопутствующих аминокислот одинаково эффективно со смолой АВ-17-8 с обменной емкостью 0,72 $г\text{-экв/л}$. Для выяснения причины относительно низкой эффективности (~3 раза) смолы ЭДЭ-10П исследовали поверхностные структуры смол ЭДЭ-10П и АВ-17-8 после получения их альдегидной формы методом ИК спектроскопии. Как и следовало ожидать, причиной низкой эффективности смолы ЭДЭ-10П в реакциях образования шиффовых оснований является большое содержание первичных, вторичных и третичных аминогрупп в смоле. Указанные группы в процессе получения альдегидной формы смолы нецеленаправленно связываются с карбонильной группой альдегидных фрагментов, например, в виде оснований Шиффа, и инактивируют таким образом альдегидные фрагменты в процессах связывания первичных аминокислот в виде стабильных оснований Шиффа (схема 4).

Схема 4



Объем
очищенного раствора
пролина (л)

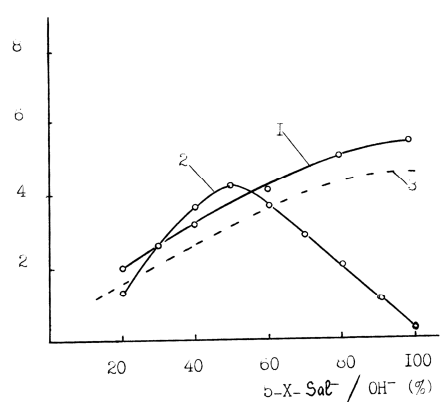


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки пролина от степени насыщения смолы АВ-17-8 альдегидом, $V_{\text{смолы}} = 1000 \text{ мл}$. 1 – $X=H$, салициловый альдегид, 2 – $X=SO_3 Na$, 5-сульфосалициловый альдегид, 3 – $X=Br$, 5-бромсалициловый альдегид.

г. г/л

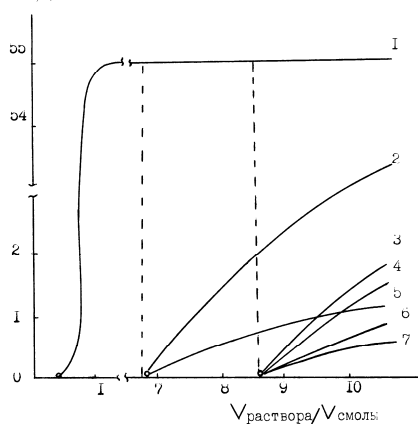


Рис. 2. Динамические кривые выхода отдельных аминокислот из колонки со смолой АВ-17-8 в салицилальдегидной форме: 1 – L-пролин, 2 – L-валин, 3 – D,L-аланин, 4 – L-лизин, 5 – L-лейцин, 6 – L-глутаминовая кислота, 7 – глицин.

Из полученных данных также следует, что в случае использования 5-сульфосалицилового альдегида в качестве противоиона при 100 % насыщении альдегидом смола полностью теряет способность связывать сопутствующие аминокислоты (табл. 2, оп. № 6). Для выяснения зависимости эффективности очистки пролина от степени насыщения смолы ионизированными частицами альдегида исследовали смолу АВ-17-8 в салицилальдегидной, 5-бромсалицилальдегидной и 5-сульфосалицилальдегидной формах с разной степенью насыщенности альдегидом (рис. 1). Как видно из рисунка, в случае салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов увеличение процентного содержания альдегидных частиц на смоле приводит к увеличению количества

очищенного раствора пролина. При использовании смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме эффективность отделения пролина от сопутствующих аминокислот возрастает до 50% насыщения смолы альдегидом ($5\text{-SO}_3\text{Sal}^{2-}/\text{OH}^- = 1/1$). Дальнейшее увеличение содержания альдегида на поверхности смолы приводит к уменьшению эффективности отделения; при 100% насыщении смола теряет способность взаимодействовать с аминокислотами. Причина заключается в том, что до 50% насыщения смолы молекула 5-сульфосалицилового альдегида фиксируется на смоле за счет ионизированных сульфо- и гидроксигрупп. Такая фиксация приводит к увеличению реакционной способности фрагментов альдегида по отношению к реакции образования оснований Шиффа, т. к. при этом α -гидроксильная группа находится в ионизированном состоянии. При увеличении количества 5-сульфосалицилового альдегида на поверхности смолы ($5\text{-SO}_3\text{Sal}^-/\text{OH}^- > 50\%$) сильноокислотная сульфогруппа постепенно вытесняет ионизированную гидроксильную группу и молекула альдегида фиксируется на смоле только за счет ионизированной 5-сульфогруппы. Нейтрализация ионизированной α -гидроксильной группы в этом случае приводит к инактивации карбонильной группы альдегида в реакциях образования шиффовых оснований с аминами. Исходя из вышеизложенного на стадии получения смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме сорбцию альдегида необходимо осуществлять в статических условиях при перемешивании с использованием растворов с четко рассчитанным количеством натриевой соли 5-сульфосалицилового альдегида по отношению к обменной емкости смолы по OH^- иону (емкость смолы по OH^- иону / молярное количество $5\text{-SO}_3\text{Sal}$ в растворе = $1/0,5$).

В процессе связывания сопутствующих аминокислот в случае использования смолы в салицилальдегидной и 5-бромсалицилальдегидной форме наблюдается частичное вымывание салицилового альдегида со смолы, о чем свидетельствует наличие альдегида в выходящем с колонки растворе сопутствующих аминокислот. Причиной этого, по-видимому, является недостаточно сильная фиксация полученных шиффовых оснований первичных аминокислот на матрице смолы ионной связью за счет ионизированной гидроксильной группы. В случае смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме полученные основания Шиффа сопутствующих аминокислот прочно фиксируются на смоле как за счет ионизированной гидроксильной, так и сильноокислотной 5-сульфогруппы и не вымываются с поверхности смолы.

Определены также оптимальные значения pH и температуры растворов, обеспечивающих эффективное отделение пролина от сопутствующих аминокислот. Оно происходит при исходном значении pH раствора 5,5-8,5 и температуры 15-50°C. При значении pH выше или ниже указанного диапазона происходит частичное разложение оснований Шиффа и наблюдается «проскок» сопутствующих аминокислот в раствор пролина. Неполная очистка пролина при температуре выше 50°C, по-видимому, связана с частичным разложением

оснований Шиффа, а при температуре ниже 15°C – замедлением реакции образования оснований Шиффа с первичными аминокислотами.

После вытеснения аминокислот из межгранульного пространства смолы промыванием водой сопутствующие L-пролину аминокислоты элюируют со смолы пропуская 3-4 объема 8% водного раствора аммиака. При этом непосредственно на смоле происходит разложение оснований Шиффа и выделение сопутствующих аминокислот с одновременным восстановлением альдегидной формы смолы. Следует отметить, что в случае использования смол в салицилальдегидной и 5-бромсалицилальдегидной формах в процессе элюции сопутствующих аминокислот происходит частичное вымывание фрагментов альдегида со смолы (до 40%).

В случае использования смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме в процессе элюции сопутствующих аминокислот исходная емкость смолы по альдегиду полностью восстанавливается, и такие смолы можно использовать многократно без дополнительной регенерации.

Анализ полученных результатов показывает, что для практического пользования наиболее эффективным и технологичным является смола АВ-17-8 в 5-сульфосалицилальдегидной форме с 50% насыщенностью альдегидом, которую можно использовать многократно в процессах очистки L-пролина от сопутствующих аминокислот. Преимуществом натриевой соли 5-сульфосалицилового альдегида, в отличие от салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов, является также его хорошая растворимость в воде, что позволяет исключить использование спирта или других органических растворителей на стадиях получения альдегидных форм смолы.

Смолу АВ-17-8 в 5-сульфосалицилальдегидной форме использовали для выделения L-пролина из смеси аминокислот, полученной из ферментационных растворов микробиологического производства. Для этого культуральную жидкость микробиологического производства L-пролина с использованием штамма-продуцента *Brevibacterium Flavum* AP-111 подвергали центрифугированию, ионообменной сорбции и десорбции, обесцвечиванию и ультрафильтрации. Полученный раствор смеси аминокислот с содержанием (г/л): L-пролина – 55; L-валина – 5,1; D,L-аланина – 1,4; L-лейцина – 0,6; L-лизина – 0,9; L-глутаминовой кислоты – 0,45 и глицина – 0,4 пропускали через ионообменную колонку со смолой АВ-17-8 в 5-сульфосалицилальдегидной форме. Динамические кривые выхода отдельных аминокислот с колонки представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, данный подход позволяет получить примерно 7 объемов по отношению к объему смолы полностью очищенного от всех сопутствующих аминокислот раствора L-пролина. Очищенный таким образом раствор L-пролина с значением pH 6,3 подвергается ультрафильтрации для удаления механических микропримесей, вакуум-концентрированию и кристаллизации из водно-спиртовых растворов (1/1) при температуре 0-5°C. Кристаллы фильтруют, а маточный раствор возвращают на стадию обесцвечивания раствора смеси аминокислот. Общий выход L-пролина

с учетом его количества в маточном растворе превышает 90 % от его исходного содержания в культуральной жидкости.

Экспериментальная часть

Анализ аминокислот проводили методом ТСХ на SiO_2 и на автоматическом аминокислотном анализаторе «ААА-339». В работе использовались аминокислоты фирмы « Reanal » (Будапешт) и производства НИИ «Биотехнология» МП РА (Ереван); анионообменные смолы ЭДЭ-10П, АВ-17-8, АВ-17-6 и АВ-17-2П – «Реахим» (РФ), NH_4OH , HCl , NaOH , 5-бромсалициловый альдегид, активированный уголь – « Реахим» (РФ). Натриевая соль 5-сульфосалицилового альдегида была синтезирована по методике [9]. Регенерацию смол в OH^- форме осуществляли согласно ГОСТ СССР No 10896-78. Анализ альдегидов проводили на спектрофотометре «Specord M-40» при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 255$ и 354 нм , соответственно, по корреляционным диаграммам.

Перевод анионообменных смол в салицилальдегидную и 5-бромсалицилальдегидную форму осуществляли пропусканием 8% водно-спиртового раствора салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов в направлении снизу вверх через колонку с 1000 мл смолы в OH^- форме со скоростью 500 мл раствора за 1 ч. Пропускание раствора продолжали до полного уравнивания концентраций альдегида в исходном и выходящем растворах. Затем смолы промывали дистиллированной водой до полного отсутствия следов альдегида в выходящем с колонки растворе. Аналогичным образом получали также смолы в 5-сульфосалицилальдегидной форме с 100% насыщенностью альдегидом.

Смолы в 5-сульфосалицилальдегидной форме с 50% насыщенностью альдегидом получали в 2 л колбе при непрерывном перемешивании 1000 мл смолы в OH^- форме с рассчитанным количеством 5% водного раствора натриевой соли 5-сульфосалицилового альдегида, содержащего альдегид в мольном количестве, равном 1/2 части обменной емкости смолы по OH^- иону.

Для изучения процесса отделения L-пролина от других аминокислот был использован модельный раствор смеси аминокислот состава (г/л): L-пролин – 86; L-валин – 10; D,L-аланин – 3,2; L-лейцин – 2,2; L-глутаминовая кислота – 1,4; и глицин-1,2. Для изучения влияния pH исходного раствора на эффективность процесса исходные растворы с значением pH 6,3-6,6 подкисляли или подщелачивали с помощью H_2SO_4 или NaOH . Эксперименты по определению оптимального диапазона температуры проводили в термостатированной колонке с рубашкой.

Статические опыты по отделению L- пролина от других аминокислот проводили следующим образом: в 2 л колбе к 1 л раствора модельной смеси аминокислот (0,98 моля) и 235 г (2,94 моля) KOH в этаноле при перемешивании добавляли 1,47 моля альдегида (179 г салицилового, 294 г 5-бромсалицилового

и 329 г натриевой соли 5-сульфосалицилового альдегидов). Перемешивание продолжали при температуре 50°C в течение 5-6 ч. Через каждый час брали пробу, нейтрализовали уксусной кислотой и анализировали аминокислотный состав.

Динамические опыты по отделению L-пролина от других аминокислот проводили следующим образом: раствор смеси аминокислот с pH 6,3-6,6 пропускали через ионообменную колонку (20x3 см), заполненную 100 мл смолы (ЭДЭ-10П, АВ-17-8, АВ-17-6 и АВ-17-2П) в альдегидной форме (Sal^- , 5- BrSal^- , 5- SO_3Sal^- и 5- $\text{SO}_3\text{Sal}^{2-}$) со скоростью 40-50 мл раствора за 1 ч. В выходящем из колонки растворе определяли количество L-пролина и других аминокислот. Пропускание раствора смеси аминокислот через колонку продолжали до появления в выходящем с колонки растворе сопутствующих аминокислот. Затем колонку промывали дистиллированной водой до исчезновения следов аминокислот в выходящем с колонки растворе (~300 мл). Для вымывания сорбированных сопутствующих аминокислот со смолы через колонку пропускали 400 мл 8% раствора водного аммиака, затем промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH (~500 мл). При этом смолы восстанавливают исходную емкость по альдегиду: в случае смол в салицилальдегидной и 5-бромсалицилальдегидной формах – 50-60%, а в случае смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме – ~100 %.

Опыт по выделению и очистке L-пролина из культуральной жидкости (КЖ) микробиологического производства проводили следующим образом: 1000 мл КЖ, полученной после ферментации с использованием штамма-продуцента *Brevibacterium Flavum* AP-111, центрифугировали, фугат подкисляли серной кислотой до pH 1,8 и пропускали через ионообменную колонку с 800 мл катионообменной смолы КУ-2х8 в H^+ форме. Смолу промывали водой до pH 4,5-5,0 и пропускали через нее 1000 мл 5% водного раствора аммиака. Из полученного элюата удаляли аммиак вакуум-выпариванием, разбавляли дистиллированной водой до концентрации сухих веществ, равной 9-10, добавляли 5% активированного угля, перемешивали при 45°C в течение 30 мин и фильтровали суспензию через бумажный фильтр. Из полученного раствора смеси аминокислот выделяли L-пролин пропусканием через колонку со смолой АВ-17-8 в 5-сульфосалицилальдегидной форме (с 50% насыщенностью альдегидом), как это описано выше. Очищенный раствор L-пролина концентрировали под вакуумом до значения СВ 70-80%, добавляли смесь вода-этанол (1/1) и кристаллизовали целевой продукт при температуре 5-10°C. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием. Маточный раствор можно выпаривать и кристаллизовывать повторно или возвращать на стадию обесцвечивания раствора смеси аминокислот. Выход L-пролина составляет 80,5 г с учетом его количества в маточном растворе, что соответствует 89,5 % исходя из его исходного содержания в КЖ. Удельное вращение полученного образца L-пролина – $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -51,05^\circ$ (с=2,5; 1N HCl) ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (лит.)= - 48,5-52,5° (с=2,5; 1N HCl)).

**ՇԻՖՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ
ԱՌԱՋԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ
ՀԱՄԱՐ**

**Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Կ. Ի. ԵՂԻՅԱՆ, Կ. Ի. ԱԹԱՅԱՆ,
Ս. Ռ. ՂԱՀՐԱՄՄԱՆՅԱՆ և Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ**

Օգտագործելով ալդեհիդների հետ Շիֆֆի հիմքեր առաջացնելու հատկությունը հետազոտվել է ստատիկ պայմաններում առաջնային ամինաթթուների Շիֆֆի հիմքերի պղնձային կոմպլեքսներ և դինամիկ պայմաններում ազատ կայուն Շիֆֆի հիմքեր առաջացնելու ռեակցիաները: Որպես ալդեհիդ օգտագործվել են սալիցիլային, 5-բրոմ- և 5-սուլֆասալիցիլային ալդեհիդները, իսկ որպես խեժ դինամիկ պայմաններում իրականացվող փորձերում՝ *EDE-10n*, *AB-17-8*, *AB-17-6* և *AB-17-2n* իոնափոխանակային խեժերը: Որոշվել է ուղեկցող առաջնային ամինաթթուների խառնուրդից *L*-պրոլինի անջատման էֆեկտիվությունը ապահովող օպտիմալ ցուցանիշները՝ *pH*, *T*, իոնիզացված ալդեհիդով խեժի հազեցվածության աստիճանը, խեժի մակերեսային կառուցվածքը: Ցույց է տրվել 5-սուլֆասալիցիլային ալդեհիդով 50% հազեցվածությամբ *AB-17* խեժի կիրառման դեպքում ամինաթթուների խառնուրդից բաժր մաքրությամբ *L*-պրոլինի անջատման հնարավորությունը: Ստացված տվյալների հիման վրա մշակվել է մանրէաբանական արտադրության կուլտուրալ հեղուկներից ստացված ամինաթթվային խառնուրդներից *L*-պրոլինի անջատման էֆեկտիվ տեխնոլոգիայի մատչելի քիչ թափոնային մեթոդ, որը ապահովում է նպատակային արգասիքի բարձր քիմիական ելքը (>90%) և մաքրության աստիճանը (>99%):

**SEPARATION OF PRIMARY AND SECONDARY AMINO ACIDS
BY SCHIFF'S BASE FORMATION REACTION**

**A. S. SAGHIYAN, K. I. EGHYAN, K. I. ATAYAN,
S. R. KAHGRAMANYAN and A. E. AGHAJANYAN**

Possibility to separate primary and secondary amino acids due to their ability to form Schiff's bases with aldehydes as cuprum complexes in static position and as free Schiff's bases in dynamic regime was studied. Salicylic aldehydes, 5-bromosalicylic aldehydes and 5-sulfosalicylic aldehydes were used as aldehydes and anion-exchange resins EDE-10n, AB-17-8, AB17-6, and AB-17-12n were used as resins in dynamic experiments. Optimal parameters (e.g. temp., pH, resin saturation with ionized aldehydes, resin matrix surface structure) which provide efficient separation of the secondary amino acid L-proline from the concomitant primary amino acids were determined. Higher purification degree of L-proline from the concomitant amino acids in case of AB-17 resin as 5-sulfosalicyl aldehydes with 50 % saturation with aldehydes was demonstrated. A novel, efficient, low waste technological method for separation and purification of L-proline from the fermentation broth, which provides both high yield (>90 %) and high quality of the final amino acid (>99 %) was developed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Rico-Sanz J.* // Int. J. Sports Nutr., 1998, v. 8(2), p. 113.
- [2] *Torii K.* A new Pharmacologic and Physiologic aspects for L-Amino Acids. Adjinomoto Co, Inc., Kawasaki, 1999
- [3] *Мачурат Т.* // Тезисы Международного симпозиума по аминокислотам. 1996, г. Гродно.
- [4] *Кочарян Ш.М., Карапетян Ж.В., Келешян С.К., Азизян А.Г., Акопян Э.М., Арушанян А.В., Амбарцумян А.А.* А. с. СССР 1409659, 1988.
- [5] Патент 3598838 (1971) США // С.А. 1971, т. 75, с. 6223
- [6] *Сагиян А.С., Каграманян С.Р., Овсепян Г.Ц., Джамгарян С.М., Басенцян К.Е., Акопян Э.М., Григорян С.К., Селемьнев В.Ф., Капанцян Э.Е., Оганесян Э.М.* // Арм. хим.ж., 1992, т. 45, №1-2, с. 270.
- [7] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Savel'eva T.F., Saporovskaya M.M., Belikov V.M.* // Macromol. Chem., 1986, №187, p. 1005.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПРОПАНА. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методом математического моделирования осуществлен кинетический анализ реакционных моделей окисления природного газа – метана в присутствии добавок более легкоокисляющегося углеводорода – пропана. Анализ проводился с целью выявления эффективных путей переработки природного углеводородного сырья в ценные продукты путем прямого некаталитического окисления.

В основу взята кинетическая модель окисления метана, включающая 43 элементарных акта [1], разработанная на основе нового механизма [2, 3], базирующегося на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам. Основная модель окисления метана (43 реакции) дополнена возможными элементарными реакциями с участием пропана. Процесс изучался в статических условиях. Анализ проводился для смесей $\text{CН}_4:\text{O}_2 = 1:2$, при различных добавках пропана (C_3H_8) при исходном давлении метан-кислородной смеси $P = 136 \text{ Торр}$ и при различных температурах, в изотермических и неизотермических условиях протекания процесса.

Полученные результаты показывают, что добавки пропана, как исследовало ожидать, оказывают эффективное иницирующее воздействие и, тем самым, позволяют понижать температуру осуществления процесса. При определенных добавках пропана ($>5\%$) сокращается период индукции превращения метана. Вместе с тем при более высоких добавках пропана (35% и выше) наблюдается уменьшение превращения метана, очевидно, из-за существенного расхода кислорода на окисление пропана, который окисляется легче и расходуется быстрее в сопряженном окислительном процессе. В общей сложности добавки пропана позволяют осуществлять окисление метана при относительно пониженных температурах и в результате изменить соотношение метанол–формальдегид в пользу метанола. Так, если без добавок пропана при $T=400^\circ\text{C}$ процесс протекает очень медленно и на протяжении более чем 2 ч практически нет превращений, то в присутствии 5-15% пропана уже на начальных стадиях процесс протекает с измеримой глубиной превращения метана. Соотношение

метанол-формальдегид при этом возрастает, т.е. процесс протекает с его увеличением в пользу метанола.

Вторым важным выводом, вытекающим из результатов кинетического анализа, является то, что при неизотермическом протекании процесс начинается в режиме медленного окисления и ускоряется во времени с преимущественным образованием монооксида углерода и водорода (синтез газа).

Важно отметить, что предварительно полученные экспериментальные данные подтверждают результаты данного кинетического анализа и выдвигают необходимость проведения подробных исследований.

**ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՋԱՍԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ
ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ: ՄԱԹԵՄԱԹԻԿԱԿԱՆ
ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄ**

Ա. Հ. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ և Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով իրականացվել է բնական գազի՝ մեթանի, օքսիդացման մեխանիզմի վերլուծությունը պրոպանի հավելումների առկայությամբ, տարբեր պայմաններում: Բացահայտված են պրոցեսի իրականացման երկու ուղի՝ ցածր ջերմաստիճաններում մեթանոլի առավել առաջացմամբ և ոչ իզոթերմ պայմաններում սինթեզ գազի (H_2 և CO -ի) ստացմամբ: Վերլուծության արդյունքները հաստատվել են նախնական փորձնական տվյալներով:

**KINETIC PECULIARITIES OF NATURAL GAS OXIDATION IN THE
PRESENCE OF PROPANE ADDITIONS. MATHEMATICAL SIMULATION**

A. A. MANTASHYAN and E. R. MARKARYAN

The analysis of natural gas (methane) oxidation mechanism in the presence of propane additions under different conditions was carried out by the mathematical simulation. Two directions of process execution were revealed: a) Preferential formation of methanol with decreasing of temperature; b) Formation of H_2 and CO mixture (synthesis gas) under nonisothermal conditions. The results of mathematical simulation were verified by preliminary experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mantashyan A. A., Sarkisyan L. A.* // Chem. Phys. Reports, 2000, v.19, №2, p.419.
- [2] *Манташян А. А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с. 75-87.
- [3] *Mantashyan A. A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p. 545.

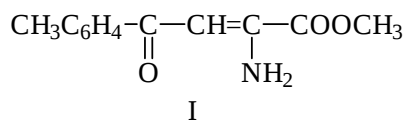
Институт химической физики
им А. Б. Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван

**Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ
Է. Ր. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ**

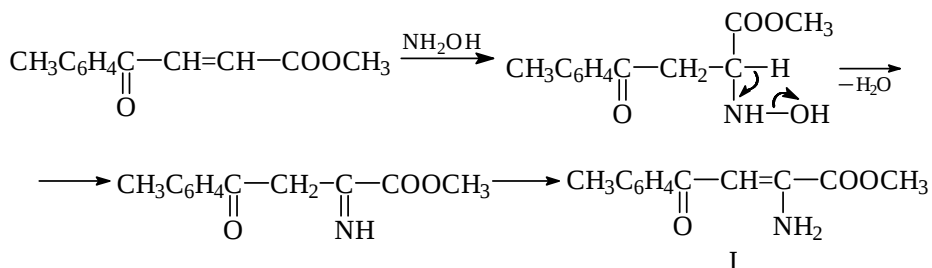
Поступило 2 XII 2003

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ЕНАМИНОВ ИЗ АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Нами установлено, что метиловый эфир *l*-толуилакриловой кислоты под действием гидрохлорида гидроксилamina в смеси метилового спирта с водой переходит в метиловый эфир β-*l*-толуил-α-аминоакриловой кислоты с выходом ~61%.



Из соответствующей кислоты в аналогичных условиях образуются тот же эфир и β-*l*-толуил-α-аминоакриловая кислота с общим выходом 70% в соотношении 3:1.



Строение полученных соединений установлено с помощью ЯМР ¹H и масс-спектров. Метод, по-видимому, может служить общим для получения енаминов из олефинов с двусторонне активированной двойной связью.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P) синтезированных соединений сняты на приборе "MERCURY-300 Varian".

Метиловый эфир α-амино-β-толуилакриловой кислоты. К насыщенному раствору 1,9 г (0,01 моля) метилового эфира β-толуилакриловой кислоты в метаноле добавили 8,34 г (0,12 моля) водного раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятили на водяной бане 30 ч.

После обработки водой осадок отфильтровали, промыли водой, высушили в вакууме. Для очистки от примесей осадок перекристаллизовали из метанола. Получили 1 г (61%) метилового эфира α -амино- β -толуилакриловой кислоты с т. пл. 112-113°C. Найдено, %: С 64,43; Н 5,90; % 6,32. Вычислено, %: С 64,39; Н 5,93; N 6,39. $C_{12}H_{13}NO_3$. Спектр ЯМР 1H 7,8-7,08 (5H,м, C_6H_5 и $CH=$), 3,84 (3H,с, OCH_3), 2,4 (3H,с, CH_3).

Взаимодействие (-ароилакриловых кислот с гидрохлоридом гидроксиламина. К насыщенному раствору 1,9 г (0,01 моля) β -толуилаакриловой кислоты в метаноле добавили 8,34 г (0,12 моля) водного раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятили на водяной бане 30 ч. После обработки водой осадок отфильтровали, промыли водой, затем 1N раствором едкого кали, нерастворившийся осадок отфильтровали, промыли водой, высушили в вакууме. Для получения очистки от примесей осадок прокипятили в хлороформе. Получили 0,83 г (37,7%) метилового эфира α -амино- β -толуилакриловой кислоты. Спектр ЯМР 1H совпадает с предыдущим. Подкислением щелочного раствора разбавленной соляной кислотой получили 0,43 г (19,5%) α -амино- β -толуилакриловой кислоты с т. пл. 189-190°C. Найдено, %: С 64,31; Н 5,43; (6,91. Вычислено, %: С 64,39; Н 5,37; N 6,83. $C_{12}H_{13}NO_3$. Спектр ЯМР 1H 7,8-7,0 (5H,м, C_6H_5 и $CH=$), 4 (3H,ш, $COOH+(H_2)$), 2,4 (3H,с, CH_3).

ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻՑ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ն. Վ. ԲԱՐԱՄՅԱՆ

Գտնվել արոհլակրիլաթթուներից ենամինների ստացման նոր եղանակ՝ հիդրոքսիլամին հիդրոքլոլիդի ազդեցությամբ:

THE NEW METHOD OF THE SYNTHESIS OF ENAMINS FROM AROYLACRYLIC ACIDS

N. V. KARAMYAN

The new method of the synthesis of enamins from aroylacrylic acids has been found.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

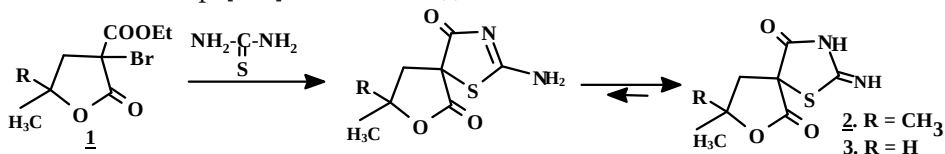
Н. В. КАРАМЯН

Поступило 27 XI 2003

НОВЫЕ ГЕТЕРИЛСПИРОСОЧЛЕНЕННЫЕ 4-БУТАНОЛИДЫ

Известно, что выделенные из растений гетероциклические соединения, содержащие спиробутанолидный фрагмент, обладают ценными физиологическими свойствами [1]. Следовательно, определенный интерес представляют разработка методов получения спиросочлененных гетероциклов в различных положениях бутанолидного цикла и их изучение.

Ранее нами были разработаны способы получения лактонсодержащих гетероциклических соединений различного строения, обладающих широким спектром биологического действия [2-5]. В продолжение исследований в этой области нами показано, что взаимодействие 4-метил-4-замещенных-2-этоксикарбонил-2-бромбутанолидов с тиомочевинной приводит к новым гетерилспиросочлененным 4-бутанолидам – 7-метил-7-замещенным-2-амино-3-аза-8-окса-1-тиаспиро[4, 4]-2-нонен-4,9-дионом.



2. Выход 73%, т.пл. 231-232°C. Найдено, %: C 44,65; H 4,80; N 13,18; S 15,05. C₈H₁₀N₂O₃S. Вычислено, %: C 44,86; H 4,67; N 13,08; S 14,95. R_f 0,38 (этанол : бензол – 1 : 5). ЯМР ¹H спектр, CDCl₃, δ, м.д.: 1,43 с и 1,58 с (6H, 2CH₃), 2,45 д и 2,89 д (2H, CH₂), 9,01 уш. с (1H, NH), 9,43 уш. с (1H, NH).

3. Выход 72%, т.пл. 211-213°C. Найдено, %: C 42,15; H 3,85; N 14,10; S 15,85. C₇H₈N₂O₃S. Вычислено, %: C 42,00; H 4,00; N 14,00; S 16,00. R_f 0,41 (этанол : бензол – 1:5). ЯМР ¹H спектр, CDCl₃, δ, м.д.: 1,51 с (3H, CH₃), 2,38 д и 2,72 д (2H, CH₂), 4,59 дкв (1H, CH, 7,9, 6,0), 8,94 уш. с (1H, NH), 9,41 уш. с (1H, NH). Спектр ИК (в таблетке KBr), ν, см⁻¹: 1756 (C=O лактон), 1711 (C=O цикл. амид), 1190, 1230 (C-O-C), 1675 (C=N), 3339 (NH₂).

ՆՈՐ ՀԵՏԵՐՈՒՍՊԻՐՈՆԱՄԱԿՑՎԱԾ 4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐ

Տ. Վ. ՂՈՉԻԿՅԱՆ, Է. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

4-Մեթիլ-4-տեղակալված-2-էթօքսիկարբոնիլ-2-բրոմբուտանոլիդների և թիոմիզանյութի փոխազդեցությամբ ստացվել են նոր հետերիլսպիրոհամակցված բուտանոլիդներ –7-մեթիլ-7-տեղակալված-2-ամին-3-ազա-8-օքսա-1-թիասպիրո[4,4]-2-նոն-4,9-դիոններ:

NEW HETEROSPIROJOINED 4-BUTANOLIDS

T. V. KOCHIKYAN, E. V. HAROUTYUNYAN,
V. S. HAROUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN

New heterospirojoined butanolids – 7-methyl-7-substituted-2-amino-3-aza-8-oxa-1-tiaspiro [4,4]-2-nonen-4,9-dions, have been obtained by means of interaction of 4-methyl-4-substituted-2-ethoxycarbonyl-2-brombutanolids with thiourea.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №1, с. 24.
- [2] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Залинян М.Г. // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №12, с. 1001.
- [3] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Залинян М.Г. // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №6, с. 386.
- [4] Залинян М.Г. Арутюнян В.С., Дангян М.Т., Пидемский Е.Л., Дровосекова Л.П., Березовский Б.С. А.с. 565037 (1976)//Б.И. 1977, №26.
- [5] Залинян М.Г. Арутюнян В.С., Дангян М.Т., Пидемский Е.Л., Ковина Т.И., Березовский Б.С. А.с. 608802 (1977) // Б.И. 1978, №20.

Երևանский государственный университет

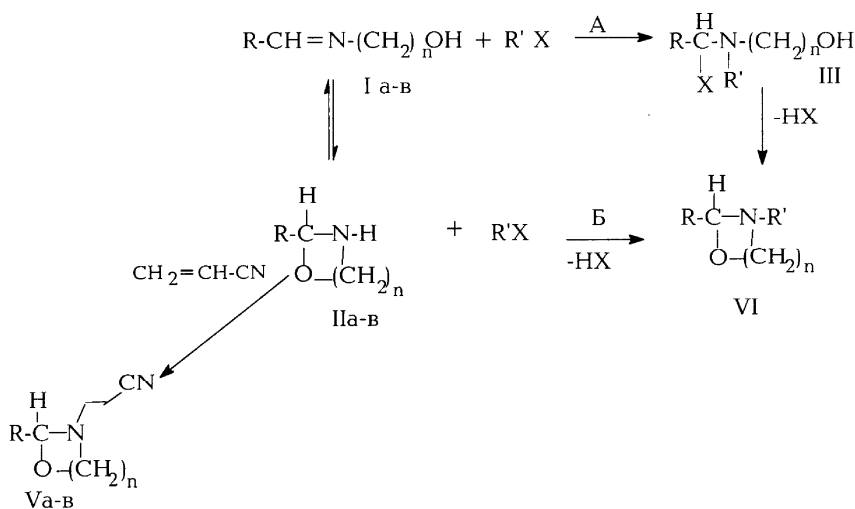
Տ. Վ. ԿՈՇԻԿՅԱՆ
Ջ. Վ. ԱՐՄԵՆՅԱՆ
Վ. Ս. ԱՐՄԵՆՅԱՆ
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Поступило 11 IX 2003

**СИНТЕЗ 3-ЦИАНЭТИЛ-1,3-ОКСАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ.
НОВЫЕ ДАННЫЕ О СУЩЕСТВОВАНИИ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ
ТАУТОМЕРИИ В РЯДУ β- ИЛИ γ-ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ИМИНОВ**

Существование кольчато-цепной таутомерии в ряду β- или γ-гидроксилсодержащих иминов известно давно [1]. Химическое доказательство этого явления основано на том, что при взаимодействии указанных иминов с ангидридами или хлорангидридами кислот образуются продукты, соответствующие циклическим таутомерам [2,3].

Однако, поскольку все применяемые реагенты способны реагировать с C=N двойной связью, однозначно трудно утверждать, каким из нижеприведенных двух путей (А и Б) образуются 1,3-оксазациклоалканы IV.



R=C₆H₅, n=2 (a); R=C₆H₅, n=3 (á); R=n-NO₂C₆H₄, n=2 (â).

Нами найдено, что акрилонитрил при взаимодействии с β- или γ-гидроксилсодержащими аральдимидами I, не содержащими, по данным ЯМР спектроскопии, в растворе органических растворителей циклических

таутомеров II, при температуре 70-80°C в среде абсолютного этилового спирта с выходами 75-80% образуют N-цианэтил-1,3-оксазациклоалканы (V).

Исходя из того, что акрилонитрил не реагирует с C=N двойной связью, ясно, что кольчатый таутомер II все же в каком-то количестве существует в растворе. Эта реакция интересна не только с теоретической точки зрения, но и тем, что ее продукты могут служить исходными для синтеза различных функционально замещенных 1,3- оксазолидинов и тетрагидро- 1,3-оксазинов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР сняты на приборе "Mercury 300" (300 МГц на протонах) при 300 К. В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Sperord 75-R".

3-Цианэтил -2-фенил-1,3-оксазолидин (Va). Раствор 3 г (0,02 моля) β-гидроксиэтилбензальдимины (Ia) и 2,12 г (0,04 моля) акрилонитрила, стабилизированного гидрохиноном, в 10 мл абсолютного этанола нагревают с обратным холодильником 8 ч. После отгонки спирта получают 3,1 г (76%) 3-цианэтил -2-фенил-1,3-оксазолидина (Va) с т. кип. 152-153°C/3 мм, n_D^{20} 1.5330. Найдено, %: C 72,00; H 7,11; N 14,15. $C_{12}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: C 71,28; H 6,093; N 13,86. ЯМР 1H спектр, б, м. д. (ДМСО- d_6 +CCl $_4$ 1:3): 2,54 т (2H, CH $_2$ CN); 2,67 ддд (1H, NHCHCH $_2$ CN); 2,76-2,84 м (2H, NCHCH $_2$ CN и NCHCH $_2$ O); 3,30 д т (1H, NCHCH $_2$ O); 3,94 д д (2H, OCH $_2$); 4,99 с (1H, NCHO); 7,30-7,50 м (5H, C $_6$ H $_5$). ИК спектр, ν cm^{-1} : 2260 (C=N), 1130, 1180 (C-O-C).

3-Цианэтил-2-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (Vб). Аналогично из 3,2 г (0,02 моля) γ-гидроксипропилбензальдимины (Iб), 2,12 г (0,04 моля) акрилонитрила и 10 мл абсолютного этанола получают 3,5 г (81%) 3-цианэтил-2-фенилтетрагидро-1,3-оксазина (Vб) с т. кип. 160-161°C/3 мм, n_D^{20} 1,5344. ЯМР 1H спектр, б, м. д. (ДМСО- d_6): 1,40 д квн и 2,02 м (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$); 2,23 т д (2H, CH $_2$ CN); 2,60 д т и 2,73 д т (2H; NCH $_2$ CH $_2$ CN); 3,04 д д д и 3,24 м (2H, NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 3,80 т д и 4,13 д квн (2H, CH $_2$ O); 5,13 с (1H, NCHO); 7,24-7,44 м (5H, C $_6$ H $_5$). ИК спектр, ν cm^{-1} : 2240 (C=N), 1120, 1160 (C-O-C).

3-Цианэтил-2-п-нитрофенил-1,3-оксазолидин (Vв). Аналогично из 2 г (0,01 моля) имины Ib, 1,03 г (0,02 моля) акрилонитрила и 6 мл абсолютного этанола получают 1,77 г (71,6%) Vв с т. кип. 220-224°C/2 мм, n_D^{20} 1,5564. ЯМР 1H спектр, б, м. д. (ДМСО- d_6): 2,61 т (2H, CH $_2$ CN); 2,78 т и 2,88 м (2H; NCH $_2$ CH $_2$ CN); 2,92 м и 3,20 д д д (2H, NCH $_2$ CH $_2$ O), 3,94 м (2H, CH $_2$ O); 5,26 с (1H, NCHO); 7,70 д и 8,17 д (4H, C $_6$ H $_4$). ИК спектр, ν cm^{-1} : 2245 (C=N), 1110, 1170 (C-O-C).

**3-ՑԻԱՆԷԹԻԼ-1,3-ՕՔՍԱԶԱՑԻԿԼՈԱԼ ԿԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ: ՆՈՐ ՏՎՅԱԼՆԵՐ
ՕՂԱԿԱ-ԳԾԱՅԻՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ԳՈՅՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ β -ԿԱՍ
 γ -ՀԻԴՐՕՔՍԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ**

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

Ցույց է տրվել, որ ակրիլոնիտրիլի և β - կամ γ - հիդրօքսիլ խումբ պարունակող արալդիմինների փոխազդեցությունից գոյանում են N-ացետիլ-1,3-օքսազացիկլոալկաններ: Քանի որ ակրիլոնիտրիլը չի ռեակցում $N=C$ կրկնակի կապի հետ, հետևաբար ցիկլիկ արգասիքի առաջացումը հաստատում է օղակային տաուտոմերի առկայությունը նշված իմիններում:

**THE SYNTHESIS OF THE 3-CYANETHYL-1,3-OXAZACYCLOALKANES.
THE NEW OF DATA ABOUT THE EXISTENCE OF RING - CHAIN
TAUTOMERISM IN THE ROW OF β - OR γ -HYDROXYCONTAINING
IMINES**

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

It has been shown, that by interacting of β - or γ - hydroxyalkylaraldimines with acrylonitrile is formed N-acetyl-1,3-oxazacycloalkanes. Since acrylonitrile is not reacting with $C=N$ double bond, consequently the formation of the cyclic product is proved of the presence of the ring form tautomer in the indicating imines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Cope A.C., Hancock E.M.* // J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64 №7, p. 1503
- [2] *Vaughan W.R., Klonowski R.S.* // J. Org. Chem., 1961, v. 26, №1, p. 145.
- [3] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Агтарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим. ж.Армении, 1997, т. 50, №3 с. 161.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

Поступило 19 IX 2003

**С. Г. КОНЬКОВА
Г. М. АБОВЯН
А. Х. ХАЧАТРЯН
А. Э. БАДАСЯН
Г. А. ПАНОСЯН
М. С. САРГСЯН**

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОНОМЕРА НА МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ МОНОМЕР–ВОДА

Полученные нами ранее результаты по теории образования водных дисперсий полимеров позволили установить, что при радикальной полимеризации в гетерогенных системах мономер–вода топохимический механизм образования дисперсных частиц предопределяется термодинамическими и коллоидными параметрами начальной системы [1,2]. Так как эти параметры, помимо внешних факторов, находятся также в зависимости от физической природы мономера, то можно ожидать, что механизм зарождения полимерной фазы при переходе от одного мономера к другому меняется. Для выяснения этого вопроса в настоящей работе с помощью расчетов определены вероятности образования полимерных молекул и латексных частиц в воде при полимеризации стирола и винилацетата (ВА) в безэмульгаторной равновесной системе мономер–вода. Показано, что механизм зарождения латексных частиц определяется растворимостью мономера в воде и значениями констант элементарных актов радикальной полимеризации.

Полученные результаты и выводы

При термостатировании системы мономер–водный раствор персульфата калия после определенного индукционного периода происходит почти мгновенное помутнение водной фазы, свидетельствующее о появлении в системе микрочастиц полимера (рис.).

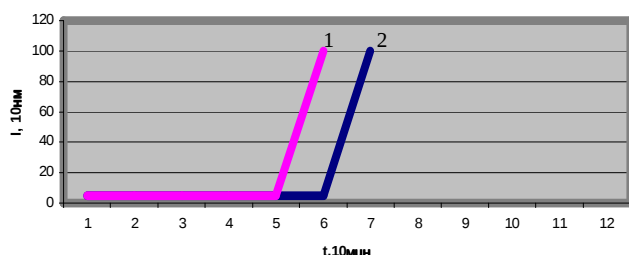
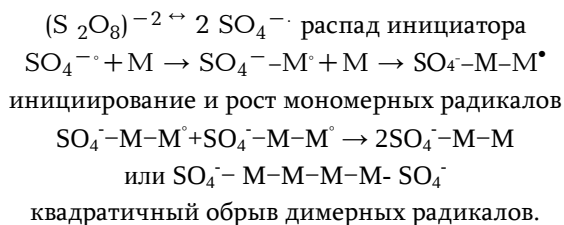


Рис. Картина изменения интенсивности светорассеяния $I(90) \cdot 10^4 \text{ нм}^{-1}$ в водной фазе во времени: 1. ВА-вода, 2. стирол-вода

В работах [1-3] было показано, что в системе стирол–вода латексные частицы зарождаются в виде микрокапель мономера на границе раздела фаз и по ходу полимеризации погружаются в воду (плотность полимера >1). В итоге водная фаза превращается в высокостабильный 5% латекс. Из этих результатов следует, что в системе стирол–вода в процессе полимеризации в водной фазе имеется вероятность димеризации растущих радикалов и накопления поверхностно-активных олигомерных молекул (ПАВ), состоящих из двух или четырех мономерных звеньев и SO_4^- концевой группы. Образование ПАВ можно представить по следующей схеме:



В отличие от системы стирол–вода, в системе ВА–вода помутнение сопровождается коагуляцией латексных частиц. Нестабильность поливинилацетатной дисперсии можно объяснить тем обстоятельством, что в системе ВА–вода из-за сравнительно высоких значений константы роста цепи и растворимости ВА в воде, растущие радикалы в основном успевают расти до больших размеров. В этом случае процесс фазообразования может протекать по механизму массовой кристаллизации из пересыщенных растворов. Тогда минимальный размер, при котором зародыш не растворится в воде и будет расти, можно определить исходя из термодинамической теории фазообразования, согласно которой, условие появления зародыша определяется уравнением:

$$\Delta\mu = 2v_s\gamma/r, \quad 1)$$

где γ – удельная свободная энергия межфазной границы, v_s – удельный объем полимерной молекулы, r – радиус зародыша, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов молекулы в маточной среде и зародыше. Так как полимеризация – необратимый процесс, то при кинетической возможности роста цепи до превращения растущего радикала в клубок, последнему можно приписать объемные (v_s) и солюбилизующие свойства (γ), и тем самым рассматривать как зародыш полимер-мономерной частицы.

Чтобы оценить такую возможность, а также вероятность образования ПАВ в системе стирол–вода, первоначально определим время жизни (t) растущего радикала в насыщенном мономером водном растворе инициатора:

$$t = n_{ст}/k_1I = (1/k_1k_0I)^{0.5} \quad 2) \quad (4)$$

$n_{ст}$ – стационарная концентрация активных центров полимеризации, I – концентрация инициатора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (оптимальная = 0,01 мол/дм^3), k_1 и k_0 –

константы элементарных актов распада инициатора и квадратичного обрыва растущих радикалов. Численные значения этих констант стирола и ВА примерно одинаковы [5-7] и равны:

$$k_1 \approx 10^{-6} \text{ с}^{-1}, k_0 \approx 3 \cdot 10^7 \text{ дм}^3 / \text{мол} \cdot \text{с}.$$

Подставляя значения I , k_1 и k_0 в 2, получим:

$$\tau \approx 0,55 \text{ с.} \quad (3)$$

Число мономерных звеньев (m), которые растущий радикал за 0,55 с успевает присоединить, определяется уравнением 4:

$$m = K_p \cdot C_0 \cdot \tau, \quad (4)$$

где K_p – константа роста цепи, C_0 – растворимость мономера в воде.

При 50°C значения K_p и C_0 для стирола и ВА соответственно равны:

$$\text{стирол- } K_p \approx 125 \text{ дм}^3 / \text{мол} \cdot \text{с}, C_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мол} / \text{дм}^3 \quad (6)$$

$$\text{ВА-} K_p \approx 1860 \text{ дм}^3 / \text{мол} \cdot \text{с}, C_0 = 0,3 \text{ мол} / \text{дм}^3 \quad (7)$$

Подставляя значения K_p и C_0 в 4, для m получим:

$$\text{стирол - } m_{\text{ст}} \approx 1, \text{ ВА - } m_{\text{ВА}} \approx 300 \quad (5)$$

Так как в воде растущие радикалы ВА уже при $m > 30$ превращаются в клубок и могут солюбилизовать мономерные молекулы(5), то значение $m_{\text{ВА}} > 300$ дает основание предположить, что зарождение дисперсной фазы поливинилацетата с большой вероятностью происходит по механизму массовой кристаллизации.

Для оценки вероятности образования ПАВ в исследуемых системах определим статистическую долю (α) олигомерных молекул, содержащих 2 или 4 мономерных звена в продуктах квадратичного обрыва радикалов:

$$\alpha = (K_p C_0 / K_p C_0 + K_0 n_{\text{ст}})^{m-1} \cdot K_0 n_{\text{ст}} / (K_p C_0 + K_0 n_{\text{ст}}) \quad (6) \quad (4)$$

Численный расчет α при $m=2$ дает следующий результат:

$$\text{для стирола } \alpha_{\text{ст}} \approx 0,23, \text{ для ВА } \alpha_{\text{ВА}} \approx 0,0006$$

Из этих значений α следует, что несмотря на отсутствие кинетической возможности роста цепи, примерно 23% первичных радикалов стирола успевают расти до димера. Такое количество ПАВ более чем достаточно для стабилизации 5% водной дисперсии полимера.

Низкое значение α при полимеризации ВА исключает возможность образования ПАВ в системе, чем и объясняется нестабильность безэмульгаторных латексов поливинилацетата.

**ՄՈՆՈՄԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՈՒՐ-ՄՈՆՈՄԵՐ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՌԱՆՑ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԼԱՏԵՔՍԱՅԻՆ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ**

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Թվային հաշվարկի օգնությամբ որոշված են պոլիմերային մոլեկուլների և լատեքսային մասնիկների առաջացման հավանականությունները ստիրոլ-ջուր և վինիլացետատ-ջուր հավասարակշռված համակարգերում և ցույց է տրված, որ այդ պրոցեսների մեխանիզմները պայմանավորված են մոնոմերների լուծելիությամբ ջրում:

**THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE MONOMER ON MECHANISM
OF THE GENERATION LATEKSNYH PARTICLES IN TWO-PHASE SYSTEM
MONOMER- WATER**

A. A. OGANESYAN and G. K. GRIGORYAN

In persisting work are determined probability of the forming the polymeric molecules and particles in water at polymerisation of the styrene and vinylacetat in system monomer-water. It Is shown that mechanism of the generation of the particles is defined solubality of the monomer in water and importances of the constants of the elementary acts radical polymerisation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Бояджян В.Г.* // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №3, с.190.
- [2] *Хабиболла Бахраванд, Капустина А.А., Оганесян А.А., Грицкова И.А., Измайлова В.Н.* Термодинамические и реологические характеристики межфазной границы раздела мономер/вода при полимеризации стирола в статических условиях.
- [3] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Бояджян В.Г., Мацюян С.Г., Грицкова И.А., Проведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т.281, №5, с. 1145.
- [4] *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966
- [5] *Hansen F.K., Ugelstad J. P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v.16, №8, p. 1953.
- [6] *Елисеев В.И.* Полимерные дисперсии, М., Химия, 1980.
- [7] Полимеризация виниловых мономеров, М., Химия, 1973.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

**А. А. ОГАНЕСЯН
Г. К. ГРИГОРЯН**

Поступило 27 XI 2003

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

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

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи

автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

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

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

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հոբելյաններ

Դովլաթյան Վ.Վ 3

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Գևորգյան Մ.Գ. HCl-ի ազդեցության ուսումնասիրությունը անիոնային ՄԱՆ-ի ջրաէթանոլային լուծույթում կալիումի պերսուլֆատով դիֆենիլամինի օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա ... 5

Անօրգանական քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա., Երիցյան Ն.Բ. Նանոչափերի թելքավոր սիլիկատների ստացումը մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներից 12

Սարգսյան Լ.Ե., Տեր-Թորոսյան Ա.Ա., Մարտիրոսյան Մ.Վ. Ցինկային խտանյութի բովվածքի տարալուծման սուլֆատ-թթվային լուծույթից ցինկի էլեկտրակորզման պարամետրերի հետազոտությունները 23

Խանամիրովա Ա.Ա., Հովհաննիսյան Պ.Լ., Ապրեսյան Լ.Պ., Հադիմոսյան Հ.Ռ., Զիլինգարյան Լ.Ա. Բնական կվարցիտի մակակլանման ընդունակության բարձրացումը մեխանիկական ակտիվացման եղանակով 28

Կռավեցկի Գ.Ա., Համբարձումյան Ա.Գ., Ռադիոնովա Վ.Վ. Ապակետիլիցիդային ծածկույթներ 34

Անալիտիկ քիմիա

Գյուկյան Ն.Օ., Եղիազարյան Ա.Ա., Միքայելյան Ջ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Օսմիումի (IV) միկրոքանակների որոշումն էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակով օքսազինային շարքի ներկանյութ նիլյան կապույտ Բ-ով 41

Օրգանական քիմիա

Թովուզյան Վ.Օ., Նետունց Ն.Ս. N-Բենզոիլ- α,β -դեհիդրաֆենիլալանինի 2-(դիմեթիլամինա)էթիլ էսթերի յոդմեթիլատի հիդրոլիզի ռեակցիայի ուսումնասիրումը 45

Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Է.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. 3,8-Դիմեթիլ-3-ացետիլ- և 3-բրոմացետիլ-8-ալկիլ-2,7-դիօքսասպիրո [4,4]նոնան-1,6-դիոնների սինթեզը 51

Գասպարյան Ն.Կ., Իսախանյան Ա.Հ., Գևորգյան Գ.Ա., Փանոսյան Հ.Ա. 1-(4-Ալկոքսիֆենիլ)-1-ալկիլ(արիլ)-2-ֆենիլ-3-ամինապրոպանոլների սինթեզը 58

Մեսրոպյան Է.Գ., Համբարձումյան Գ.Բ., Գալստյան Ա.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. 2-Մերկապտոբենզոքսազոլի և 2-մերկապտոբենզիմիդազոլի նոր ածանցյալների սինթեզ 64

Դովլաթյան Վ.Վ., Գոմկցյան Տ.Ա., Հովհաննիսյան Մ.Հ. Ազինիլօքսիպիրիդազիններ 68

Դովլաթյան Վ.Վ., Գոմկցյան Տ.Ա., Հովհաննիսյան Մ.Հ., Խաչատրյան Լ.Ա., Ենգոյան Ա.Փ. Օքսիթթոնների և արիլօքսիթթանոլների ազինիլօքսիպիրիդազինիլ ածանցյալների սինթեզը 75

Կոնկովա Ս.Գ., Բադասյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Սարգսյան Մ.Ս. β -կամ γ -ամինասպիրտներից ստացված իմինների ալկիլումը և ագիլումը 80

Կոնկովա Ս.Գ., Բադալյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Սարգսյան Մ.Ս. Որոշ β-իմինասպիրտների ցիկլման ռեակցիաներում Բոլդուինի կանոնի անգործելիության մասին	85
Չոբանյան Ժ.Ա., Հոբոսյան Ն.Գ., Ասլանյան Գ.Խ., Դանիելյան Ա.Հ. Պրոպիլացետիլենի փոխազդեցությունը CH-թթուների հետ	89
Պոլիմերների քիմիա	
Հայրապետյան Ս.Ս. Ձևափոխված կավճով լցոնված պոլիվինիլթրիդի դեֆորմացիոն-ամրային հատկությունները	94
Քիմիական տեխնոլոգիա	
Սադյան Ա.Ս., Եղիյան Կ.Բ., Աթայան Կ.Բ., Ղահրամանյան Ս.Ռ., Աղաջանյան Ա.Ե. Շիֆֆի հիմքերի առաջացման ռեակցիաների օգտագործումը առաջնային և երկրորդային ամինաթթուների անջատման համար	99
Նամակներ խմբագրությանը	
Մանթաշյան Ա.Հ., Մարկարյան Է.Ռ. Բնական գազի օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները պրոպանի հավելումների առկայության պայմաններում: Մաթեմատիկական մոդելավորում	112
Քարամյան Ն.Վ. Արոիլակրիլաթթուներից ենամինների ստացման նոր եղանակ	114
Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Է.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Նոր հետերիլսպիրոհամակցված 4-բուտանոլիդներ	116
Կոնկովա Ս.Գ., Աբովյան Գ.Մ., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադալյան Ա.Է., Փանոսյան Գ.Ա., Սարգսյան Մ.Ս. 3-Ցիանէթիլ-1,3- օքսազացիկտալկանների սինթեզ: Նոր տվյալներ օդակա- զծային տաուտոմերիայի գոյության մասին β- կամ γ-հիդրօքսիլ խումբ պարունակող իմինների շարքում	118
Հովհաննիսյան Ա.Ա., Գրիգորյան Գ.Կ. Մոնոմերի բնույթի ազդեցությունը ջուր-մոնոմեր համակարգում առանց էմուլգատորի լատեքսային մասնիկների առաջացման մեխանիզմի վրա	121
Կանոններ հեղինակների համար	125

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

<i>Довлатян В.В.</i>	3
----------------------------	---

Общая и физическая химия

<i>Геворкян М.Г.</i> Влияние HCl на кинетику и механизм окисления дифениламина персульфатом калия в водно-этанольных растворах анионного ПАВ в широком интервале концентраций мицелл и HCl ..	5
---	---

Неорганическая химия

<i>Хачатрян Л.А., Ерицян Н.Б.</i> Наноразмерные волокнистые силикаты из горных пород магнезиальносиликатного состава	12
<i>Саргсян Л.Е., Тер-Торосян А.А., Мартиросян М.В.</i> Исследование параметров электроэкстракции цинка из сернокислого раствора, полученного выщелачиванием огарка цинкового концентрата.....	23
<i>Ханамирова А.А., Оганесян П.Л., Апресян Л.П., Адимосян А.Р., Чилингарян Л.А.</i> Повышение сорбционной способности природного кварцита методом механической активации	28
<i>Кравецкий Г.А., Амбарцумян А.Г., Родионова В.В.</i> Стеклосилицидные покрытия	34

Аналитическая химия

<i>Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) нильским синим Б	41
--	----

Органическая химия

<i>Толузян В.О., Несунц Н.С.</i> Исследование реакции гидролиза йодметилата 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина.....	45
<i>Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i> Синтез 3,8-диметил-3-ацетил- и 3-бромацетил-8-алкил-2,7-диоксапи-ро[4,4]нонан-1,6-дионон	51
<i>Гаспарян Н.К., Исаханян А.У., Геворкян Г.А., Паносян Г.А.</i> Синтез 1-(4-алкоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-аминопропанолов.....	58
<i>Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Галстян А.С., Аветисян А.А.</i> Синтез новых производных 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензимидазола	64
<i>Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г.</i> Азинилоксипиридазины.....	68
<i>Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Хачатрян Л.А., Енгоян А.П.</i> Синтез азинилоксипиридазинилпроизводных оксикислот и арилоксиэтанолюв	75
<i>Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.</i> Алкилирование и ацилирование иминов, полученных из β - или γ -аминоспиртов	80
<i>Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.</i> О неприменимости правила Болдуина для циклизации некоторых β -иминоспиртов.....	85

<i>Чобанян Ж.А., Обосян Н.Г., Асланян Г.Х., Даниелян А.О.</i> Пропилацетилен в реакциях с СН-кислотами	89
Химия полимеров	
<i>Айрапетян С.М.</i> Деформационно-прочностные свойства поливинилхлорила, наполненного модифицированным мелом	94
Химическая технология	
<i>Сагиян А.С., Егиян К.И., Атаян К.И., Каграманян С.Р., Агаджанян А.Е.</i> Использование реакции образования основания Шиффа для отделения первичных и вторичных аминокислот	99
Письма в редакцию	
<i>Манташян А.А., Маркарян Э.Р.</i> Кинетические особенности окисления природного газа в присутствии добавок пропана. Математическое моделирование	112
<i>Карамян Н.В.</i> Новый путь синтеза енаминов из ароилакриловых кислот	114
<i>Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i> Новые гетерилспиросочлененные 4-бутанолиды	116
<i>Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С.</i> Синтез 3-цианэтил-1,3-оксазациклоалканов. Новые данные о существовании кольчато-цепной таутомерии в ряду β- или γ-гидроксилсодержащих иминов	118
<i>Оганесян А.А., Григорян Г.К.</i> Влияние природы мономера на механизм зарождения безэмульгаторных латексных частиц в двухфазной системе мономер–вода	121
Правила для авторов	125

CONTENTS

Anniversaries

<i>Dovlatyan V.V.</i>	3
-----------------------------	---

General and Physical Chemistry

<i>Gevorkyan M.G.</i> Study of HCl influence on the kinetics and mechanisms of diphenylamine oxidation by potassium persulphate in aqua-ethanol solutions of anionic surfactants	5
--	---

Inorganic Chemistry

<i>Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B.</i> Nanosized fibrous silicates from mining rocks with magnesiasilicate composition	12
<i>Sargsyan L.Ye., Ter-Torosyan A.A., Martirosyan M.V.</i> Investigations of the parameters of zinc electrowinning from zinc concentrate leaching acid-sulphate solution	23
<i>Khanamirova A.A., Hovhannisyan P.L., Apresyan L.P., Adimosyan H.R., Chiligaryan L.A.</i> Increase of adsorption ability of natural quartzite by mechanical activation.....	28
<i>Krawecki G.A., Hambardzumyan A.G., Radionowa V.V.</i> Glass-cilicide coating	34

Analytical Chemistry

<i>Geokchyan N.O., Eghiazaryan A.A., Mickaelyan J.A., Khachatryan H.G.</i> Extraction-absorbtiometric determination of osmium (IV) microgram amounts using by basic dye of oxazine row nylon blue B	41
---	----

Organic Chemistry

<i>Topuzyan V.O., Nesunts N.S.</i> Investigation of hydrolisis reaction of iodmetilated 2-(dimethylamino)ethyl ester of the N-benzoyl- α,β -dehydrophenylalanine.....	45
<i>Kochikyan T.V., Haroutyunyan E.V., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> Synthesis of 3,8-dimethyl-3-acetyl- and 3-bromacetyl-8-alkyl-2,7-dioxaspiro[4,4]nonane-1,6-diones.....	51
<i>Gasparyan N.K., Isakhanyan A.H., Gevorgyan G.A., Panosyan H.A.</i> Synthesis of hydrochlorides of 1-(4-alkoxyphenyl)-1-alkyl(aryl)-phenyl-3-aminopropanols.....	58
<i>Mesropyan E.G., Hambardzumyan G.B., Galstyan A.S., Avetissyan A.A.</i> The synthesis of new derivatives of 2-mercaptobenzoxazole and 2-mercaptobenzimidazole	64
<i>Dovlatyan V.V., Gomktsyan T.A., Hovhannisyan M.H.</i> Azinyloxy pyridazines.....	68
<i>Dovlatyan V.V., Gomktsyan T.A., Hovhannisyan M.H., Khachatryan L.A., Engoyan A.P.</i> Synthesis azinyloxy pyridazinylderivatives of oxyacides and aryloxyethanols	75
<i>Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Sargsyan M.S.</i> The alkylation of the β -hydroxyethyl- and γ -hydroxypropyl-benzaldimines.....	80
<i>Konkova S.G., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Sargsyan M.S.</i> About the inapplicability of Baldwins rule for cyclization of some β -iminoalcohols	85
<i>Chobanyan J.A., Hobosyan N.G., Aslanyan G.Kh., Danielyan A.H.</i> The treatment of propylacetylene with CH-acids.....	89

Polymeric Chemistry

<i>Hayrapetyan S.M.</i> Stress-strain properties of polyvinyl chloride filled with modified chalk.....	94
--	----

Chemical Technology

<i>Saghiyan A.S., Eghiyani K.I., Atayan K.I., Kahgramanyan S.R., Aghajanyan A.E.</i> Separation of primary and secondary amino acids by Schiff's base formation reaction	99
--	----

Letters to the Editor

<i>Mantashyan A.A., Markaryan E.R.</i> Kinetic peculiarities of natural gas oxidation in the presence of propane additions. Mathematical simulation.....	112
<i>Karamyan N.V.</i> The new method of the synthesis of enamines from aroylacrylic acids.....	114
<i>Kochikyan T.V., Haroutyunyan E.V., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A.</i> New heterospirojoined 4-butanolids	116
<i>Konkova S.G., Abovyan G.M., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Panossyan G.A., Sargsyan M.S.</i> The synthesis of the 3-cyanethyl-1,3-oxazacycloalkanes. The new of data about the existence of ring-chain tautomerism in the row of β - or γ -hydroxycontaining imines	118
<i>Oganesyan A.A., Grigoryan G.K.</i> The influence of the nature of the monomer on mechanism of the generation lateksnyh particles in two-phase system monomer–water	121

Rules for Authors	125
--------------------------------	-----