

Издаётся с 1947 г.

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

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.,
ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱԶԱՐՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ
Է.Ա., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր),
ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Ս.Ա.

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ 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., ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ 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., КОСТАНИЯ
К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН С.Г. (ответств.
редактор), СИРАКАНЯН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETИСЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН
В.В., 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 журнала благодарит Оганесяна Р. М.
за финансовую помощь.*

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

ЮБИЛЕИ

К 100-летию Академика АН Арм.ССР

АРМЕНАКА ЛЕВОНОВИЧА МНДЖОЯНА

С именем выдающегося ученого и организатора науки Арменака Левонovichа Мнджояна неразрывно связаны становление и развитие химической науки в Армении. Он основал новое направление в химической науке республики, нацеленное на создание лекарственных препаратов и синтез физиологически активных соединений. Созданный им и в последствии названный его именем Институт тонкой органической химии (ИТОХ) в системе Академии наук республики получил широкую известность и занял свое достойное место в этой области наряду с известными институтами в Москве и Риге.

Академик А.Л.Мнджоян со дня основания и до конца своей жизни был бессменным директором этого прославленного института. Он вел плодотворную научно-организационную работу в системе АН АрмССР, занимая ответственные посты вице-президента, академика-секретаря отделения химических наук. А.Л.Мнджоян занимался активной педагогической деятельностью, организовывая новые циклы в системе Ереванского государственного университета. В разные времена заведую кафедрой органической химии в ЕрГУ и Медицинском институте, он воспитывал высококвалифицированные кадры для республики, направлял на учебу в ведущие вузы Москвы и Ленинграда способную молодежь.

Неоценимы его заслуги и в развитии промышленности республики. По его инициативе и содействию были созданы заводы химических реактивов, витаминов и другие производственные объекты, в том числе и опытный завод в великолепном, построенном им комплексе Института тонкой органической химии.

А.Л.Мнджоян был одним из первых ученых Союза, осуществлявших дизайн и синтез биологически активных веществ и доводящих их до внедрения в медицинскую практику.

Систематические поиски А.Л.Мнджоян начал с исследований производных п-алкоксибензойных-, двухосновных карбоновых и замещенных уксусных кислот. Особый интерес представляют его разработки по синтезу большого ряда аминоспиртов, аминов и диаминов разного строения. Естественно, в дальнейшем от его внимания не ускользали и гетероциклические соединения, составляющие основу различных природных и синтетических биологически активных веществ. Среди них – производные изохинолина, фурана, бензофурана, бензодиоксана, изохромана, индола, пиридина и др. В последние годы своей жизни он исследовал и полусинтетические пенициллины.

В результате этих исследований были созданы и внедрены в медицинскую практику такие лекарства, как ганглерон, кватерон, дитилин, арпенал, фубромеган и др. Некоторые из них (ганглерон, дитилин, тиодин), производимые в ИТОХ, до сих пор пополняют арсенал лекарственных средств на пространстве СНГ. В ходе этих исследований были разработаны методы получения как новых, так и необходимых известных исходных и промежуточных веществ. Все они имеют препаративное значение и описаны в издаваемом институтом сборнике “Синтезы гетероциклических соединений”. При жизни А.Л.Мнджояна под его редакцией было издано восемь выпусков сборника. Эти работы продолжаются. Работы по лекарственным препаратам были обобщены и опубликованы под редакцией А.Л.Мнджояна в сборниках “Биологические свойства химических соединений”, “Дитилин и опыт его клинического применения”, “Кватерон и опыт его клинического применения”, “Арпенал и опыт его клинического применения”. Не лишне напомнить, что под его руководством был создан также “Марсафен-56” – препарат, принятый на вооружение Советской Армии для защиты и лечения от отравляющих веществ.

А.Л.Мнджоян также активно участвовал в издательской деятельности АН Арм.ССР: был главным редактором “Известий АН Арм.ССР (химические науки)”, членом редколлегии журнала “Доклады АН Арм.ССР”. Будучи в составе ряда Ученых советов, проводил большую научно-организационную работу, активно участвовал в общественной жизни республики.

Научная общественность и правительства Армении и Союза высоко оценили деятельность А.Л.Мнджояна, удостоив его звания Героя Социалистического Труда. Он трижды был награжден “Орденом Ленина”, “Орденом Трудового Красного Знамени” и рядом медалей.

К 80-летию Академика
НИКОЛАЯ СЕРГЕЕВИЧА ЕНИКОЛОПОВА
(Н. С. ЕНИКОЛОПЯНА)

Многогранная научная деятельность выдающегося ученого-кинетика, академика Николая Сергеевича Ениколопова проходила в Москве в Институте химической физики АН СССР, а затем и в созданном им Институте полимерных материалов АН СССР, носящем его имя. В то же время Николай Сергеевич в своей научной деятельности был неразрывно связан с Арменией, активно участвовал в развитии ее химической науки, создавая научные центры и готовя высококвалифицированные научные кадры для республики. В нем, ученом-гражданине, органично сочетались любовь к Армении и России.

Будучи одним из ярких представителей знаменитой научной школы химической физики лауреата Нобелевской премии академика Н.Н.Семенова Н.С.Ениколопов внес свой вклад в развитие теории вырожденно-разветвленных цепных реакций, создал свою оригинальную кинетическую школу в полимерной химии. Он основал новое направление исследований химических превращений твердофазных неорганических соединений под давлением со сдвигом и оставил неоценимое научное наследие. Он рано ушел из жизни, однако его научные идеи получили дальнейшее развитие как в России, так и в Армении.

Академик Н.С.Ениколопов был одним из пионеров в становлении и развитии кинетических подходов в полимерной химии. Круг исследований Н.С.Ениколопова охватывал ионную полимеризацию гетероатомных соединений, радикальную полимеризацию, крупномасштабную технологию синтеза полимеров (теорию химических реакторов), создание, структуру и свойства композиционных полимерных материалов (высокопрочных и высокоэластичных), полимеризацию в экстремальных условиях, теорию и технологию наполнения полимеров, процессы измельчения полимеров и резин под воздействием сдвига и механического взрыва, фронтальную полимеризацию. Открытие нового элементарного акта в процессах образования макромолекул – передача цепи с разрывом – принесло ему мировую известность. Созданный под его руководством технологический процесс синтеза сополимеров формальдегида до сих пор является уникальным в мировой практике.

Последнее десятилетие своей жизни Николай Сергеевич посвятил перспективной, многообещающей области науки – реакциям в твердой фазе под воздействием внешнего давления и взрыва. Уже в последние годы им было сделано удивительное открытие. Он обнаружил, что при некоторых условиях химическая реакция в твердом веществе под действием внешних механических сил может протекать необычным путем. Внешнее механическое поле может переходить в

энергию химического процесса не через тепло, а непосредственно через локализацию механической энергии в колебательном состоянии высокой интенсивности, которое и является источником энергии, необходимой для преодоления активационного барьера. Это открытие может стать новой отправной точкой в кинетике и макрокинетике химических процессов в твердой фазе.

Наряду с научной Н.С.Ениколопов постоянно занимался и педагогической деятельностью. Он был профессором, заведовал кафедрой Московского физико-технического института.

Научные достижения Николая Сергеевича были высоко оценены государством и научной общественностью. Он был удостоен высокого звания лауреата Ленинской премии. Отражением международного признания научной деятельности Н.С.Ениколопова является также избрание его почетным членом Нью-Йоркской академии.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ
ПРОПАНА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

А. А. МАНТАШЯН и Э. Р. МАРКАРЯН

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

Поступило 11 X 2004

Изучены кинетические особенности окисления метана (природного газа) в присутствии добавок пропана. Показано, что добавки пропана позволяют снизить температуру осуществления процесса и тем самым способствовать увеличению соотношения выходов целевых продуктов – метанола и формальдегида. Полученные результаты подтверждают справедливость ранее предложенного механизма процесса, в котором образование этих продуктов происходит в результате конкуренции элементарных реакций метоксильных радикалов:

1. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
2. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
3. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Установлено, что метанол, образующийся непосредственно из добавленного пропана, составляет лишь небольшую долю в общем количестве. Определены селективности образования метанола по израсходованному метану, в определенных условиях достигающих 60-70%.

Наряду с экспериментом методом математического моделирования проводились кинетические оценки на основе модели окисления метана с добавками пропана.

Рис. 6, табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Поиски путей направленного превращения природного газа – метана в метанол и формальдегид путем прямого окисления без применения специальных катализаторов остается актуальной кинетической задачей. Разработка таких

процессов требует знания детального химического механизма этой сложной цепной реакции с вырожденными разветвлениями. На этой основе могут быть предсказаны и реализованы методы воздействия на процесс с целью его направленного осуществления.

Систематические исследования механизма окисления метана на уровне свободных радикалов, результаты которых обобщены в [1,2], привели к выводу, что образование метанола и формальдегида происходит в результате реакций метоксильных радикалов CH_3O , возникающих в квадратичных реакциях пероксидных радикалов CH_3O_2 :

1. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$
2. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
3. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
4. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Численное моделирование предложенного механизма, в котором ключевую роль играют реакции (1)÷(4), с учетом всех сопутствующих реакций показало адекватность расчетных и экспериментальных данных [3,4]. Конкуренция реакций (2)÷(4), приводящих к образованию формальдегида и метанола, существенно зависит от их энергий активации. Согласно литературным данным, энергия активации реакции (2) составляет $E_2 = 25\div 30$ [5], а реакции (4) – $E_4 = 11$ ккал/моль [5], т.е. $\Delta E = E_2 - E_4 \approx 14\div 19$ ккал/моль. Отсюда следует, что понижение температуры будет способствовать увеличению соотношения $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{O}$, т.е. усилению превращения метана в сторону образования метанола.

В данной работе с целью осуществления процесса при возможно более низких температурах к реагирующей смеси добавлялся пропан, который, будучи более легко окисляющимся углеводородом, оказывает инициирующее воздействие. Подробно изучена кинетика процесса в свете поставленной задачи в широком диапазоне температур. Эксперименты проводились в сочетании с численным моделированием.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических условиях с использованием цилиндрического кварцевого сосуда ($l=20$ см, $V=680$ см³) в качестве реактора, снабженного электрообогревом. Температура в реакторе регулировалась терморегулятором и измерялась посредством хромель-алюмелевой термопары.

Анализ исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов проводился хроматографически и фотоколориметрически. CH_3OH , CH_3CHO анализировались хроматографически, с разделением на колонке, заполненной полисорб-($l = 3,5$ м, $d = 4$ мм) при 353 К с гелием в качестве газа-носителя ($Q = 60$ см³/мин). Компоненты детектировались на детекторе ионизационного пламени.

Для хроматографического анализа CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 использовалась колонка, заполненная полисорб-($l = 4,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$) при 353 К с гелием в качестве газ-носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$). Разделение H_2 , CH_4 , O_2 , CO проводилось на колонке с молекулярными ситами 5А ($l = 2,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$) при 353 К с аргонem в качестве газ-носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$). В обоих случаях в качестве детектора использовался ката-рометр.

Анализ CH_2O проводился фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные показывают, что, как и ожидалось, добавки пропана к метан-кислородной смеси ускоряют процесс превращения и позволяют осуществлять его при температурах, когда смеси без добавок не реагируют. Эксперименты проводились в диапазоне давлений исходной смеси в реакторе $P_{\text{исх}} = 120 \div 300 \text{ Торр}$. Низкие давления выбраны с целью избежания самовоспламенений при повышенных температурах. Было установлено, что метан-кислородные смеси с добавками пропана воспламеняются при относительно низких давлениях, чем без добавок. Исходя из этих данных были выбраны области давлений и температур, при которых осуществлялись исследования в данной работе. При $350 \div 400^\circ\text{C}$ реакция изучалась при $P_{\text{исх}} = 250 \div 300$, а при более высоких температурах – при $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Торр}$.

Кинетика процесса по всем промежуточным и конечным продуктам изучалась при 500, 475, 450, 400, 350°C . Данные для 350, 400 и 450°C приводятся на рис. 1–6. Результаты для всех температур приводятся в табл. 1.

В табл. 2 приводятся данные как изменения соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$, так и феноменологические характеристики процесса при всех изученных температурах.

Параллельно с экспериментом проводились оценки соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ методом математического моделирования механизма окисления метана в присутствии добавок пропана.

Модель окисления метана включала 43 элементарные реакции; адекватность ее с экспериментальными данными по окислению метана, как отмечалось выше, была установлена в [3]. Она дополнена 63 элементарными реакциями, отражающими участие пропана в сопряженном процессе окисления метана с добавками пропана.

В моделировании процесса не ставилась цель получить количественное совпадение абсолютных значений концентраций продуктов реакции

Таблица 1

**Максимальные концентрации (Торр) продуктов окисления метан-кислород-пропановых смесей
в различных условиях проведения процесса (давление, температура, состав)**

Состав	$P_{\text{исх,}} \text{ Torr}$	T, °C	CH ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	H ₂
CH ₄ : O ₂ : C ₃ H ₈ = 1 : 2 : 0,2	120	500	0,22	0,088	0,29	2,61	5,18	12,94	10	3,65
			0,162	0,057						
		475	0,199	0,148	0,294	2,04	4,2	13,5	9	3,18
			0,155							
		450	0,198	0,137	0,274	2,6	3,81	2	3,5	1,5
			0,161	0,343						
	250	400	0,97	1,424	0,94	5,08	3,56	42	11	3
	300	400	0,74	1,908	1,09	6,47	3,65	53	17	3,3
		350	0,938	2,189	1,26	4,29	1,84	30	6	0,67
CH ₄ : O ₂ : N ₂ = 1 : 2 : 0,2	120	500	0,116	0,051	–	–	–	13,1	5,5	2,75
		475	0,112	0,066	–	–	–	7,5	1,6	1,55
		450	0,094	0,098	–	–	–	6,53	следы	1,09
N ₂ :O ₂ :C ₃ H ₈ = 1 : 2 : 0,2	120	475	0,205	0,043	0,377	2,19	3,42	11,4	3	0,81
CH ₄ :O ₂ :C ₃ H ₈ = 1 : 1 : 0,2	300	400	1,07	6,78	3,048	9,97	7,09	53	9	3,2
			0,81							
CH ₄ :O ₂ :N ₂ :C ₃ H ₈ = 1 : 1 : 1 : 0,2	300	400	0,62	2,68	0,90	7,00	5,14	40,0	9,7	3,34

Таблица 2

**Феноменологические характеристики и соотношение $(CH_3OH)_{\max}/(CH_2O)_{\max}$ процесса
окисления,
при различных параметрах (давление, температура, состав)**

Состав	$P_{\text{исх}},$ <i>Torr</i>	T, °C	инд расхода CH_4, c	$t_{\text{проц}},$ <i>c</i>	$K_{CH_4}, \%$	$K_{C_3H_8}, \%$	$\frac{(CH_3OH)_{\max}}{(CH_2O)_{\max}}$	K_{CH_4} на максимуме $CH_3OH, \%$	$K_{C_3H_8}$ на максимуме $CH_3OH, \%$	Se_{CH_3OH} по израсх. $CH_4, \%$
$CH_4 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 2 : 0,2$	120	500	20	120	27	100	0,35	11,32	100	1,81
		475	90	240	17	100	0,95	8,26	100	3,44
		450	300	450	12,5	100	2,13	8,03	97,3	11,06
	250	400	270	600	12	100	1,47	6,28	94,87	29,00
	300	400	270	420	12,5	100	2,58	5,86	92,9	34,70
		350	1200	1800	7	84	2,33	5,65	82,77	41,3
$CH_4 : O_2 : N_2 = 1 : 2 : 0,2$	120	500	80	360	50	–	0,44	26,52	–	0,53
		475	360	900	22	–	0,59	18,8	–	1,09
		450	1800	3600	22	–	1,04	21	–	1,25
	300	350(400	∞	∞	–	–	–	–	–	–
$N_2 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 2 : 0,2$	120	475	–	240	–	100	0,21	–	97,87	–
$CH_4 : O_2 : N_2 : C_3H_8 = 1 : 1 : 1 : 0,2$	300	400	270	420	9,4	98	4,32	5,62	85,76	48,73
$CH_4 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 1 : 0,2$	300	400	150	240	11	95	8,48	5,62	85,76	66,8

с экспериментально полученными. Численный анализ был необходим для выявления кинетических закономерностей и тенденций с изменением условий проведения процесса в рамках поставленной задачи, т.е. установления, в первую очередь, влияния температуры на соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ с учетом конкуренции реакций (2)((4)). Следует отметить, что в моделях для зарождения цепей, как и в [3], рассмотрена гетерогенная реакция взаимодействия углеводорода с кислородом. В моделях она приводится с заниженной энергией активации против величины при гомогенном протекании. Принятая величина для окисления метана взята по аналогии с работой [3], в которой была получена адекватность расчетных закономерностей с экспериментальными данными по окислению метана. Для зарождения цепей с участием пропана также приняты пониженные значения энергии активации соответствующего акта. Константы скоростей элементарных актов в моделях превращения метана и пропана взяты из литературных данных. Для модели окисления метана использованы те же значения, что и в [3].

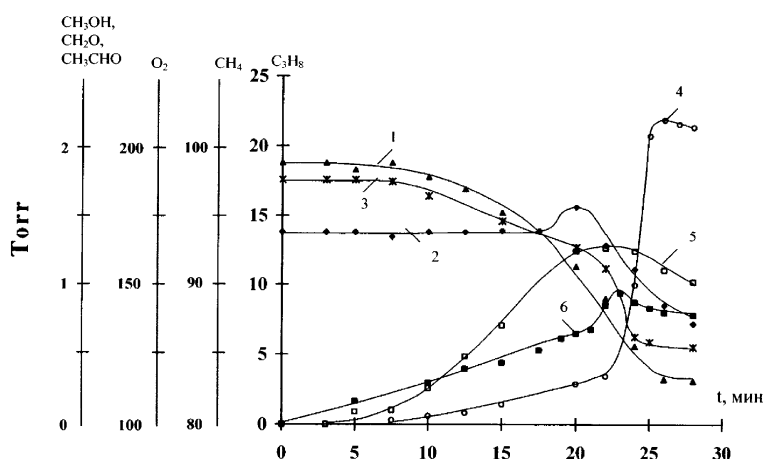


Рис. 1. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ и $T = 350^\circ\text{C}$: 1 – C_3H_8 ; 2 – CH_4 ; 3 – O_2 ; 4 – CH_3OH ; 5 – CH_3CHO ; 6 – CH_2O .

На рис. 1 и 2 приводятся экспериментальные данные по кинетике окисления метана с добавкой пропана при наиболее низкой, изученной нами температуре 350°C для смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при исходном давлении реагирующей смеси $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$. Следует отметить, что при этой температуре для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:0,2$, в которой пропан заменен инертным газом – азотом, метан не окисляется (табл. 2). Как видно из рисунка, процесс начинается с окисления пропана, тогда как расхода метана еще не наблюдается. Его заметный расход наблюдается, когда израсходована большая доля пропана и концентрация ацетальдегида (промежуточного продукта окисления пропана) достигает максимума. По мере

вовлечения метана в окислительный процесс начинает интенсифицироваться рост концентрации метанола, резко возрастающая по ходу дальнейшего развития процесса.

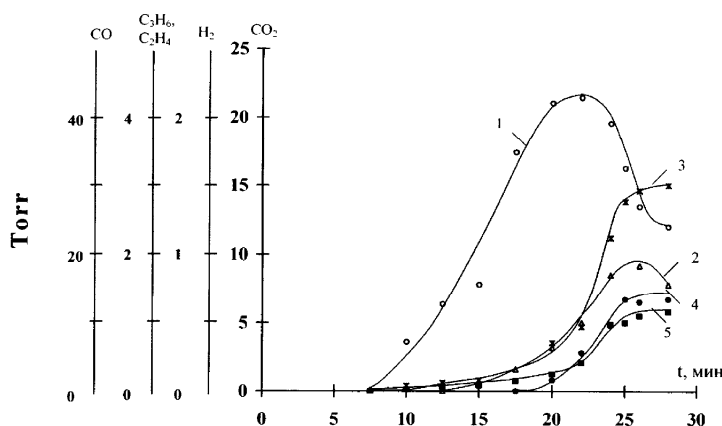


Рис. 2. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ и $T = 350^\circ\text{C}$: 1 – C_3H_6 ; 2 – C_2H_4 ; 3 – CO ; 4 – CO_2 ; 5 – H_2 .

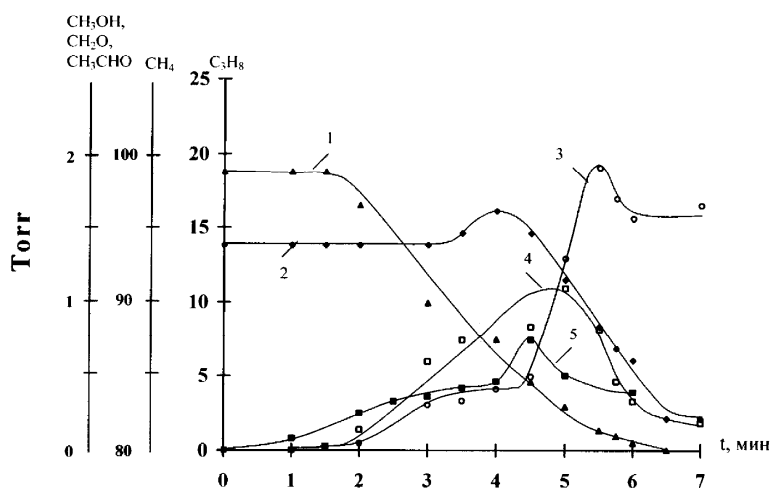


Рис. 3. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ и $T = 400^\circ\text{C}$: 1 – C_3H_8 ; 2 – CH_4 ; 3 – CH_3OH ; 4 – CH_3CHO ; 5 – CH_2O .

Аналогичные зависимости наблюдаются при повышении температуры. Результаты, полученные для той же реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при том же исходном давлении 300 Torr и при 400°C , приводятся на рис. 3 и 4. Интересными являются кинетические кривые расхода метана. Как видим, как при 350°C , так и при 400°C по мере расхода пропана на определенной стадии наблюдается некоторое возрастание концентрации метана в конце периода индукции (кр. 2, рис.

1 и 3). Очевидно, это связано с тем, что в периоде индукции к исходному метану прибавляется метан, образующийся из пропана.

При $T > 400^{\circ}\text{C}$ пропан расходуется практически полностью уже в периоде индукции (рис. 5). Во всех случаях окисление метана начинается после достижения максимальной концентрации ацетальдегида. Как видим, повышение температуры на 50°C привело к сокращению периода индукции по расходу метана от ~ 20 до ~ 4 мин. В этом случае более отчетливо видно, что кинетика накопления метанола претерпевает изменения с началом окисления метана.

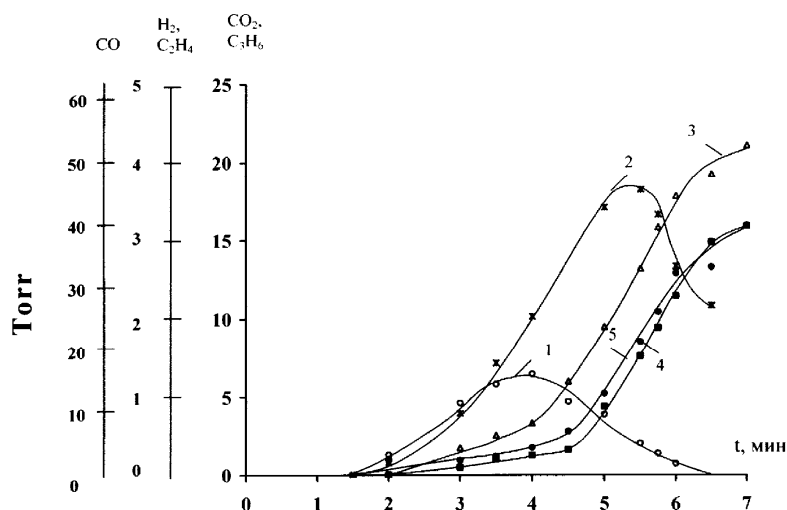


Рис. 4. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ и $T = 400^{\circ}\text{C}$: 1 – C_3H_8 ; 2 – C_2H_4 ; 3 – CO ; 4 – CO_2 ; 5 – H_2 .

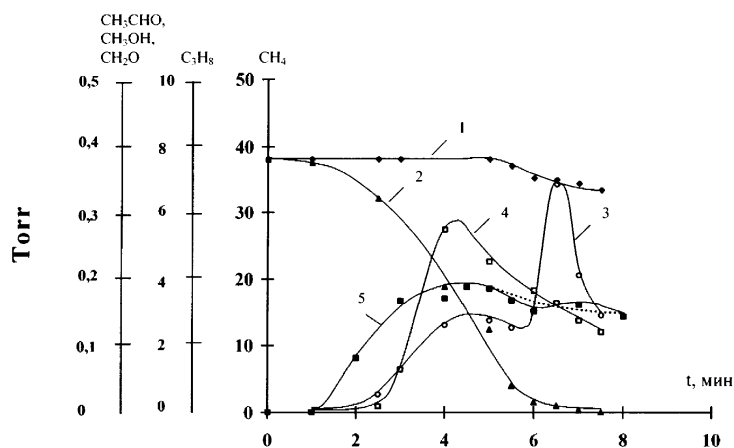


Рис. 5. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$ и $T = 450^{\circ}\text{C}$: 1 – C_3H_8 ; 2 – CH_4 ; 3 – CH_3OH ; 4 – CH_3CHO ; 5 – CH_2O .

Кинетические особенности процесса более подчеркнуто проявляются при 450°C, когда процесс можно осуществлять даже при пониженных давлениях исходной смеси 120 Torr (рис. 5 и 6). Из приведенных данных более отчетливо видно, что метанол начинает образовываться до начала расхода метана (в периоде индукции), естественно, в результате окисления пропана. Как отмечалось выше, в периоде индукции максимальной концентрации достигает и ацетальдегид. С его расходом в процесс вовлекается метан и наблюдается резкий рост концентрации метанола, достигая второго максимума. В начале этого роста пропан практически полностью израсходован и, естественно, накапливающийся в дальнейшем метанол не может образоваться непосредственно из пропана. Следует отметить, что рост метанола сопровождается не только расходом метана, но и ацетальдегида, который играет важную роль в усилении окисления метана и, в частности, образования метанола. Вероятно, свободные радикалы, в частности, метоксильные радикалы, взаимодействуя с метаном и образуя метанол по реакции (4), взаимодействуют также с ацетальдегидом, с активным донором водорода, переводя его в ацетильные радикалы, ответственные за разветвление цепей.

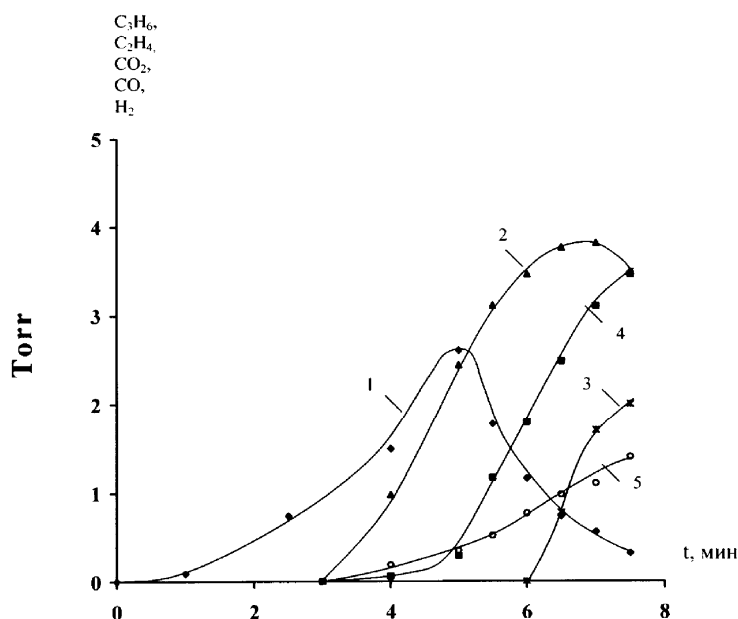
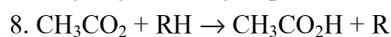
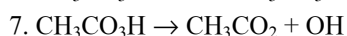
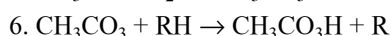
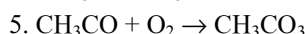
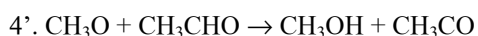


Рис. 6. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$ и $T = 450^\circ\text{C}$: 1 – C_3H_6 ; 2 – C_2H_4 ; 3 – CO ; 4 – CO_2 ; 5 – H_2 .

В результате реакция (4') будет способствовать как образованию метанола, так и усилению развития окислительного процесса в целом через реакции образующихся активных ацетильных радикалов, приводящих к разветвлениям (5) ÷ (8).

Аналогичную роль, конечно, играет и формальдегид, являясь однако менее активным, чем ацетальдегид. Из приведенных на рис. 1, 3, 5 данных видно, что максимальная концентрация формальдегида всегда достигается раньше максимальной концентрации метанола. Такая последовательность наблюдается и при окислении метана без добавок пропана.

Для выяснения вопроса о доле образования метанола и формальдегида непосредственно из пропана изучалась смесь состава $N_2:O_2:C_3H_8 = 1:2:0,2$ при $P_{исх} = 120 \text{ Торр}$ и $T = 475^\circ \text{ C}$, в которой метан заменен азотом (табл.1). Сравнение с данными метан-кислородной смеси, содержащей добавку пропана в том же количестве, при тех же параметрах (P и T), показывает, что, если максимальная концентрация метанола в случае окисления пропана составляет $0,043 \text{ Торр}$, то в смеси с метаном достигает значения $0,148 \text{ Торр}$ и, следовательно, превышает концентрацию метанола, образующегося непосредственно из пропана в 3,44 раза. Отметим, что при окислении метана без добавок пропана ($CH_4:O_2:N_2 = 1:2:0,2$) эта концентрация также мала и не превышает величину $0,066 \text{ Торр}$, при той же концентрации метана, что и в смеси с добавкой пропана (табл.1). Вместе с тем максимальная концентрация формальдегида, образующегося при окислении пропана выше ($0,205 \text{ Торр}$), чем максимальная концентрация формальдегида, образующегося при окислении метана без добавок пропана ($0,112 \text{ Торр}$) (табл. 1). В результате формальдегид, образующийся за счет окисления метана в смесях с добавкой пропана, иногда проявляется в виде второго максимума на кинетической кривой, в целом замедляя расход формальдегида. В наших опытах два максимума отчетливо проявляются для смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1:0,2$ при 400°C , $P_{исх} = 300 \text{ Торр}$.

Согласно рассмотренным выше элементарным реакциям (1)(5), которые должны играть определяющую роль в образовании основных продуктов реакции окисления метана – метанола и формальдегида, конкуренция элементарных реакций (2)÷(4) с участием метоксильных радикалов определяется не только температурой, но и составом реагирующей смеси. В частности, скорость реакции (3) мало зависит от температуры, т.к. имеет небольшую энергию активации по сравнению с реакцией (2). Вместе с тем скорость этой элементарной реакции зависит от концентрации кислорода в реагирующей смеси. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что с понижением температуры реакция (3) будет приобретать больший удельный вес в образовании формальдегида и может стать основным каналом.

С целью установления влияния концентрации кислорода на кинетику процесса и выход продуктов реакции изучались также смеси, бедные кислородом. При 400°C и $P_{исх} = 300 \text{ Торр}$ изучалась кинетика окисления для смеси, в которой 50% кислорода

было заменено азотом ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:1:0,2$). Как видно из данных (табл. 1), изменение соотношения углеводород-кислород в определенной степени повлияло на выход продуктов: уменьшилась концентрация формальдегида (с 0,74 до 0,62) и существенно возросла концентрация метанола (с 1,91 до 2,68).

Уменьшение концентрации кислорода в реагирующей смеси действительно повлияло на конкуренцию элементарных реакций с участием метоксильных радикалов CH_3O (2)÷(4), уменьшая образование формальдегида по реакции (3) и, тем самым приводя к усилению канала образования метанола (4).

В табл. 2 приводятся сводные данные, характеризующие процесс окисления метана с добавками пропана, его кинетические особенности и феноменологию. Одним из основных результатов, полученных в данной работе, является установление факта, что понижение температуры процесса, действительно, в соответствии с кинетическими параметрами конкурирующих реакций (2)÷(4) приводит к увеличению соотношения концентраций метанола и формальдегида в пользу метанола. Следует отметить, что наивысшее значение этого соотношения 8,48 получено при 400(С и $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ для смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$).

Кинетический анализ модели процесса методом математического моделирования показывает соответствие тенденции возрастания соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ с понижением температуры экспериментальным результатам. Расчетные данные $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ для различных температур приводятся в табл. 3. Из этих данных следует, что понижение температуры от 500 до 400(С приводит к увеличению этого соотношения в (28 раз. Такое же изменение показывают экспериментальные значения (табл. 2). Для поиска оптимальных условий по этому показателю с практической точки зрения, очевидно, необходимы исследования в широком диапазоне изменения параметров процесса – давления, температуры, составов реагирующей смеси и др.

Данные табл. 2 отражают также другие параметры, характеризующие эффективность протекания процесса при тех или иных условиях. Этими параметрами являются: селективность превращения в метанол по израсходованному метану ($Se_{\text{CH}_3\text{OH}}$), конверсии метана и добавленного пропана ($K_{\text{CH}_4}, K_{\text{C}_3\text{H}_8}$), период индукции превращения метана ($t_{\text{инд}}$), время протекания процесса ($t_{\text{проц}}$). Как видно, добавки пропана сильно сокращают как период индукции ($t_{\text{инд}}$), так и время протекания процесса ($t_{\text{проц}}$) в целом. На эти характеристики сильно влияет также давление. В опытах с добавками пропана, т.е. в условиях интенсификации процесса, возрастает селективность превращения метана в метанол. В определенных условиях селективность процесса по выходу метанола на израсходованный метан в смесях с добавкой пропана в (9 раз больше по сравнению с этим показателем для смеси без добавок пропана ($P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$, $T = 450(С$, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2$).

Таблица 3

Расчетные данные по соотношению $(CH_3OH)_{max}/(CH_2O)_{max}$ при различных параметрах
процесса
(давление, температура, состав)

Состав	$CH_4 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 2 : 0,2$					$CH_4 : O_2 : N_2 = 1 : 2 : 0,2$			$CH_4 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 1 : 0,2$
$P_{исх}, Torr$	120			300		120			300
$T, ^\circ C$	500	475	450	400	350	500	475	450	400
$\frac{(CH_3OH)_{max}}{(CH_2O)_{max}}$	0,25	0,45	0,88	2,31	2,18	0,55	0,72	1,03	7,14

(табл.2). Максимальная селективность выхода метанола достигнута для смесей с низким содержанием кислорода для низких температур, при которых метан без добавок пропана не окисляется. Так, при 400°C, $P_{исх} = 300 \text{ Torr}$ ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$) селективность достигает значения 66,8%. При этом с понижением температуры уменьшается степень конверсии метана в момент достижения максимальной концентрации метанола.

Полученные результаты подтверждают справедливость механизма окисления метана, в котором за образование метанола и формальдегида ответственны реакции метоксильных радикалов CH_3O , конкуренцией которых определяется соотношение метанол-формальдегид. Показано, что в соответствии с этим понижение температуры и изменение других параметров процесса действительно способствует изменению этого соотношения в пользу метанола.

ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթանի (բնական գազի) օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները պրոպանի հավելումների առկայության պայմաններում: Ցույց է տրված, որ պրոպանի հավելումները թույլ են տալիս իրականացնել օքսիդացման պրոցեսը ցածր ջերմաստիճաններում, որոնց դեպքում մեթանը չի օքսիդանում: Այս պայմանները նպաստում են մեթանոլ-ֆորմալդեհիդ հարաբերակցության մեծացմանը: Ստացված արդյունքները հաստատում են մեթանի օքսիդացման մեխանիզմում մեթանոլի և ֆորմալդեհիդի առաջացումը մեթօքսի ռադիկալների հետևյալ ռեակցիաների հետևանքով՝

1. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
2. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
3. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Ցույց է տրված, որ հավելացված պրոպանից անմիջականորեն առաջացած մեթանոլը կազմում է ստացված մեթանոլի քանակի միայն փոքր մասը:

Որոշված է մեթանոլի առաջացման սելեկտիվությունը ըստ ծախսված մեթանի, որը որոշակի պայմաններում կարող է հասնել 60(70%):

Մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով իրականացվել են մեթանի օքսիդացման պրոցեսի կինետիկական առանձնահատկությունների գնահատողական վերլուծությունը պրոպանի հավելումների առկայության պայմաններում:

KINETIC PECULIARITIES OF METHANE OXIDATION PROCESS INITIATED BY PROPANE ADDITIONS

A. A. MANTASHYAN and E. R. MARKARYAN

Kinetic peculiarities of methane (natural gas) oxidation in the presence of propane additions were studied. It was shown that propane additions allow realizing of the oxidation process at lower temperatures, which methane itself doesn't oxidize at. These conditions facilitate increasing of methanol-formaldehyde ratio. Obtained results confirm the formation of methanol and formaldehyde as a result of methoxy radicals' reactions in the methane oxidation mechanism:

1. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
2. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
3. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4(\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3(\text{R})$

It was shown that methanol obtained directly from added propane amounts to only small part of formed methanol.

It was determined the selectivity of methanol formation on consumed methane, which in certain conditions achieves 60÷70%.

Simultaneously to experiments evaluative analysis of the methane oxidation process in the presence of propane additions was realized by the method of mathematical simulation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L. A.* // Chem. Phys.Reports, 2000, v.19, №2, p.419.
- [4] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, №2, с.115.
- [5] *Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combust. Flame, 1986, v.63, p.113.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ
ПРОПАНА. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НА СООТНОШЕНИЕ МЕТАНОЛ-
ФОРМАЛЬДЕГИД**

Յ. Ր. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

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

Поступило 11 X 2004

Методом математического моделирования изучена кинетика сопряженного процесса окисления метан-кислород-пропановых смесей в широком диапазоне температур и других параметров, определяющих протекание процесса, с целью прогнозирования выхода целевых продуктов и, в частности, соотношения максимальных концентраций метанола и формальдегида $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$.

Показано, что добавки пропана позволяют снизить температуру сопряженного процесса до значений, при которых сам метан не окисляется, сокращают период индукции окисления метана и время процесса в целом. Процесс изучался в диапазоне температур от 350 до 500(С и давлениях от 120 *Torr* до 15 *атм*.

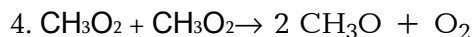
Показано, что понижение температуры приводит к увеличению выхода метанола и соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$. Установлено, что в присутствии добавок пропана эффект роста более значителен, чем при окислении метана без добавок.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 6.

Получение метанола прямым окислением природного газа является важной задачей для химической промышленности. Однако ее решение сопряжено с пониманием детального механизма процесса окисления углеводородов. В работах в этом направлении [1,2] на основе данных, полученных при изучении процесса окисления метана на радикальном уровне, были выявлены элементарные реакции, отвечающие за образование основных промежуточных продуктов – метанола и формальдегида:

1. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
2. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
3. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Таким образом, выход метанола должен быть обусловлен конкуренцией реакций (1)-(3) с участием метоксильных радикалов CH_3O , образующихся в результате квадратичной реакции CH_3O_2 радикалов [1, 2]:



Из значений энергий активации реакций (1) и (3) (25-30 и ≈ 11 ккал/моль, соответственно) следует, что понижение температуры должно способствовать смещению их конкуренции в сторону образования метанола. Роль реакции (2) с низкой энергией активации (2,6 ккал/моль) должна проявляться при пониженных температурах.

Целью данной работы является изучение кинетики процесса окисления метана с добавками пропана методом математического моделирования в широком диапазоне температур и других параметров, определяющих протекание процесса, для прогнозирования выхода метанола и соотношения максимальных концентраций метанола и формальдегида $((\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}})$ в зависимости от различных параметров (Р, Т, состав реагирующей смеси). Несмотря на то, что исследования в этом направлении являются, в основном, экспериментальной задачей, кинетический анализ методом математического моделирования, очевидно, может способствовать постановке более целенаправленных экспериментов.

В основу кинетической модели были взяты 43 элементарные реакции, описывающие основные закономерности процесса окисления метана (табл.1) [3]. Для понижения температуры процесса использованы добавки более легкоокисляющегося пропана в качестве инициатора. В связи с этим к вышеуказанным 43 реакциям были добавлены 63 реакции (табл.2), привносимые участием пропана в сопряженном процессе окисления. Моделирование проводилось с помощью программы Chemkin 3.6.1 и других программ.

Как показали расчеты, добавки пропана способствуют сокращению периода индукции окисления метана и времени процесса в целом, позволяя тем самым снизить температуру сопряженного процесса до значений, при которых сам метан не окисляется (за обозримые времена). Процесс изучался в диапазоне температур от 350 до 500°C и давлениях от 120 *Torr* до 15 *атм*, т.е. в условиях, близких к реальному эксперименту [4, 5].

Расчеты показывают, что понижение температуры при постоянных других параметрах (Р, состав смеси), действительно, приводит к увеличению выхода метанола и соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ как в присутствии, так и в отсутствие добавок пропана. При этом в присутствии добавок пропана этот эффект более значителен. Так, при $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0.2$ с понижением температуры уже с 500 до 450°C соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ растет в 3,52 раза, тогда как для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:0.2$ – в 1,87. Следует отметить, что при

Модель окисления метана

Реакция	lg(A)	n	E, ккал/моль
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	13,8	0,0	46,5
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	11,5	0,0	0,0
$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	11,2	0,0	2,8
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	13,3	0,0	0,0
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	10,7	0,0	-2,6
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	11,0	0,0	0,0
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	10,3	0,0	0,0
$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2$	11,0	0,0	31,0
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	10,7	0,0	2,6
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	11,8	0,0	3,6
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	11,2	0,0	4,0
$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	14,0	0,0	31,0
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	12,4	0,0	9,9
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	13,3	0,0	0,0
$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	14,8	0,0	22,0
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	11,8	0,0	10,9
$\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$	10,7	0,0	14,0
$\text{HCO} + \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	14,4	0,0	16,9
$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	13,5	-0,4	0,0
$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12,1	0,0	11,0
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	11,1	0,0	-1,2
$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	11,0	0,0	22,8
$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	11,2	0,0	21,3
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	6,9	1,9	2,7
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	12,5	0,0	3,3
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	12,3	0,0	1,3
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	12,1	0,0	0,0
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	13,3	2,0	5,1
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	12,9	0,0	0,2
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	7,2	1,3	-0,8
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	15,6	0,0	-1,0
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	13,9	0,0	11,9
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	13,0	0,0	6,3
$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	13,3	0,0	3,7
$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	14,8	0,0	42,8
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	13,4	0,0	38,1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	17,1	0,0	40,0
$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{X}$	-0,3	0,0	0,0
$\text{HO}_2 \rightarrow \text{Y}$	-0,3	0,0	2,0
$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Z}$	-1,6	0,0	0,0
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{W}$	-0,3	0,0	0,0
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{G}$	-1,6	0,0	0,0
$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{J}$	-1,3	0,0	0,0

* Константы скоростей взяты из работы [3].

Таблица 2

Модель окисления пропана

Реакция	lg(A)	n	E, ккал/моль
$C_3H_8 + H = C_3H_7 + H_2$	6,1	2,5	6,8
$C_3H_8 + OH = C_3H_7 + H_2O$	7,5	1,8	0,9
$C_3H_8 + HO_2 = C_3H_7 + H_2O_2$	4,7	2,6	16,5
$C_3H_8 + CH_3O = C_3H_7 + CH_3OH$	11,6	0,0	6,5
$C_3H_8 + C_2H_5O = C_3H_7 + C_2H_5OH$	11,6	0,0	6,5
$C_3H_8 + C_3H_7O = C_3H_7 + C_3H_7OH$	11,6	0,0	6,5
$C_3H_8 + CH_3 = C_3H_7 + CH_4$	0,0	3,6	7,2
$C_3H_8 + C_2H_5 = C_3H_7 + C_2H_6$	0,0	3,6	9,1
$C_3H_8 + CH_3CO_3 = C_3H_7 + CH_3CO_3H$	11,2	,0	20,5
$C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$	6,9	2,0	0,9
$C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$	9,1	1,5	7,4
$C_2H_6 + HO_2 = C_2H_5 + H_2O_2$	13,1	0,0	20,5
$C_2H_6 + CH_3CO = C_2H_5 + CH_3CHO$	4,3	2,8	-8,8
$C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$	-0,3	4,0	8,3
$C_2H_6 + CH_3CO_3 = C_2H_5 + CH_3CO_3H$	13,2	0,0	20,5
$C_2H_6 + CH_3O = C_2H_5 + CH_3OH$	11,5	0,0	7,0
$C_2H_6 + C_2H_5O = C_2H_5 + C_2H_5OH$	11,5	0,0	7,0
$C_2H_6 + C_3H_7O = C_2H_5 + C_3H_7OH$	11,5	0,0	7,0
$C_3H_7 + O_2 = C_3H_7O_2$	12,5	0,0	0,0
$C_3H_7O_2 + HO_2 = C_3H_7O_2H + O_2$	10,7	0,0	-2,6
$C_3H_7O_2 + HO_2 = C_3H_7O + OH + O_2$	12,0	0,0	0,0
$C_3H_7O = C_2H_5 + CH_2O$	15,0	0,0	21,6
$C_2H_5CHO + O_2 = HO_2 + C_2H_5CO$	13,3	0,5	42,2
$C_2H_5CHO + H = H_2 + C_2H_5CO$	13,6	0,0	4,2
$C_2H_5CHO + OH = H_2O + C_2H_5CO$	13,0	0,0	2,0
$C_2H_5CHO + CH_3O = CH_3OH + C_2H_5CO$	12,0	0,0	3,3
$C_2H_5CHO + C_2H_5O = C_2H_5OH + C_2H_5CO$	11,8	0,0	3,3
$C_2H_5CHO + HO_2 = H_2O_2 + C_2H_5CO$	12,3	0,0	10,0
$C_2H_5 + O_2 = C_2H_5O_2$	12,0	0,0	0,0
$C_2H_5O_2 = O_2 + C_2H_5$	18,6	-1,0	37,0
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 = C_2H_5O + C_2H_5O + O_2$	10,6	0,0	0,2
$C_2H_5O_2 + HO_2 = C_2H_5O_2H + O_2$	11,5	0,0	-1,3
$C_2H_5O_2 + HO_2 = C_2H_5O + OH + O_2$	12,0	0,0	0,0
$C_2H_5O = CH_2O + CH_3$	15,0	0,0	21,6
$C_2H_5O = H + CH_3CHO$	14,3	0,0	23,3
$CH_3CHO + O_2 = CH_3CO + HO_2$	13,5	0,0	39,2
$CH_3CHO + H = CH_3CO + H_2$	9,6	1,2	2,4
$CH_3CHO + OH = CH_3CO + H_2O$	10,4	0,7	-1,1
$CH_3CHO + CH_3O = CH_3CO + CH_3OH$	12,7	0,0	0,0
$CH_3CHO + C_2H_5O = CH_3CO + C_2H_5OH$	12,7	0,0	0,0
$CH_3CHO + C_3H_7O = CH_3CO + C_3H_7OH$	12,7	0,0	0,0
$CH_3CHO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$	12,5	0,0	12,0
$CH_3CHO + CH_3CO_3 = CH_3CO + CH_3CO_3H$	11,1	0,0	4,9

$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_3$	10,0	0,0	-2,7
$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	13,4	0,0	17,1

Продолжение таблицы 2

$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3$	13,1	0,0	20,5
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{OH}$	13,1	0,0	32,6
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	12,2	0,0	-1,1
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	15,0	0,0	3,6
$\text{CH}_3\text{CO}_2 = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	15,6	0,0	10,5
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{HCO}$	12,0	0,0	10,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$	13,2	0,0	17,2
$\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	13,1	0,0	30,4
$\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	14,0	0,0	37,3
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2$	13,6	0,0	40,0
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$	13,8	0,0	42,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{OH}$	16,0	0,0	43,4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2$	11,0	0,0	0,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$	11,0	0,0	0,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	11,0	0,0	0,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	11,0	0,0	0,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2$	10,7	0,0	2,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	10,7	0,0	2,6

* Константы скоростей взяты из работы [6].

низких давлениях нижний порог температуры высокий, что сужает интервал температур, охватываемых в проводимых расчетах.

Для исследования процесса в более широком диапазоне температур было выбрано давление 300 Торр. Варьировались также составы метан-кислород-пропановых смесей (рис.1).

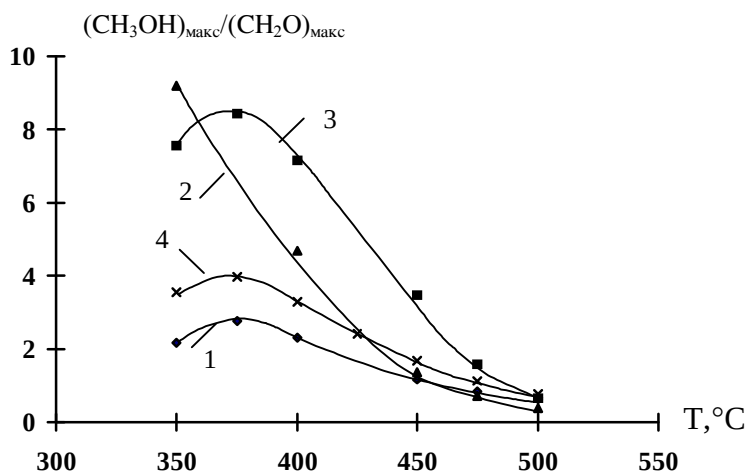


Рис. Результаты моделирования по изменению соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ в зависимости от температуры при $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ для разных метан-кислород-пропановых смесей: 1– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$; 2– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:1:0,2$; 3– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,2$; 4– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ ($P_{\text{исх}} = 760 \text{ Torr}$).

Как видно из рисунка, в области низких температур соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ проходит через максимум (кр. 1 и 2). При этом максимальные значения для $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ растут с уменьшением кислорода в исходной реагирующей смеси. Так, для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ оно составляет 2,77, тогда как для $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$ – уже 8,43. Прохождение через максимум связано с возрастающей ролью реакции (2) в образовании формальдегида. На то указывает и увеличение максимального значения соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ с понижением содержания кислорода в исходной реагирующей смеси.

Аналогичная зависимость наблюдается при более высоком давлении 760 Torr (кр. 4). Однако в этом случае соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ во всем диапазоне исследованных температур выше, по сравнению с данными при 300 Torr (кр. 1) и достигает значения 3,97.

Для выявления влияния давления исходной метан-кислород-пропановой смеси на $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ были проведены расчеты для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при 450°C. Так, при $P_{\text{исх}} = 1,5 \text{ атм}$ это соотношение составляет 4,3; при 5,7 атм – 6,74, а при 11,4 атм достигает 7,3.

Аналогичный численный эксперимент был проведен для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$ при температуре, когда соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ проходит через максимум. В этом случае при $P_{\text{исх}} \approx 4 \text{ атм}$ это соотношение достигает значения 14,1 а при $P_{\text{исх}} \approx 8 \text{ атм}$ – 14,77. Как можно заметить, в обоих случаях с повышением давления соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ замедляет свой рост и доходит до некоторого предельного значения. Однако в смеси, бедной кислородом, этот рост более эффективный.

Таким образом, расчетным путем показана принципиальная возможность изменения направленности процесса в сторону образования метанола путем варьирования состава смеси, давления и температуры. При этом понижение температуры достигается введением добавок пропана в исходную метан-кислородную смесь. Указанные закономерности согласуются с экспериментальными результатами [4].

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՍՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ ՊՐԱՊՈՒՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ: ՊՐՈՑԵՍԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆՈՒ-ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել մեթան-թթվածին-պրոպան խառնուրդի զուգորդված օքսիդացման պրոցեսի կինետիկան, ջերմաստիճանների և պրոցեսի իրականացման այլ պարամետրերի լայն տիրույթում, մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով, բացահայտելու մեթանոլի ելքի և մեթանոլ-ֆորմալդեհիդ առավելագույն կոնցենտրացիաների հարաբերության $((\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}})$ փոփոխության օրինաչափությունները:

Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ պրոպանի հավելումները նպաստում են մեթանի օքսիդացման ինդուկցիոն տիրույթի և ընդհանուր առմամբ պրոցեսի ժամանակի

կրճատմանը, ինչը հնարավորություն է տալիս նվազեցնել զուգորդված պրոցեսի ջերմաստիճանը մինչև այնպիսի արժեքներ, որոնց դեպքում մեթանը դիտարկված ժամանակներում չի օքսիդանում: Պրոցեսը ուսումնասիրվել է 350-500°C ջերմաստիճանային տիրույթում և 120 մմ.ս.ս –ից մինչև 15 մթն ճնշման պայմաններում:

Ցույց է տրված, որ միայն ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է մեթանոլի ելքի և $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ հարաբերության մեծացմանը, ինչպես պրոպանի հավելումների առկայության, այնպես էլ բացակայության պայմաններում: Սակայն պրոպանի հավելումների առկայությամբ այդ էֆեկտը ավելի մեծ է:

Դիտարկված օրինաչափությունները պահպանվում են ճնշման բոլոր արժեքների դեպքում:

SIMULATION OF METHANE OXIDATION PROCESS IN THE PRESENCE OF PROPANE ADDITIONS. INFLUENCE OF PARAMETERS ON METHANOL-FORMALDEHYDE RATIO

E. R. MARKARYAN

The goal of this work is studying of kinetics of conjugated oxidation process of methane-oxygen-propane mixtures in wide range of temperatures and other parameters by the method of mathematical simulation for forecasting of methanol yield and $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ ratio.

Calculations showed that propane additions facilitate reduction of induction period of methane consumption and process occurring time as a whole, so allowing decreasing of conjugated process temperature up to values which methane itself doesn't oxidize at (during foreseeable times). The process was studied in temperature range from 350°C to 500°C and under pressures from 120 Torr to 15 atm.

The calculations have also showed that temperature decreasing leads to increasing of methanol yields and $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ ratio both in presence and in absence of propane additions. But in the presence of propane additions this effect is more significant, because it's possible to realize the process at less temperature.

Observed regularities take place under all studied pressures, but pressure increasing facilitates both methanol yield and methanol-formaldehyde ratio increasing.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A.* // Chem. Phys.Reports, 2000, v.19, №2, p.419.
- [4] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 7.
- [5] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №4, с.112.
- [6] *Kojima S.H.* // Comd. Ant. Plam., 1994, v. 99, №1, p. 87.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 625.06; 683.967

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ
НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Дж. А. ГЕОДАКЯН

Научно-исследовательское и производственное предприятие
материаловедения, Ереван

Поступило 1 X 2003

Представлены краткие результаты работ по получению хлорида магния для магниезиального цемента и доломитовых вяжущих, а также изделий на их основе с использованием исключительно местного сырья. Показана возможность увеличения водостойкости изделий, полученных на основе каустических магнезита и доломита. На основе натриевого жидкого стекла и горных пород Армении получены высококачественные заменители керамики, а также электроизоляционные и резистивные пасты для электронагревательных приборов пленочного типа. Приведены основные свойства полученных материалов и изделий, степень их готовности для внедрения в производство.

Табл. 2, библиограф. ссылок 16.

В последние годы в силу сложившихся обстоятельств возникла необходимость проведения работ по получению ряда материалов на местном сырье. В настоящей статье приводятся некоторые результаты этих работ.

Водостойкий магниезиальный цемент и изделия на его основе

Магниезиальный цемент – смесь продукта (каустический магнезит) низкотемпературной (700-800°C) диссоциации магнезита ($MgCO_3$) с бишофитом ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) [1]. Месторождений магнезита и хлорида магния в Армении нет. Однако нам удалось получить $MgCl_2$ на основе магниесиликатных пород (серпентиниты, дуниты, перидотиты, магнетизированные и серпентинизированные

дуниты и т.д.), общие запасы которых в стране оцениваются в более чем 30 миллионов тонн [5]. Показано, что при обработке указанных пород 18% раствором соляной кислоты при 60-70°C содержащийся в них магний практически целиком переходит в раствор. Вместе с магнием частично переходят в раствор также ионы железа, хрома, алюминия и других элементов, содержащихся в породе в виде примесей. Это отражается на качестве растворов и бетонов повышением водостойкости и прочности. После обработки магнийсиликатных пород соляной кислотой в качестве отхода остается мелкодисперсная окись кремния (SiO_2), обогащенная оксидами железа, магния, алюминия, хрома и т.д., являющаяся прекрасным сырьем для получения стеклянных изделий насыщенно черного цвета, например, облицовочных плит.

Магнезиальный цемент – быстротвердеющее вяжущее, обладающее высокой смачиваемостью как по отношению неорганических, так и органических заполнителей и высокими прочностными характеристиками (до 100 МПа). Основные недостатки – несовместимость с железной арматурой и низкая водостойкость (0,5-0,6) [1]. Несовместимость магнезиального цемента с металлами можно частично компенсировать армированием его бетонов стеклянными или полимерными нитями.

Водостойкость несколько повышается при частичной или полной замене MgCl_2 сульфатом магния или солями Cu, Zn, Fe, особенно AlHPO_4 [1, 2]. Наши исследования показали, что активность добавок резко возрастает при совместном их введении и особенно после дополнительной гидротермальной, ультразвуковой и ультрафиолетовой обработок. Добавка 0,1-0,2 % такого раствора, названного нами “стабилизатор” и содержащего катионы Fe, Cu, Mg, Co, Al и анионы Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , увеличивала водостойкость магнезиального цемента до уровня 0,75-0,80 единиц [3, 4].

После испытания в магнезиальных растворах и бетонах различного состава на стабилизатор были разработаны стандарт предприятия (СТП ПАЩО. 027.094-1) и технические условия (ПАЩО. 027.096 ТУ).

На основе каустического магнезита (КМ), раствора MgCl_2 , стабилизатора и различных заполнителей были разработаны способы получения, технологические инструкции (ПАЩО.027.094 ТИ) и технические условия (ПАЩО. 027.094 ТУ) облицовочных плит с глянцевой, мозаично-матовой или полированной поверхностью, холодных и теплых покрытий для полов закрытых помещений любого назначения, кроме ванных комнат. Основные показатели плит и полов, изготовленных с использованием различных заполнителей, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства магниезальных плит и полов с различными заполнителями

Наименование показателя	Нормы для различных заполнителей			
	гранит, базальт, кварцевый и речной песок	мрамор, известняк, доломит, дунит	туф, вулкани- ческие пески и шлаки	древесные опилки
Объемная масса, $г/см^3$, не более	2,3	2,0	1,9	1,4
Прочность, МПа, не менее				
на сжатие	55	45	35	15
на изгиб	13	8	6	3
Водопоглощение, %, не более	5	7	10	20
Водостойкость, не менее	0,7	0,65	0,6	0,5
Истираемость, $г/см^2$, не более	0,9	1,0	1,2	1,4
Теплопроводность, $Вт/м^{\circ}C$, не более	2,5	2,5	1,5	0,5

Доломитовые вяжущие

Запасы доломитов ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) в Армении исчисляются миллиардами тонн [5]. Термической диссоциацией этой породы при различных температурах получают различные вяжущие материалы – каустический доломит ($MgO + CaCO_3$, КД, 650-750 $^{\circ}C$), доломитовый цемент ($MgO + CaO + CaCO_3$, ДЦ, 750-850 $^{\circ}C$) и доломитовая известь ($MgO + CaO$, ДИ, 900-950 $^{\circ}C$) [1, 2].

КД является аналогом КМ. Он также затворяется хлоридом или сульфатом магния, хорошо смачивает как неорганические, так и органические заполнители. В нем концентрация активного оксида магния в несколько раз меньше, чем в КМ. Соответственно больше время его схватывания (начало 3-10, конец 8-20 ч) и ниже прочность. Жестко трамбованные растворы на КД и кварцевом песке состава 1:3 по массе обладают прочностью на сжатие 10-30 МПа [2]. Путем скоростного обжига чистых доломитов и максимальной степени диссоциации $MgCO_3$ в работе [6] получен КД с пределом прочности при сжатии 70 МПа. Водостойкость КД примерно такого же порядка, что и КМ, и может быть увеличена теми же способами.

В наших экспериментах с доломитом Лусадзорского месторождения (Таушская область Армении) получен КД, на основе которого с добавками хлорида магния, содержащего 0,2 % стабилизатора и базальтового порошка (0,1-2 мм), получены составы с прочностью на изгиб 4,5-5,0, на сжатие – 30-32 МПа и водостойкостью 0,71 [7].

ДЦ затворяется водой. В нем гидратация MgO и CaO совмещены и дополняют друг друга. CaO определяет сроки схватывания вяжущего и, повышая температуру, способствует гидратации MgO , которая придаст ДЦ повышенную прочность и

определенные гидравлические свойства по сравнению с кальциевой известью. CaCO_3 в ДЦ выполняет роль регулятора гидратации $\text{MgO} + \text{CaO}$ [2]. Начало схватывания растворов и бетонов на ДЦ – 10-30, конец схватывания – 40-45 мин, прочность на сжатие – 10-18 МПа. При добавке в процессе помола до 40 % шлаков или золы марка вяжущего повышается до 200 [8].

Согласно дериватографическим исследованиям лусадзорских доломитов, в интервале 720-800°С диссоциации MgCO_3 и CaCO_3 протекают одновременно. Это означает невозможность получения КД с максимальным содержанием MgO в отсутствие окиси кальция, которая, взаимодействуя с MgCl_2 , препятствует гидратации MgO . Поэтому получение ДЦ на основе лусадзорских доломитов представляется нам целесообразнее КД.

ДИ в зависимости от условий получения (размеры частиц, температура, продолжительность, тип печи и т.д.) и температуры затвердевания проявляет разные скорости гидратации, а следовательно, и невоспроизводимые вяжущие свойства. Так, при 30°С степень гидратации ДИ, полученного в камерной печи путем обжига кускового доломита при 950°С, достигает 70 % за 240, а при 95-100°С – за 6 ч. Практически полная гидратация ДИ, полученного обжигом доломита размерами частиц не более 1,25 мм в печах кипящего слоя при той же температуре, наблюдается за 8 ч при 25 и за 2 ч при 95°С [2].

Значительная зависимость свойств ДИ от способа получения затрудняет выработку единых рекомендаций по его применению. Поэтому более перспективным представляется использование ДИ для получения высокоактивного КД автоклавным способом [9].

Сущность этого способа сводится к автоклавной (0,8 МПа) обработке необожженного доломита в присутствии ДИ и последующего обжига полученных продуктов при температурах 450-500°С.

Согласно [2], прочность автоклавного КД в 1,5 раза выше, а расход энергии на 25 % ниже по сравнению с обычным КД.

Наши исследования подтвердили перспективность автоклавного способа получения КД. Оксид магния, содержащийся в лусадзорском доломите, почти целиком перешел в автоклавный продукт, тогда как содержание CaO в нем не превышало 1-1,5 %.

Дешевые заменители керамики

На основе горных пород Армении и натриевого жидкого стекла нами разработаны материалы, успешно конкурирующие, на наш взгляд, с керамикой, но выгодно отличающиеся от нее простотой и низкой энергоемкостью производства.

В качестве вяжущих материалов жидкие стекла используются давно [10], однако это не стандартизировано по причине противоречащих результатов различных исследователей. Тем не менее, установлено, что натриевое жидкое стекло по сравнению с калиевым обладает более высокими вяжущими свойствами. Известно также, что вяжущие свойства жидких стекол повышаются с увеличением их плотности. Особенно важно также увеличение водостойкости изделий на основе жидких стекол с помощью определенных добавок или путем хотя бы кратковременного увеличения температуры до 500-550°С [11, 12].

На основе натриевого жидкого стекла (8-14 %) с силикатным модулем 2,9 и плотностью 1,41 г/см³ и различных горных пород Армении (порошки с размерами частиц ≤ 0,1 мм) методом полусухого прессования (25-125 МПа) и сушки (90-1000°С) нами получены образцы и путем измерения их объемной массы, предела прочности на изгиб, водостойкости и коэффициента истираемости определены оптимальные условия синтеза материалов, предназначенных для замены керамики и природных камней. Основные свойства материалов различного состава, синтезированных в оптимальных условиях, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные свойства материалов, полученных на основе натриевого жидкого стекла и горных пород Армении

Заполнитель (содержание 88 масс.%)	Объемная масса, г/см ³		Пористость, %, после 300°С	Водопоглощение, %	Устойчивость в кипящей воде, %	Предел прочности на сжатие, МПа	Коэффициент истираемости, г/см ²
	после холодного прессования при 75 МПа	после сушки при 300°С					
Базальт	2,19	2,06	5,94	11,4	78	61,6	0,162
Туф	2,27	2,10	7,49	14,8	72	46,8	0,837
Перлит	1,77	1,63	7,91	15,2	80	43,2	0,140
Известняк	2,17	2,05	5,53	10,7	81	72,0	0,285
Травертин	2,09	1,96	6,22	12,0	79	64,8	0,128
Доломит	2,18	2,06	5,50	10,6	80	72,4	0,184
Кварцит	1,78	1,66	6,74	13,1	79	54,0	0,168
Дунит	2,25	2,11	6,22	12,0	81	67,2	0,147
Цельный базальт*	2,22	–	0,4	0,6	98	68,1	0,89
Цельный туф*	1,60	–	2,8	40	97	18,3	3,71

* Приведены для сравнения

Отметим также, что после сушки образцов при температурах 500 °С и выше, а также добавках 6-8 % Na_2SiF_6 устойчивость образцов в воде повышается до 86-98 %.

Работа находится на стадии разработки промышленной технологии и технической документации по производству строительных изделий на жидком стекле.

Пленочные электронагреватели

Пленочные электронагреватели (ПЭН) – нагревательные устройства относительно нового типа, в которых резистивный элемент в виде сплошной пленки или определенного узора равномерно покрывает почти всю поверхность устройства, обуславливая основные его преимущества: универсальность, равномерное распределение температуры и теплового потока на контактной поверхности теплообмена, возможность саморегулирования тепловой мощности, безынерционность, пожаро- и электробезопасность и т.д. [13].

Наши исследования в области ПЭН первоначально были направлены на разработку высокотемпературных (до 1800 °С) нагревателей закрытого типа [14], после распада СССР – на создание простых по конструкции и технологии изготовления, но надежных и эффективных бытовых нагревателей с использованием преимущественно местного сырья [15, 16]. В результате на основе каменных отходов и жидкого стекла были разработаны составы и технологии изготовления изоляционных, защитных и резистивных паст (в последнем случае с добавками 10-15 масс. % графита), конструкции и технологии изготовления низкотемпературных (60-90 °С) и среднетемпературных (100-300 °С) ПЭН, предназначенных соответственно для обогрева жилых помещений и использования в кухонных или лабораторных нагревательных приборах. Разработаны также технические условия (ЗЗУС 16060576, 2333-2000, қршiгнiу № 7110) и технологические инструкции по изготовлению паст и ПЭН, выполнен предварительный расчет стоимости ПЭН и разработанных для их производства материалов и изделий.

Согласно предварительным расчетам, стоимость 1 кг изоляционной пасты должна быть в пределах 0,68, резистивной пасты – 1,40 ус. ед. Стоимость одного нагревательного элемента мощностью 900 Вт на стальном (08 КП) листе размерами 80х60х0,06 см должна быть не более 8,26, одного ПЭН, состоящего из двух таких элементов (1800 Вт), – 33,22 ус. ед.

**ՏԵԴԱԿԱՆ ՀՈՒՄՔԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՅՎԱԾ ՆՈՐ ՆՅՈՒԹԵՐ
ԵՎ ԱՐՏԱՂՐԱՏԵՍԱԿՆԵՐ
Ջ. Ա. ԳԵՈՂԱԿՅԱՆ**

Ներկայացված են տեղական հումքի օգտագործմամբ մագնեզիումային ցեմենտի և դոլոմիտային կապակցանյութերի, ինչպես նաև նրանց հիման վրա իրերի ստացման բնագավառում իրականացված աշխատանքների կրճատ արդյունքները: Ցույց է տրված կաուստիկ մագնեզիտի և կաուստիկ դոլոմիտի հիման վրա ստացված նյութերի և իրերի ջրակայունության բարձրացման հնարավորությունը: Նատրիումական հեղուկ ապակու և Հայաստանի լեռնային ապարների հիման վրա ստացված են խեցեղենի բարձրորակ փոխարինիչներ, ինչպես նաև մեկուսիչ և էլեկտրադիմադրողական մածուկներ թաղանթային տիպի էլեկտրատաքացուցիչ սարքերի պատրաստման համար: Բերված են ստացված նյութերի և իրերի հիմնական հատկությունները և աշխատանքների պատրաստվածության աստիճանն արդյունաբերության մեջ ներդրման համար:

**NEW MATERIALS AND PRODUCTS RECEIVED ON THE BASE
OF LOCAL RAW MATERIALS**

J. A. GEODAKYAN

Hereafter there are performed the results of works with materials and products, received on the base of local raw materials and energy saving technologies:

Water proof magnesial cement and products on its base are receiving from imported caustic magnesite (CaO), magnium chloride, received from processing of Armenian magnesium silicate rocks, stabilizer, worked out by the authors and several non-organic and organic fillers of local settings. Strength of received materials 55 - MPa, water proofness - more than 0.7. There are worked out technological conditions, enterprise standard and technological instructions of manufacturing of facing plates and floors.

Dolomite binders are receiving by thermal dissociation of local dolomites in temperatures: 650-750 °C – caustic dolomite, 750-850°C – dolomite cement and 850-900 °C – dolomite lime.

Caustic dolomite is the analogue of caustic magnesite (shuts by fluid of MgCl_2), but because of low MgO has comparatively low binder properties. Solutions and concretes on its base and non organic filler base (different rocks. Stone, brakes) have strengthness on pressure up to 32 MPa and water proofness - 0.71.

Dolomite cement and dolomite lime shuts by water, but have comparatively low binder properties. That's why it is expected to use dolomite lime for receiving of caustic dolomite by autoclave, activity of which is 1.5 times higher than with common caustic dolomite.

Cheap substitutes of ceramics are receiving on the base of Armenian rocks and sodium liquid glass. By optimization of technological modes and correction of components are received materials, strengthness of curve of which achieves to 72.4 MPa, proofness in hot water - 98 % (after drying in 500°C). The work is on the stage of working out the production technology.

On the base of liquid glass and Armenian rocks there worked out electro-isolating and resistance pastes for **film electro heaters**. Worked out also constructions of heaters for different aims, technologies of paste and heaters manufacturing, technical and technological documents for manufacturing organization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. М., Стройиздат, 1984.
- [2] *Каминскас А.Ю.* Технология строительных материалов на магниальном сырье. Вильнюс, Мокслас, 1987.
- [3] *Геодакян Дж.А.* Патент Армении № 397 А2, 1997 // БИ №2 (на арм. яз.).
- [4] *James Geodakyan*, Armenia 2XXX Hi-Tech Directory, 2000, p. 66.
- [5] *Ацагорцян З. А.* Природные каменные материалы Армении., М., Стройиздат, 1967.
- [6] *Бутт Ю.М., Богомолов Б.И., Дворкин Л.И.* Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока., Новосибирск, 1970, с. 179.
- [7] *Геодакян Дж.А., Петросян Б.В.* Химическая наука Армении на пороге XXI века. Сб. тезисов, Ереван, 2000, с. 91 (на арм. яз.).
- [8] *Певзнер Э.Д.* Комплексное использование доломитов в промышленности строительных материалов., Вильнюс, 1960, с. 22.
- [9] *Каминскас А.Ю., Кубраков М.С., А.с. СССР, 833693*, 1981 // БИ №20.
- [10] *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Производство и применение растворимого стекла, Л., Стройиздат, 1991.
- [11] *Куатбаев К.К., Путанов Г.Т.* Строительные материалы на жидком стекле. Алма-Ата, Казахстан, 1968.
- [12] *Татурбиев Б.Т.* Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций., М., 1988.
- [13] *Геодакян Дж.А.* // Гитутюн ев техника, 2001, №7-9, с. 26 (на арм. яз.).
- [14] *Геодакян Дж.А., Хримян Н.Г., Мартиросян А.А., Мягких Т.И.* Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания. "Пути совершенствования технологий полупроводниковых и диэлектрических материалов электронной техники", Одесса, 1988, с. 97.
- [15] *Геодакян Дж.А.* Химическая наука Армении на пороге XXI века, Сб. тезисов, Ереван, 2000, с. 30 (на арм. яз.).
- [16] *Геодакян Дж.А.* Патент Армении № 1077 А2, 2001 // БИ №4 (на арм. яз.).

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МОЛИБДАТА ТЕРБИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ДОЗИМЕТРИИ**

**Л. Г. НЕРСИСЯН, Г. Г. БАБАЯН, Г. П. ПИРУМЯН,
В. К. ВЛАСОВ и О. В. КИРЮХИН**

Ереванский государственный университет

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Поступило 20 VII 2004

Проведены электронно-микроскопическое, ИК спектроскопическое и феноменологическое исследования термолюминесцентных свойств молибдата тербия. Установлены условия обнаружения термолюминесцентных откликов $Tb_2(MoO_4)_3$.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 15.

Исследование гетерогенных систем типа $LnX_3 + Na_2MoO_4 \cdot (H_2O)$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Er$; $X = Cl^-, NO_3^-$), проведенное методом физико-химического анализа, позволило установить характер взаимодействия молибдата натрия с хлоридами и нитратами церия, празеодима, неодима, европия, тербия, диспрозия и эрбия и выделить ряд новых, ранее не известных соединений, установить условия образования и области существования образующихся в системах молибдатов РЗЭ, а также изучить их некоторые свойства [1-7].

При взаимодействии молибдата натрия с молями редкоземельных элементов, начиная с мольного отношения $n \geq 0,66$, образуются малодиссоциируемые молибдаты РЗЭ постоянного состава: $Ln_2O_3 \cdot (3MoO_3 \cdot xH_2O)$ или $Ln_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ [1-4,7], где n обозначает мольное отношение LnX_3 / Na_2MoO_4 . Области образования указанных соединений были установлены как химическим анализом равновесных растворов, так и измерением физико-химических свойств растворов (рН, плотность, электропроводность) и кажущихся объемов выпавших осадков [1-5].

Проведенными нами исследованиями удалось не только определить условия синтеза молибдатов редкоземельных элементов и рассчитать состав полученных

соединений, но и предложить новый способ получения молибдатов РЗЭ из водных растворов, который обеспечивает получение экологически чистого вещества. Предложенный способ получения молибдатов РЗЭ относится к числу наиболее перспективных и обладающих широкими возможностями, поскольку не требует специальных конструктивных материалов, прост в осуществлении и экономичен.

Вышеуказанным методом нами получен $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ (при мольном отношении $Tb(NO_3)_3/Na_2MoO_4(0,66)$), который представляет собой вещество белое, прозрачного цвета, практически не растворимое в воде.

Экспериментальная часть

После сушки в сушильном шкафу при $50^\circ C$ с использованием комплекса физических методов проведено электронно-микроскопическое исследование полученного молибдата тербия состава $Tb_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$, согласно которому зерна выглядят более дисперсными, скопленные в агрегаты, практически определенные формы не наблюдаются. Наименьшие размеры зерен едва доходят до $0,1 \text{ мкм}$. Иногда наблюдаются игольчато-призматические зерна, что характерно для кристаллических соединений.

ИК спектр образца состава $Tb_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$ содержит ряд полос поглощения, cm^{-1} : 3520-3000 – широкая полоса поглощения – внутреннее валентное колебание ассоциированных HOH групп [8]; 1620 – максимум полосы поглощения молекул воды H_2O ; 2900, 2840, 2420, 1430, 1360 – вазелиновое масло; 945-620 – полосы поглощения тетраэдрического аниона $[MoO_4]^{2-}$; 945 – максимальные частоты валентного колебания искаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$; 915 – максимум валентного колебания неискаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$; 800-620 – полоса поглощения валентного колебания биядерной системы с двумя мостиковыми атомами кислорода в соединениях типа $Ln_2(MoO_4)_3$, в случае которых для анализа динамики кристаллических решеток используют модель биядерной системы с двумя мостиковыми атомами кислорода. Здесь $Ln_2(MoO_4)_3$, где $Ln=Tb$ [9].

Таблица

Частоты максимумов поглощения (cm^{-1}) в ИК спектрах молибдатов тербия

Наши данные	Литературные данные [9]
945, 915, 850, 750, 720, 680, 620	945, 915, 880, 770, 620

Ранее нами были опубликованы рентгенофазовые исследования молибдата тербия и структурные изменения после потери гидратной воды [6].

Результаты РФА позволяют предполагать о существовании дефектов в кристаллической решетке $Tb_2(MoO_4)_3$ типа дефектов по Френкелю (образование

вакансий при смещении атома решетки в междоузлие) и дефекты по Шоттке (образование вакансий в подрешетке с выходом атома на границу раздела).

Наличие дефектов по Френкелю или по Шоттке приводят к образованию локальной нестехиометрии и образованию кулоновских ловушек для подвижных носителей заряда. Например, вакантный узел с захваченным электроном образует F-центр – центр окраски. Для оксида тербия, а также для MoO_3 известно большое число переменного “нестехиометрического” состава типа $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, $\text{Mo}_{25}\text{O}_{72}$ и др. [10]. Возможно, явление нестехиометрии будет наблюдаться в $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, которое можно формально представить как соединение типа $\text{Tb}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3$. Собственные и, возможно, примесные дефекты могут служить центрами захвата делокализованных ионизирующим излучением носителей заряда и проявиться затем в спектрах центров захвата носителей заряда.

Делокализованные заряды могут освобождаться различными путями. Один из них – термическое освобождение с последующей рекомбинацией. Энергия рекомбинации электронов и дырок, освободившихся в результате нагрева возбужденного кристалла, излучается через соответственные центры свечения (люминесценции) и регистрируется в виде кривых термолюминесценции – изменение интенсивности свечения при повышенных температурах.

Максимумы (пики) на этих кривых соответствуют определенным ловушкам, т.е. кривая термовысвечивания (КТВ) представляет собой энергетический спектр ловушек данного кристаллообразца, который позволяет нам установить термолюминесценцию – радиотермолюминесценцию – кристаллических решеток, которые имеют дозную чувствительность [10-15].

Образец $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ был подвергнут отжигу в муфельной печи при температуре $500(10^\circ\text{C}$ в течение 45 мин. Затем аликвоты образца были облучены на установке γ -400. Энергия γ -квантов составляет 661 кэВ (Cs-137). Доза облучения варьировалась в диапазоне от $1,32\text{E}$ до $8,52\text{E} + 6 \text{ Рад}$ ($1,32\text{E} + 4 \div 8,52\text{E} + 4 \text{ Гр}$). По окончании облучения термолюминесцентный отклик измерялся на ТЛ-анализаторе “HARSHAW-4000”.

Наша цель – выявить наличие термолюминесцентных свойств молибдата тербия, синтезированного нами, и определить требования, предъявляемые к термолюминесцентной дозе.

Для образца молибдата тербия при указанной температуре не был обнаружен существенный термолюминесцентный отклик в области спектральной чувствительности измерительной аппаратуры (рис.).

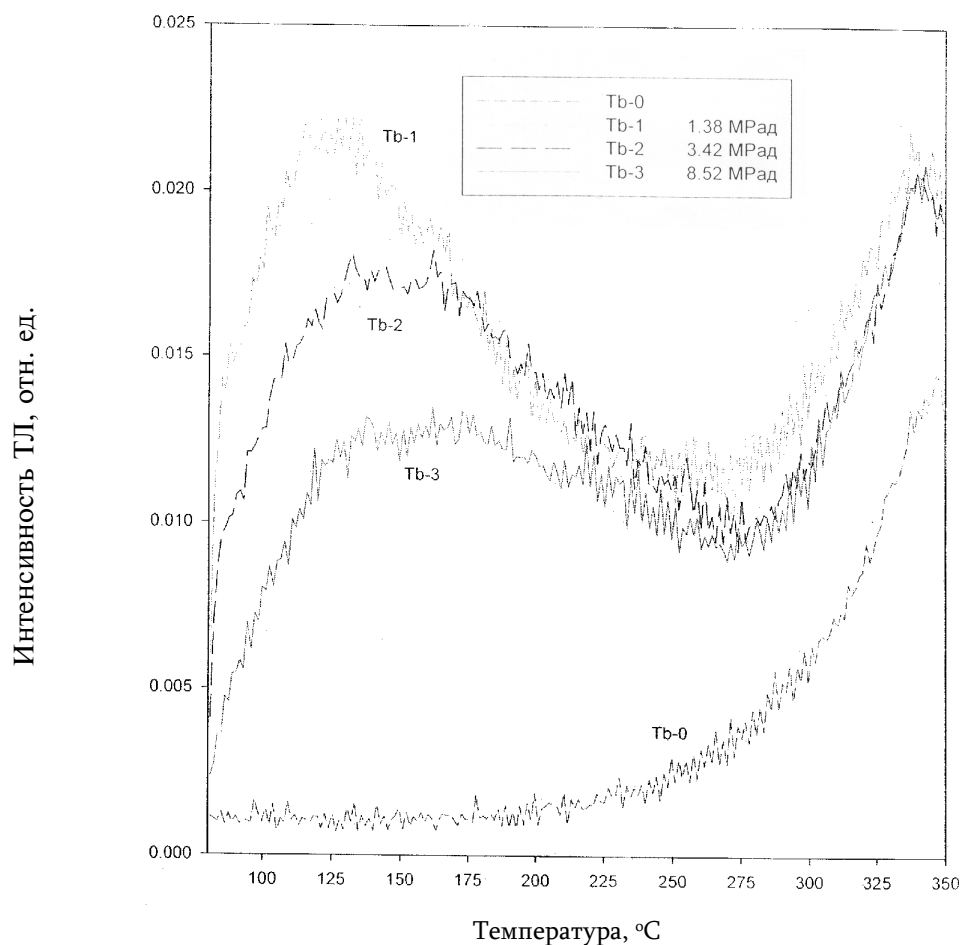


Рис. КТВ образца молибдата тербия. Отжиг: 500°C (Тб-0, Тб-1, Тб-2, Тб-3)

Данные исследования требуют дальнейшего изучения на предмет более тщательного подбора условий модификации, а также зависимости “доза-эффект” в более широком диапазоне доз ионизирующих излучений.

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и РОС кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

ՏԵՐԲԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ,
Վ. Կ. ՎԼԱՍՈՎ և Օ. Վ. ԿԻՐՈՒՇԻՆ

Կատարվել են տերբիումի մոլիբդատի թերմոլյումինեսցենտ հատկությունների էլեկտրամիկրոսկոպիկ, ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ և ֆեմտոլոգիական հետազոտություններ: Որոշվել են $Tb_2(MoO_4)_3$ թերմոլյումինեսցենտ արձագանքների բացահայտման պայմանները:

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH OF MOLIBDATUM OF TERBIUM

L. G. NERSISYAN, H. G. BABAYAN, G. P. PIRUMYAN,
V. K. VLASOV and O. V. KIRUKCHIN

Electronic-microscopic, IK spectroscopic and femtological researches of thermo-luminescental properties of molibdatum of terbium had been carried out. The conditions of disclosure of thermo-luminescental responses of $Tb_2(MoO_4)_3$ had been settled.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия – Армения, 2001, №2, с. 109.
- [2] *Нерсисян Л.Г.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия – Армения, 2002, №2, с. 107.
- [3] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 67.
- [4] *Нерсисян Л.Г., Власов В.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 133.
- [5] *Нерсисян Л.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 36.
- [6] *Нерсисян Л.Г., Бурдина К.П., Жижин М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 120.
- [7] *Нерсисян Л.Г.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 18.
- [8] *Накамото К.* Инфракрасные спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, с. 526.
- [9] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джурицкий В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №1, с. 156.
- [10] *Колинг Р.* Нестехиометрия. М., Мир, 1974, с. 155.
- [11] *Марфуни А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975, 327 с.
- [12] *Фок М.В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., Наука, 1964, 283 с.
- [13] *Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск, Наука, 1989, 333 с.
- [14] Люминесценция и неорганические люминофоры (области применения). Люминофоры для термолюминесцентной дозиметрии. Обзорная информация. НИИТЭХИМ, 1978, с. 1-31.
- [15] *Шварц К.К., Грант З.А., Меже Г.К., Грубе М.М.* Термолюминесцентная дозиметрия. Рига, Зинанте, 1968.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

УДК 546,65+546,661+546,776,33

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ и
 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Л. Г. НЕРСИСЯН и Г. П. ПИРУМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VIII 2004

Изучена морфология синтезированных нами молибдатов РЗЭ ($\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Доказано, что они являются кристаллическими соединениями. Изучены их термолюминесцентные свойства.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 4.

Молибдаты ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Eu , были синтезированы нами водно-солевым методом, который гарантирует получение экологически чистого продукта.

Как следует из литературных источников, до настоящего времени не проводились исследования влияния температуры на фазовый состав молибдатов РЗЭ, синтезированных из водных растворов безводных молибдатов, из которых данные образца молибдата празеодима полностью согласуются с Банком JCPDC (карточки 73-1212) для молибдата неодима $[\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3]_{1,333}$, имеющего тетрагональную решетку.

Синтез молибдатов РЗЭ с общей формулой $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Eu) позволил не только пополнить новыми соединениями класс молибдатов РЗЭ, но и показать пригодность синтезированных соединений в решении некоторых задач прикладного характера.

С этой целью нами проводились феноменологические исследования ряда термолюминесцентных молибдатов РЗЭ.

В любом стехиометрическом кристалле всегда существуют дефекты кристаллической решетки типа дефектов по Френкелю (образование вакансий при смещении атома решетки в междоузле) и дефектов по Шоттке (образование вакансий в подрешетке с выходом атома на границу раздела (поверхности, дислокации и т.д.).

Наличие дефектов по Френкелю-Шоттке приводит к образованию локальной нестехиометрии и образованию кулоновских ловушек для подвижных носителей заряда, например, вакантный анионный узел с захваченным электроном образует F-центр – центр окраски [1].

Для оксидов празеодима, неодима, европия, а также для MoO_3 известно большое число фаз переменного “нестехиометрического” состава типа $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, $\text{Mo}_{15}\text{O}_{72}$ и др. Возможно, явление нестехиометрии будет наблюдаться и для полученных соединений $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, которые можно формально представить как соединения типа $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, где $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$.

Экспериментальная часть

Для изучения термoluminesцентных свойств молибдатов празеодима, неодима, европия их образцы были подвергнуты обжигу в муфельной печи при $500 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 45 мин. Затем аликвоты указанных образцов были облучены на установке γ -400. Энергия γ -квантов составляет 664 кэВ (Cs-137). Доза облучения варьировалась в диапазоне от 1,32 Еб до 8,52 Еб Рад ($1,32\text{E} + 4 \div 8, 52\text{E} + 4$ Гр).

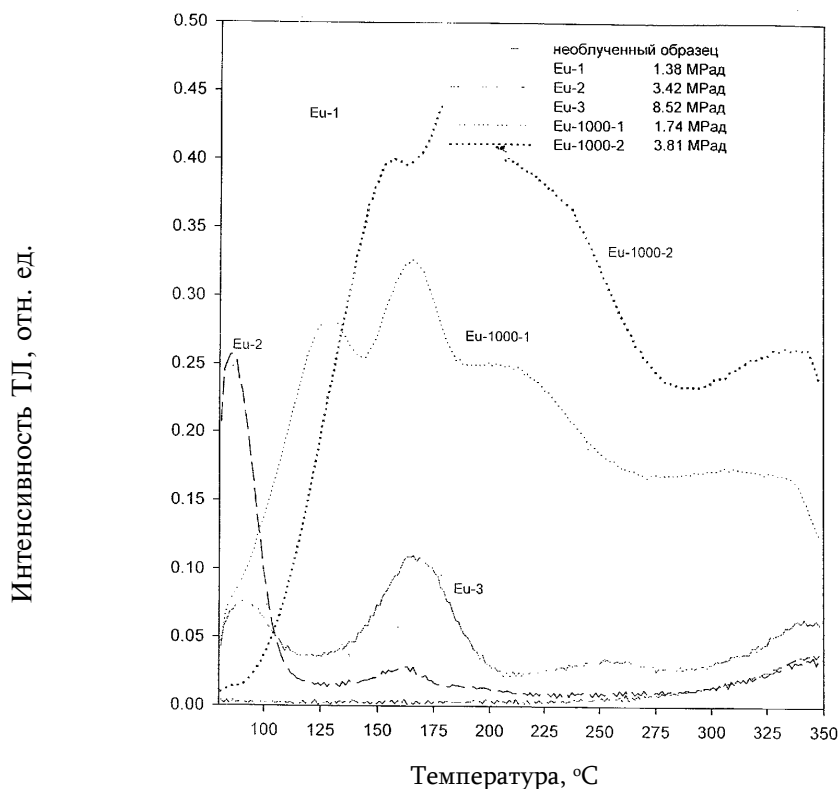


Рис. 1. КТВ образца молибдата европия.
Отжиг: 500°C (Eu-0, Eu-1, Eu-2, Eu-3); 1000°C (Eu-1000-1, Eu-1000-2)

По окончании облучения термолюминесцентный отклик измерялся на ТЛ-анализаторе "HARSHAW-4000". Дополнительно образцы молибдатов европия и неодима были отожжены при 1000(50°С в течение 60 мин. Последующая доза облучения варьировалась в диапазоне от 7,8Е+5 до 7,04Е+6 Рад (7,8Е+3+7,04Е+4 Гр). Процедура измерения ТЛ-отклика была аналогичной.

Кривая термовысвечивания образца молибдата европия характеризуется наличием высокоинтенсивного низкотемпературного (50+80°С) пика. Данный пик имеет высокую степень фединга (90% за 3 ч). Кроме того, данный образец характеризуется наличием пика термовысвечивания при 160-165°С. Оценить чувствительность данного пика к γ -излучению изотопа Cs-137 ($E=661$ кэВ) можно по зависимости "доза-эффект" (рис. 1). Этот пик имеет линейную зависимость в диапазоне до 8,5Е+6 Рад. Параметры линейной корреляции вычислялись с использованием метода наименьших квадратов по уравнению:

$$S_{ТВ}=B_1 \cdot D_{\gamma} + B_0,$$

где $S_{ТВ}$ – светосумма термовысвечивания, D – поглощенная доза излучения (Мрад), B_1 , B_0 – коэффициенты регрессии. Параметры корреляции (коэффициенты регрессии) приведены в таблице.

Таблица

Параметры линейной регрессии и оценка относительного РТЛ выхода образцов молибдатов некоторых редкоземельных элементов

Образец	Отжиг, °С	Коэффициенты регрессии		Диапазон измерения светосумм, °С	Выход РТЛ относительно LiF(Mg,Tr)
		B_0	B_1		
$Eu_2(MoO_4)_3$	500	0,05	0,5	125-215	1,0Е-9
$Eu_2(MoO_4)_3$	1000	1,5	10	115-290	2,0Е-8
$Nd_2(MoO_4)_3$	1000	6,0	7,2	100-330	2,0Е-8

КТВ молибдата европия после отжига при 1000°С также имеет сложную структуру. Имеются, по крайней мере, три элементарных пика термовысвечивания (T_{max} приблизительно при 125, 175 и 240°С).

Сдвиг максимумов свечения КТВ связан с различной чувствительностью элементарных пиков к ионизирующему излучению, разной емкостью и скоростью заполнения элементарных ловушек.

Увеличение ТЛ-отклика молибдата европия после отжига при 1000°С связано, по всей видимости, с общим увеличением числа собственных дефектов в кристаллах. Интересно поведение молибдата неодима. В то время как при отжиге при 500°С его термолюминесцентный отклик незначителен [4], мы наблюдали резкое увеличение выхода ТЛ после отжига при 1000°С. Кривая термовысвечивания состоит преимущественно из элементарного пика с T_{max} приблизительно при 250°С. Наблюдается также присутствие незначительного по своей интенсивности пика с T_{max} приблизительно при 150°С (рис. 2). Как было указано ранее, резкий рост ТЛ-отклика связан, вероятно, с увеличением числа собственных структурных

дефектов в кристаллах молибдата неодима. Сложность зависимости “доза-эффект” объясняется также тем, что коэффициент B_0 в уравнении линейной регрессии отличен от нуля.

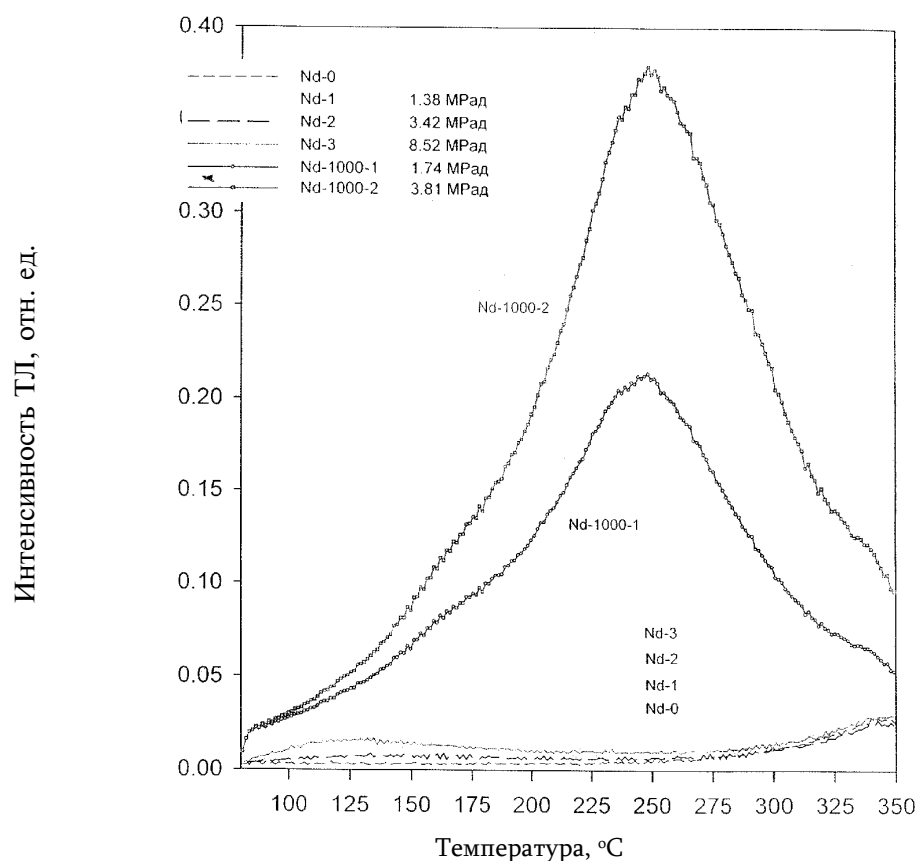


Рис. 2. КТВ образца молибдата неодима.
Отжиг: 500°C (Nd-0, Nd-1, Nd-2, Nd-3); 1000°C (Nd-1000-1, Nd-1000-2)

Для молибдата празеодима ограничились данными, полученными при отжиге 500°C [4].

Полученные данные позволяют предположить использование модифицированных молибдатов европия и неодима для дозиметрии интенсивных потоков ионизирующих излучений в области 10^5 – 10^7 Рад.

Таким образом, нами установлено, что исследованные молибдаты РЗЭ – кристаллические соединения. Определены сферы их применения.

$\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Գ. ՆԵՐՏԻՍՅԱՆ և Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ

Հետազոտվել է մեր կողմից սինթեզված հազվահողային էլեմենտների $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ մոլիբդատների մորֆոլոգիան: Ապացուցված է, որ նրանք բյուրեղացված միացություններ են: Հետազոտված են նրանց թերմոլյումինեսցենտ հատկությունները:

SOME CHARACTERISTICS OF $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

L. G. NERSISYAN and G. P. PIRUMYAN

We had researched morphology of synthesized molybdates of rare earth elements $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. We had proved that they are crystalline compounds. Thermoluminescent properties of them had been researched.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Коллинг Р.* Нестехиометрия. М., Мир, 1974, с. 155.
- [2] *Захис Ю.Р.* Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига, Зинанте, 1991, с. 51.
- [3] *Гурвич А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа, 1982, с. 93.
- [4] *Нерсисян Л.Г., Власов В.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 133.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ С ДИОКСИДОМ
КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛИЗАТОРА

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН,
А. Н. АЗНАУРЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

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

Поступило 1 X 2003

Исследована система $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ при соотношении $\text{CaO/SiO}_2=1$ в присутствии минерализатора CaCl_2 . Установлено, что применение минерализатора позволяет осуществить синтез 2CaO-SiO_2 при температуре 900°C вместо 1200°C и выше, рекомендованных в литературе.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 5.

Схема взаимодействия эквимолекулярной смеси кремнезём-оксид кальция при температуре 1200°C по Iander-Hoffman [1] основана на диффузионной теории, согласно которой реакция происходит на поверхности контакта фаз. Предполагается, что вначале образуется слой двукальциевого силиката, далее образуется дополнительный слой трехкальциевого дисиликата. Авторы работы считают, что известь диффундирует значительно быстрее, чем SiO_2 , а образующийся трехкальциевый силикат неустойчив при температуре ниже 1250°C , он исчезает и начинает быстро расти дополнительный слой метасиликата кальция.

Термодинамический анализ систем CaO-SiO_2 и $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ показывает, что система CaO-SiO_2 аналогична системе $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ [2]. Полученные значения (G°) отрицательны и более высоки для реакции образования метасиликата кальция, чем двукальциевого силиката [2]. Однако кинетические исследования показывают, что в процессе синтеза образуется двукальциевый силикат, который далее превращается в моносиликат. Система $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ при соотношении $\text{CaO/SiO}_2=1$ в присутствии минерализатора хлорида кальция в температурном интервале $700\text{-}900^\circ\text{C}$ не исследована [3].

В данной работе исследован процесс взаимодействия карбоната кальция и диоксида кремния в присутствии минерализатора хлорида кальция при соотношении $\text{CaO/SiO}_2=1$.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в муфельной печи в интервале температур 700-1150°C, при продолжительности обжига 2 ч, соотношении CaO/SiO_2 в шихте, равной единице, и содержании хлористого кальция 0,5; 1,0 и 2,0 масс. %.

Ход реакции контролировался содержанием несвязанного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}}$). Определены CO_2 в конечном продукте, насыпная масса и плотность полученных продуктов в зависимости от температуры синтеза. Содержание свободного оксида кальция в продукте определялось этилглицератным, количество CO_2 – объемными методами. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре “ДРОН-3” при медном отфильтрованном излучении.

В качестве кремнеземсодержащего компонента в исследованиях использовали кварцевый песок Авдеевского (Украина) и кварциты Нораванкского (Армения) месторождений, содержащие соответственно до 99 и 98 масс. % диоксида кремния. В качестве карбоната кальция использовали известняк Араратского месторождения, содержащий после обжига 98 масс. % CaO .

Исходные компоненты измельчались мокрым способом в шаровой мельнице и просеивались после сушки через сито 0063.

Результаты опытов представлены в таблице и на рис. 1, 2.

Таблица

Содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$ и CO_2 в обожженной смеси, масс. %

Молярное соотношение CaO/SiO ₂ в шихте	Содержание минерализатора CaCl ₂ , масс. %	Температура обжига, °С					
		700		800		900	
		CaO	CO ₂	CaO	CO ₂	CaO	CO ₂
β - кварц (кварцевый песок)							
CaO/SiO ₂ = 1	0	40,70	3,80	40,50	1,70	40,07	1,50
	0,5	31,50	3,60	0,15	0,80	отс.	1,20
	1,0	17,55	3,60	следы.	0,60	отс.	1,10
	2,0	9,75	3,60	отс.	0,55	отс.	0,80
кварцит							
CaO/SiO ₂ = 1	0	38,70	-	30,50	4,22	30,00	
	0,5	34,30	4,39	11,80	4,09	отс.	1,68
	1,0	23,40	3,60	1,07	3,60	отс.	1,90
	2.0	17.40	3.33	отс.	3.00	отс.	1.50

Как следует из данных таблицы, после выдержки в течение 2 ч при температуре 700°C в опытах с кварцевым песком содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$ в отсутствие минерализатора

составляет 40,7 масс. % или 83% от общего количества оксида кальция. Повышение температуры от 700 до 900°С в отсутствие минерализатора фактически не приводит к заметному увеличению количества связанного оксида кальция. Добавка минерализатора в количестве 2% уже при 700°С приводит к снижению свободного оксида кальция от 40,7 до 9,75 масс. %. При 800°С количество СаОсв. при содержании минерализатора 0,5; 1,0 и 2,0 масс.% соответственно составляет 40,5; 0,15 и следы. При содержании 0,5% СаСl₂ при 800 и 900°С свободный оксид кальция практически отсутствует.

При использовании нораванкских кварцитов вышеуказанные результаты получены при температуре 900°С. Нужно отметить, что повышенная активность проявляется в области плавления СаСl₂ (870°С).

Содержание СО₂ в полученных продуктах при использовании β-кварца при 800 и 900°С практически отсутствует. В опытах с кварцитом содержание СО₂ в продукте при 800°С колеблется в пределах 3,00–4,22%, что соответствует степени разложения СаСО₃ на 93%, а при 900°С практически отсутствует. Плотность конечного продукта увеличивается от 2,6041 до 3,0502 (для β-кварца) и от 2,8225 до 2,9911 г/см³ (для кварцита).

Результаты оптического исследования. Продукт, полученный из β-кварца, при содержании в шихте 0,5 масс. % минерализатора при 900°С и вторично обожженный при 1200°С состоит из двух фаз.

Первая фаза (900°С) – крупные прозрачные кристаллы с высокой шагреновой поверхностью, как бы усыпанной мельчайшей вкрапленностью. Размер кристаллов колеблется от 20 до 80 мкм в поперечнике. Угасание в прямоугольных разрезах прямое. Двупреломление – первого порядка. $N_m=1,620$. Фаза составляет 40% массы.

Вторая фаза – очень мелкие криптокристаллические образования, почти изотропные (слабо действуют на поляризационный свет). Количество второй фазы составляет 50% от массы. $N_m=1,5980$. Стекло прозрачное – 10%. Изотропное, возможно, кристаллическая фаза кубической системы. $N_m=1,5575$.

Продукт, обожженный при 1200°С, состоит из трех фаз.

Первая фаза составляет 70%. В основном наблюдаются мелкие агрегаты, собранные в скопления неправильной формы или в цепочки: слабо реагируют на поляризационный свет. Зерна непрозрачны, усеяны мельчайшей точечной вкрапленностью. Показатель преломления $N_m>1,6550$.

Вторая фаза – более крупные, иногда призматические кристаллы с мельчайшей точечной вкрапленностью серого цвета. Величина зерен доходит до 70 мкм в длину и 50 мкм в ширину. Интерференционная окраска I порядка. $N_m>1,6550$. В количественном отношении ~ 25%.

Третья фаза – около 5% мелкие, совершенно прозрачные осколки или стекла или кристаллы кубической системы, изотропные, не реагируют на поляризационный свет.

На рис. 1 приведена дериватограмма исходной шихты при содержании 0,5% CaCl_2 . Навеска 388 мг. ДТА снята при чувствительности 500 $^{\circ}\text{V}$, скорости нагрева 20 $^{\circ}\text{C}$ мин⁻¹.

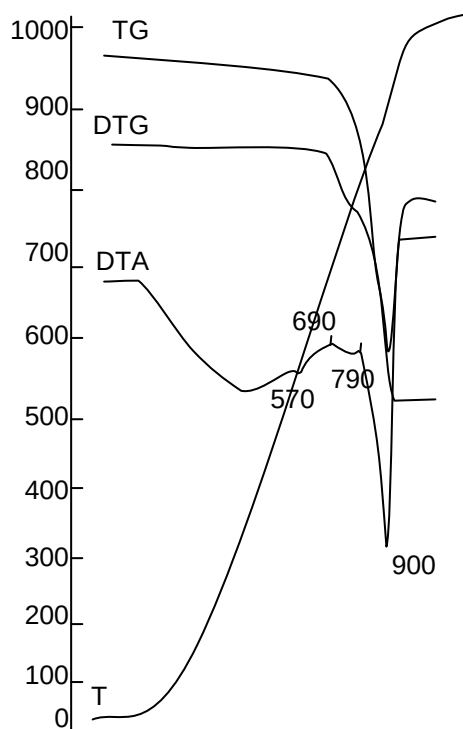


Рис. 1. Дериватограмма исходной шихты.

Как следует из кривой DTA, эндоэффект при 570 $^{\circ}\text{C}$ характерен превращению β -кварца в α -кварц, эндоэффект при 790 $^{\circ}\text{C}$ соответствует плавлению CaCl_2 . При 700 $^{\circ}\text{C}$ начинается разложение CaCO_3 и эндоэффект заканчивается при 900 $^{\circ}\text{C}$. Так как процесс синтеза $\beta\text{-C}_2\text{S}$ эндотермический, этот эффект совпадает с эффектом разложения CaCO_3 и на кривой DTA не зафиксирован.

Образец после снятия дериватограммы содержал 14 вес. % свободного оксида кальция. Для образца, обожженного при 1200 $^{\circ}\text{C}$, на рентгенограмме (рис. 3) соответственно получены: для C_2S $d/n=2,85; 2,77; 2,72; 2,60; 2,27; 2,18$ и $1,97\text{E}$ и для β -кварца: $4,23; 3,31; 2,44; 2,27; 2,18; 2,12; 1,81$ и $1,53\text{E}$.

Рентгенограммы указанных образцов представлены на рис. 2, 3.

На рентгенограмме образца, обожженного при 900 $^{\circ}\text{C}$ (рис.2), имеются интенсивные линии ($\text{-C}_2\text{S}$ с $d/n=2,85; 2,76; 2,72; 2,60; 2,27; 2,17; 2,01; 1,97\text{E}$ и d/n не вступившего в реакцию β -кварца: $4,23; 3,31; 2,43; 2,27; 2,12; 2,01; 1,81; 1,67; 1,54\text{E}$ [4].

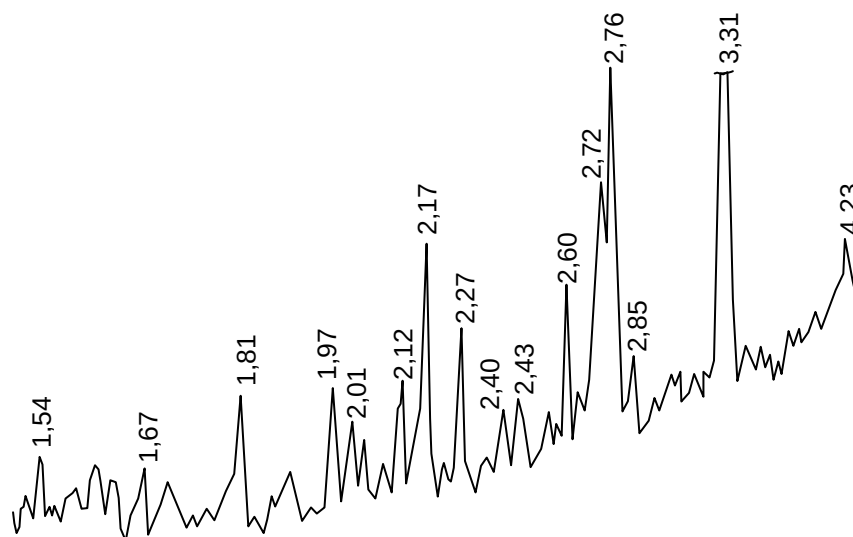


Рис. 2. Рентгенограмма образца, обожженного при 900°C

В работе [5] исследован синтез C_2S из кремнекислоты и оксида кальция при температурах 1000, 1100, 1250 и 1450°C. Установлено, что содержание свободного оксида кальция соответственно составляет: 42,99; 38,17; 26,29; 15,29, а при использовании плавней (Al_2O_3 , Fe_2O_3) 36,73; 30,71; 21,95 и 0,11 масс. %.

Неактивное взаимодействие CaO с C_2S авторы объясняют тем, что некоторое количество CaO , входящее в состав решетки ортосиликата кальция в виде твердого раствора, внедряется в состав C_2S , образуя малоактивный стабилизированный β - C_2S . Введение в систему плавня приводит к значительному ускорению процесса связывания извести кремнекислотой, что объясняют образованием эвтектического расплава с низкой вязкостью, обеспечивающего высокую скорость переноса Ca^{2+} .

При применении минерализатора $CaCl_2$ активное взаимодействие CaO и SiO_2 дает возможность получить аналогичные результаты при 900°C. Роль минерализатора сводится, по-видимому, к образованию слоев, смачивающих оксид кальция и диоксид кремния, что приводит к значительному уменьшению межфазового поверхностного натяжения и уменьшению энергии связи поверхностного слоя, а это в свою очередь приводит к ускорению реакции взаимодействия оксида кальция с кремнеземом.

Образование легкоплавких фаз подтверждается кристаллооптическими исследованиями. Так, в образце, полученном при 900 и 1200°C, обнаружена стеклофаза в количестве 10 и 5%.

Отсутствие на рентгенограмме (рис. 3) при 1200°C характерных линий волластонита можно объяснить образованием стабильного C_2S , не взаимодействующего с SiO_2 даже при 1200°C.

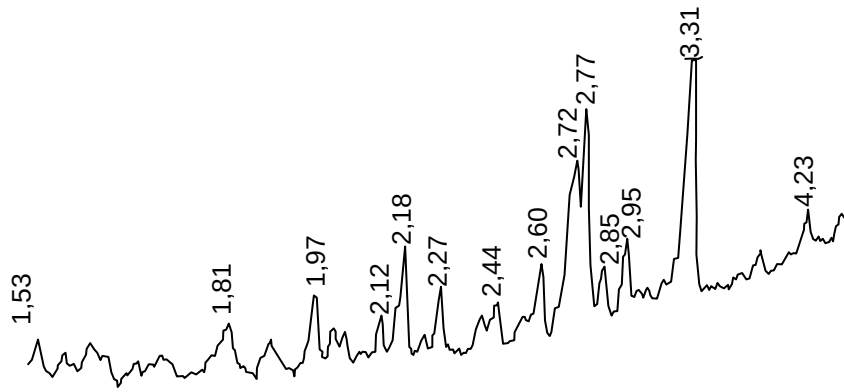


Рис. 3. Рентгенограмма образца, обожженного при 1200°C

Таким образом, применение хлористого кальция позволяет избежать лимитирующей роли диффузионных процессов, которые регулируют скорость взаимодействия оксида кальция с кремнеземом при высоких температурах, и рекомендовать новый, более интенсивный способ синтеза ларнита.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻՆԵՐԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

**Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ա. Ն. ԱԶՆԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ**

Գրականության մեջ CaCl_2 միներալիզատորի ներկայությամբ CaCO_3 և SiO_2 համակարգը ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ մոլային հարաբերությամբ), 700-900°C ջերմաստիճանային տիրույթում չի ուսումնասիրված: Մեր փորձերի պայմաններն են՝ ջերմաստիճանը՝ 700-1150°C; տևողությունը՝ 0,5; 1,5; 2,0 կշռային տոկոս: Փոշակերպման աստիճանը գնահատվել է ազատ CaO -ի քանակությամբ: Որոշվել է վերջնանյութերի տեսակարար և ծավալային կշիռները և նրանց մեջ CO_2 -ի պարունակությունը: Որպես սիլիցիում պարունակող ելանյութ օգտագործվել է Ավդենսկի (Ուկրաինա) քվարցային ավազը և Նորավանքի (Հայաստան) քվարցիտները, իսկ որպես CaCO_3 ՝ Արարատի կրաքարը: Պարզվել է, որ CaCl_2 -ը ներկայությունը թույլ է տալիս արդեն 900°C-ում սինթեզել $2\text{CaO}(\text{SiO}_2$, ի դեմս գրականության մեջ հայտնի 1200°C և ավելի բարձր ջերմաստիճանների:

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN EQUIMOLAR AMOUNTS OF CaO AND SiO_2 IN THE PRESENCE OF MINERALIZATOR

**G. H. GRIGORYAN, O. V. GRIGORYAN, K. G. GRIGORYAN,
A. N. AZNAURYAN and A. A. KHACHATRYAN**

There are no data available in literature on the CaCO_3 - SiO_2 system for a $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ ratio, in the presence of mineralizer (calcium chloride) in the 700-900°C temperature range. In this work, the interaction of calcium carbonate with silicon dioxide in the presence of mineralizer (calcium chloride)

was investigated. Experiments were carried out in kiln at 700-1150°C; 2 h; the CaO/SiO₂ ratio was taken at 1:1 molar ration; while the content of calcium chloride was at 0.5, 1.0 and 2.0 mass per cent. The progress of the reaction was controlled by the content of unbound CaO. The content of CO₂ in the end-product, as well as the loose weight and specific gravity of the obtained products depended on the synthesis temperature, and the content of calcium chloride in initial kiln load were determined. Avdeevsk (Ukraine) quartz sand and Noravank (Armenia) quartzites were used as silica-aontaining component with 99 and 98 mass par cent of silicon dioxide, accordingly. Limestone of Ararat deposits was used as a source of calcium carbonate, which contained up to 98 mass per cent of CaO, after baking. It was established that the use mineralizer allows to synthesize 2CaO·SiO₂ at 900°C rather than at elevated temperatures (1200°C and up), as is known from literature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962, с. 711.
- [2] *Бабушкина В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.И.* Термодинамика силикатов. М., Изд. литер. по строит., 1965, с. 114.
- [3] *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Портландцементный клинкер. М., Изд. литер. по строит., 1967, с. 134.
- [4] Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостехтеоретиздат, 1959, с. 50.
- [5] *Тимашев В.В.* Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М., Наука, 1986, с. 236.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

543.4+547.94+547.972

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛЬГИНА
САФРАНИНОМ Т

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IX 2003

Исследовано взаимодействие анальгина с основным красителем диазинового ряда - сафранином Т. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. Разработанная методика применена для определения анальгина в амидопирине, пенталгине, спазмалгоне и баралгине.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Анальгин(1-фенил,2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия) является производным пирозолона. Он обладает противовоспалительным и жаропонижающим свойствами, легко всасывается. Однако при длительном применении анальгина возможно угнетение процессов кроветворения. Описаны также случаи аллергических реакций после приема анальгина. В последние годы в медицине часто обращают внимание на всевозможные побочные эффекты, связанные с применением различных лекарственных препаратов. С этой целью требуется разработка чувствительных методов определения малых количеств этих препаратов.

Описанные в литературе методы определения анальгина ограничены [1-3]. Так, для определения анальгина применяется иодометрический метод титрования. Однако метод малочувствителен и имеет лишь небольшое практическое применение [3]. Методы определения микрограммовых количеств анальгина практически отсутствуют[4].

В настоящей работе исследованы возможности применения основного красителя диазинового ряда – сафранина Т (СТ) в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения анальгина. Высокая чувствительность и избирательность, простота применяемых приборов, быстрота проведения операций и другие достоинства метода делают его особенно ценным для применения лекарственных веществ.

Экспериментальная часть

Раствор анальгина готовили из лекарственного препарата серии 310493 (содержащего 95,8% анальгина) согласно прописи [5]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой.

Раствор реагента красителя СТ готовили растворением навески препарата марки “для микроскопии” в воде и отфильтровали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а рН растворов – на потенциометре “ЛПУ-01” со стеклянным электродом.

Предварительно было установлено, что анальгин с катионом красителя СТ образует ионный ассоциат розового цвета.

Для установления оптимальных условий образования и извлечения ионного ассоциата экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. В качестве растворителя применяли ароматические углеводороды, хлорпроизводные предельных углеводородов, сложные эфиры, а также их бинарные смеси. Максимальное значение ОП ионного ассоциата и минимальное значение ОП “холостого опыта” получается при применении дихлорэтана. Максимум светопоглощения экстрактов ионного ассоциата наблюдается при длинах волн $\lambda=523-530$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda=526$ нм.

Анальгин практически полностью извлекается из 1-2 М HCl растворов в присутствии $7,15 \times 10^{-4}$ – $9,85 \times 10^{-4}$ М красителя, однократной экстракцией. Так как ОП холостого опыта равняется нулю, далее измерения ОП экстрактов ионного ассоциата проводили по отношению растворителя. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения $R=0,98$. Экстракционное равновесие создается за 0,5 мин, ОП ионного ассоциата сохраняется в течение 24 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрациях анальгина 2,0–21 мкг/мл ($4,98 \cdot 10^{-6}$ – $5,98 \cdot 10^{-5}$ л). Методами Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение анальгина к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1.

На основании полученных данных разработанная методика применена для определения анальгина в некоторых лекарственных препаратах.

Определение анальгина в амидопирине, спазмалгоне, пенталгине, баралгине

В мерную колбу емкостью 100 мл помещают точную навеску (0,1 г) порошка растертых таблеток перечисленных выше лекарственных препаратов, растворяют в небольшом количестве воды, энергично встряхивают в течение 10 мин, объем мерной колбы доводят водой до метки и фильтруют через сухой фильтр в другую колбу (раствор А). 1 мл раствора А переносят в мерную колбу на 25 мл, объем доводят водой до метки (раствор Б).

В делительной воронке к аликвотной части раствора Б (0,5 мл) приливают 2,0 мл 1,0 М НСl, 0,5 мл 0,05% раствора СТ, 3 мл дихлорэтана. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на спектрофотометре "СФ-16" при длине волны $\lambda=526$ нм, $b=0,3$ см.

Так как лекарственные препараты по ГОСТ содержат также другие органические вещества, влияние которых не установлено, правильность результатов анализа проверена методом добавок. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Определение анальгина в лекарственных препаратах
($P=0.95$; $n=5$; $t_{\alpha}=2.78$)

Лекарственный препарат, серия	А (ОП)		$\bar{\Delta} A$	$Sr \cdot 10^{-2}$	$\bar{\Delta} A \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} t_{\alpha}$	Найдено анальгина, г в 1 табл.	
	введено	найденно				по ГОСТ	Эф.
Амидопирин 220989	— 0,32	0,095 0,42	0,325	2,15	$0,325 \pm 0,009$	0,2468	0,2461
Спазмалгон 650263	— 0,32	0,18 0,51	0,33	2,03	$0,33 \pm 0,008$	0,4734	0,4725
Пенталгин 100343/01	— 0,32	0,09 0,38	0,29	3,70	$0,29 \pm 0,014$	0,2967	0,2363
Медебаралгин 1238-OSP	— 0,32	— 0,325	0,325	1,95	$0,325 \pm 0,008$	— —	— —

Из таблицы следует, что присутствие в рассматриваемых лекарственных препаратах органических веществ практически не влияет на определение анальгина, за исключением пенталгина, в котором получают заниженные результаты.

Постоянное значение ОП экстрактов ионных ассоциатов чистого анальгина и в присутствии баралгина доказывает отсутствие анальгина в медебаралгине. Заменяющий анальгетик ацетаминофен не взаимодействует с СТ.

Содержание анальгина в лекарственных препаратах находят по калибровочному графику, построенному по фармакопейному анальгину.

Содержание анальгина в одной таблетке определяют по формуле $x = \frac{a \cdot V \cdot g}{V_1 g_1}$,

где a – количество анальгина, найденного по калибровочному графику; V – общий объем лекарственного препарата, $мл$ (с учетом разбавления); V_1 – аликвотная часть раствора; $мл$, g – навеска порошка 1 таблетки, $г$; g_1 – навеска порошка, взятая для анализа, $г$.

Разработанный нами метод чувствителен, прост и доступен для применения в лабораториях.

ԱՆԱԼԳԻՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՍԱՖՐԱՆԻՆ Տ-ՈՎ

Ժ. Մ. ԱՌՏԱՄՅԱՆ

Հետազոտված է անալգինի փոխազդեցությունը դիազինային շարքի հիմնային ներկանյութ սաֆրանին Տ-ով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է անալգինը ամփոփալիինում, սպազմալգոնում, պենտալգինում և բառալգինում որոշելու համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANALGINUM BY SAPRANIN T

Zh. M. ARSTAMYAN

In interaction of analginum anion with dye of diasine raw sapranin T has been studied. Formed ionic associate could be extracted once through by dichloretane. Under optimal acidity conditions (1-2 M HCl) analginum is extracted practically quantitatively ($R=0.98$) during 0.5 min shaking. Maximal extinction for dye aqueous solutions and for extracts of compound at the some value of wavelength $\lambda = 523-530 \text{ nm}$. The range of determined concentration of analginum is 2.0–21 mcg/ml ($4.98 \cdot 10^{-6}$ – $5.98 \cdot 10^{-5}$ M). The method was used for the determination of small amounts of analginum in amidopyrinum, spasmalgonum, pentalgine and medebalargin.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Харьков, Торсинг, 1997, ч. I, с. 144, 159.
- [2] *Харкевач Д.П.* // Фармакология, 1993, №4, с. 168.
- [3] *Белова А.В.* Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии, М., Медицина, 1976, с. 115.
- [4] *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ, М., 1961, т. 3, с. 489.
- [5] *Сиракян М.А., Хуршудян К.Л.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 79.
- [6] Государственная фармакопея СССР, М., Медицина, 1968, с. 94.

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

**Н. О. ГЕОКЧЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН, М. Ж. ГЁГЧЯН,
Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 2004

Изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса платины (IV) с основным красителем тиазинового ряда – триметилтионином (азур II). Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется бинарной смесью (2,5+2,5) дихлорэтана (ДХЭ) с тетрачлоруглеродом (CCl₄). Установлены оптимальные условия для образования ИА пентайодоплатината (IV) азура II и условия его экстракции в органическую фазу: кислотность водной фазы, концентрация красителя, избирательность экстракции, диапазон определяемых содержаний платины (IV). Определен состав образующегося ИА. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств платины (IV), которая опробирована на катализаторах, содержащих платину.

Табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Ранее для определения микрограммовых количеств платины (IV) экстракционно-абсорбциометрическим методом из основных красителей в основном применялись трифенилметановые, оксазиновые и родаминовые красители [1–5]. Для методов с применением этих красителей характерна достаточно высокая чувствительность, однако они не всегда обеспечивают необходимую воспроизводимость получаемых результатов.

Известно также, что наиболее чувствительные методы определения платины (IV) основаны на использовании органических основных красителей из ряда трифенилметановых (кристаллический фиолетовый) [6, 7]. Разработаны также чувствительные методики с тиазиновыми и акридиновыми красителями: тетраметилтионином [8], толуидиновым голубым [9] и акридиновым желтым [10].

Настоящее исследование посвящено разработке нового более чувствительного экстракционно-абсорбциометрического метода определения микрограммовых количеств платины (IV) основным красителем тиазинового ряда – триметилтионином (азуром II), который для этой цели применяется впервые.

Методика эксперимента

Стандартные и рабочие растворы платины (IV) хлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ готовили по методике [1]. Водный раствор триметилтионина готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации “ч.д.а.” в дистиллированной воде. Использованы органические растворители квалификации “ч.д.а.” и “х.ч.”. Дихлорэтан (квалификации “ч.”) дополнительной очистки не подвергали. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра “pH-121” со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”. Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств серной кислоты необходимой концентрации.

Результаты и их обсуждение

Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективной оказалась бинарная смесь ДХЭ с CCl_4 (2,5+2,5), обеспечивающая максимальный полезный аналитический сигнал при минимальных фоновых значениях. Объемное соотношение водной и органической фаз 2:1. Сняты спектры светопоглощения органических экстрактов образующегося ИА, водных растворов красителя и “холостых” экстрактов. Во всех случаях максимум светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны ($\lambda = 650 \text{ нм}$).

При установлении оптимальной кислотности водной фазы оказалось, что экстракцию ИА пентайодоплатината (IV) азура II можно проводить в интервале кислотности водной фазы от pH 4,0 до 7,0N по серной кислоте, а максимальное извлечение ИА пентайодоплатината (IV) азура II при минимальных значениях ОП “холостых” экстрактов наблюдается при кислотности водной фазы pH 1,0 по серной кислоте. Наиболее количественное извлечение ИА пентайодоплатината (IV) азура II в органическую фазу имеет место при концентрации лиганда (КУ) $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и реагента-красителя, обеспечиваемого добавлением 1,2 мл 0,1% раствора азура II.

При добавлении реагента-красителя на кривых насыщения наблюдается димеризация, которая наблюдалась и ранее при разработке экстракционно-абсорбциометрической методики для определения микроколичеств палладия (II) с тиазиновыми красителями.

Методом повторной экстракции было установлено, что для практически полной экстракции образующегося ИА пентайодоплатината (IV) азур II достаточно однократное экстрагирование в течение 2 мин. Степень извлечения $R=96,87\%$. Экстракт ИА пентайодоплатината (IV) азур II устойчив в течение 80 мин. В найденных оптимальных для образования ИА и его экстракции условиях при эффективной длине волны подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале содержания платины 1,25–34,84 мкг Рт в 10 мл водной фазы. Молярный коэффициент светопоглощения рассчитанный из данных калибровочного графика, равен $\bar{\varepsilon}_{650} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предел обнаружения рассчитан по 3S-критерию – $C_{\min}=0,18 \text{ мкг/мл}$. Мольное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса [11] и равно 1:1. Кривые $1/V_{R^n}=f$ (0,5/мА) прямолинейны только при $n=1$, что свидетельствует о том, что в указанных условиях пентайодоплатинат (IV) взаимодействует с катионом азур II в мольном соотношении 1:1. Реакция взаимодействия и образования ИА происходит по следующей схеме:



где RCl – это азур II.

Это согласуется с работами, где установлено, что йодидный комплекс $[PtY_6]^{2-}$ наиболее устойчив из всех гексагалогеноплатинатов. Об этом свидетельствуют качественные и препаративные данные [12]. Известно также, что комплексная кислота $H_2[PtY_6]$ образует соли с органическими основными красителями [12], а при низких значениях кислотности водной фазы происходит акватация гексайодоплатината (IV) в пентайодоплатинат (IV) и образование ИА происходит по схеме (1), следовательно, кривые зависимости $1/V_{R^n}=f$ (0,5/мА) прямолинейны только при $n=1$, т. е. анион пентайодоплатината (IV) взаимодействует с катионом триметилтионином в мольном соотношении 1:1. В установленных оптимальных условиях изучено влияние ряда посторонних и сопутствующих элементов на экстракцию ИА пентайодоплатината (IV) с триметилтионином в конечном объеме водной фазы.

При определении концентрации платины (IV) 24,88 мкг Рт/10 мл не мешают $2,2 \cdot 10^4$ -кратные количества кобальта и цинка, $0,56 \cdot 10^3$ -кратные количества алюминия, марганца (II), никеля (II) и кадмия, $0,84 \cdot 10^3$ – $1,12 \cdot 10^3$ -кратные количества меди (II) и магния соответственно. Из анионов $0,56 \cdot 10^3$ -кратные количества – карбонат-, тиосульфат-, хромат- и бихромат-анионы.

Определению платины (IV) мешают золото (III), палладий (II), осмий (IV), таллий (III) и хлор-анион.

На основании полученных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения платины, который опробирован на различных образцах платиносодержащих катализаторов.

Ход анализа образца катализатора приведен в [10]. Содержание платины определяют в аликвотной части раствора, создавая оптимальные условия данного разработанного метода.

Математические статистические результаты разработанного метода приведены в таблице.

Таблица

Определение платины (IV) в катализаторе
 $m=1$ г/100 мл $P=0,95$; $n=5$, $t_{\alpha} = 2,78$

Содержание Pt, %		n	г/100мл /0,5мл	$\bar{A}$	$S = \sqrt{\frac{\sum(A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
в стандартном образце	найденно разработанным методом						
0,46	0,49	5	0,12 0,11 0,11 0,10 0,115	0,11	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \pm 0,009$	6,8%

ՊԼԱՏԻՆԻ (IV) ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԼՈՒՆԻՆՈՎ

**Ն. Օ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ժ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ,
 Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պլատին (IV)-ի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման հնարավորությունը թիագինային շարքի ներկանյութ տրիմեթիլթիոնինով (ազուր II) ծծմբաթթվային միջավայրում: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է ($R=96,87\%$) դիքլորէթան-տետրաքլորածխածին 2,5:2,5 բինար հարաբերությամբ խառնուրդով pH 1,0 ծծմբական թթվի միջավայրից: Լիգանդի (Kd) և ներկանյութի (ազուր II) օպտիմալ քանակությունն ապահովվում է Kd -ի $1,3 \cdot 10^{-2}$ մոլ/լ լուծույթից և 1,2 մլ–0,1% ազուր II լուծույթի ավելացումից: Առավելագույն լուսարձակումը դիտվում է $\lambda=650$ նմ ալիքի երկարության տակ: Իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության արժեքն անփոփոխ է՝ մոտ 80 ընկ, իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության և պլատինի կոնցենտրացիայի միջև ուղղագծային կախվածությունը դիտվում է 1,25–34,84 մկգ Pt/10 մլ $\varepsilon = 4,4 \cdot 10^4$ լ.մոլ⁻¹.սմ⁻¹: $C_{սիսիմ.}=0,18$ մկգ Pt/մլ:

Ուսումնասիրվել է մի շարք խանգարիչ և ուղեկցող էլեմենտների ազդեցությունը պլատինի (IV) որոշման վրա:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է կատալիզատորներում պլատինի (IV) որոշման համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM (IV) MICROQUANTITIES THIAZINE RAW DYE TRIMETHYLTHIONINE IN SULFURIC ACID MEDIUM

N. O. GEOKCHIYAN, A. A. EGHIAZARYAN, M. J. GEGCHIYAN,
J. A. MICKAELIAN and H. G. KHACHATRYAN

An interaction between platinum (IV) iodide acidocomplex and thiazine raw organic basic dye trimethylthionine was been studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroetane – carbon tetrachloride (2,5+2,5) binary mixture. Maximal light absorbance (extinction) for extracts of forming compound as well as for blind extracts is observed at 650 nm wavelength.

At the optimal acidity conditions (pH 1,0 by sulfuric acid) platinum (IV) is extracted almost quantitatively ($R=96,87\%$) to the organic solvent phase by means of single extraction during 2 minutes' shaking. The formed ionic associate is stable during 80 min period.

The optimal concentration of potassium iodide is $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ optimal quantity of trimethylthionine is secured by the addition of 1,2ml of 0,1% solution of the dye.

Dichloroetane – carbon tetrachloride extracts of colored compound submit to the photometry main law (Beer's law) in the range of platinum (IV) content in aqueous phase 1,25–34,84mg/10ml.

The molar coefficient of extinction $\varepsilon_{650} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $C_{\min}=0,18 \text{ mcg Pt/ml}$. The influence of a series of interfering and accompanying elements on the determination of the platinum (IV) has been studied. An extraction – absorptiometric method for determination of platinum by trimethylthionine has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А. // ЖАХ, 1983, т. 38, вып. 7, с. 1277.
- [2] Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 690.
- [3] Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А. // Химия и химич. технол. Межвуз. сб. статей, 1985, № 3, с. 76.
- [4] Геокчян Н.О., Овсебян Е.Н., Хачатрян А.Г. // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 282.
- [5] Овсебян Е.Н., Микаелян Дж. А., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 1988, № 3 (169), с. 109.
- [6] Пилипенко А.Т. // Укр. хим. ж., 1968, т. 34, вып. 4, с. 397.
- [7] Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 89.
- [8] Геокчян Н.О., Егизарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2003, № 1, с. 75.

- [9] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2000, № 2, с. 73.
- [10] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // ДНАН РА, 1999, № 2, с. 189.
- [11] *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрометрическим методам анализа. Л., Химия. (изд. 2-е), 1968, с. 187.
- [12] *Рол А., Vaidya M.* // J. Chem. Soc., 1960, p. 3431.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.294.31.07

СИНТЕЗ НОВОГО ХИРАЛЬНОГО РЕАГЕНТА И НА ЕГО ОСНОВЕ ХИРАЛЬНОГО
КОМПЛЕКСА ДЕГИДРОАЛАНИНА ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА (S)- β -
ЗАМЕЩЕННЫХ
 α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. САГИЯН, А. А. АМБАРЦУМЯН, А. А. ПЕТРОСЯН, А. В. ГЕОЛЧАНИЯН,
Г. М. МКРТЧЯН, А. А. АВЕТИСЯН, В. И. МАЛЕЕВ и Ю. Н. БЕЛОКОНЬ

Ереванский государственный университет

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

Поступило 7 II 2003

Описан синтез нового хирального реагента (S)-2-N-(N'-бензилпролил)-2-амино-2',5'-диметилбензофенон (BPDMB) и на его основе хирального Ni(II) комплекса основания Шиффа с дегидроаланином. Показана возможность асимметрического синтеза β -замещенных α -аминокислот (S)-абсолютной конфигурации присоединением нуклеофилов к двойной C=C связи хирального комплекса дегидроаланина.

Табл. 1, библи. ссылок 18.

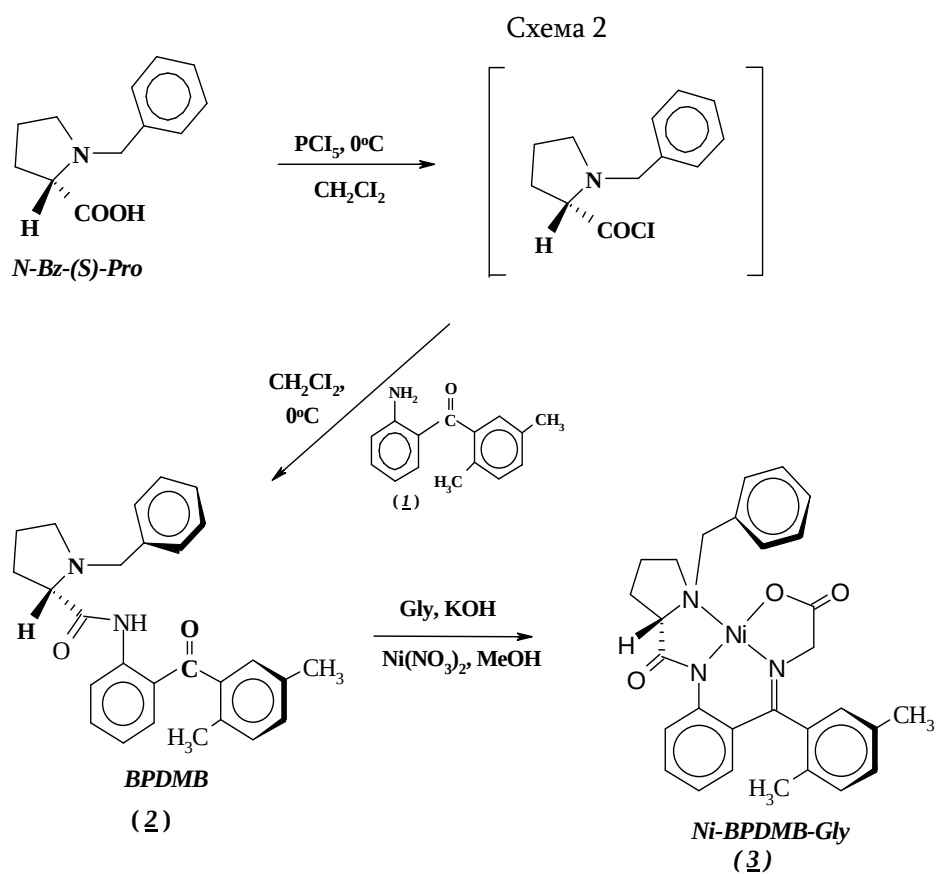
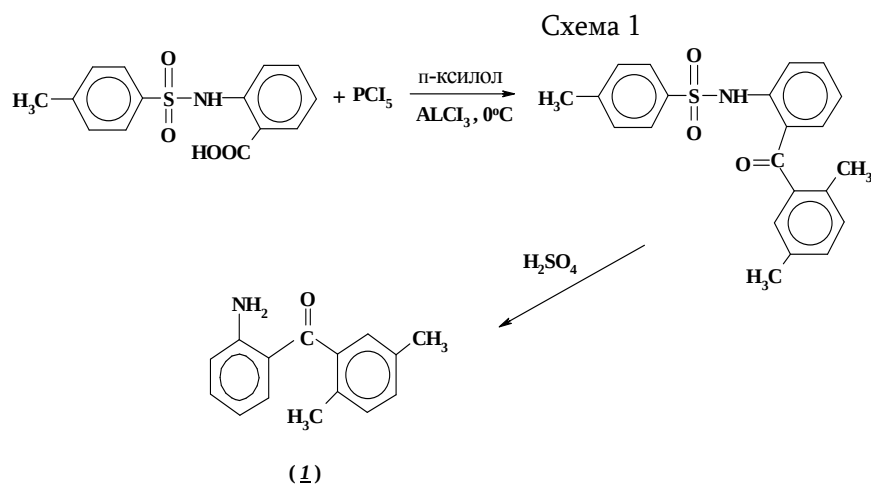
Оптически активные небелковые β - замещенные α - аминокислоты встречаются во многих антибиотиках и физиологически активных пептидах и успешно применяются в медицине и фармакологии [1-3]. Как необратимые ингибиторы ферментов небелковые аминокислоты применяются также в микробиологии для селекции высокоактивных штамм-продуцентов белковых аминокислот [4,5]. Указанные соединения являются физиологически активными и пригодными для применения в медицине только в виде энантиомерно чистых стереоизомеров [6-8]. В природе синтез многих α -аминокислот постулируется через промежуточное образование прочной системы шиффового основания дегидроаминокислот с активной электрофильной двойной C=C связью, нуклеофильное присоединение к которой приводит к асимметрическому синтезу аминокислот с различными заместителями в β -положении (триптофан, треонин, цистеин, цистатионин и т.д.) [9,10].

Ранее были разработаны методы асимметрического синтеза β -замещенные α -аминокислот, основанные на асимметрическом присоединении нуклеофилов к C=C связи дегидроаланина в хиральных Ni(II) комплексах оснований Шиффа с хиральными карбонильными соединениями (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминоацетофеноном (BPA) [11] и (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (BPB) [12]. Было показано, что в этих системах стереоселективность асимметрической индукции, очевидно, обусловлена пространственным экранированием аминокислотного остатка фенильной группы бензилпролинового фрагмента и объемистым заместителем у альдиминного атома углерода хиральных реагентов на *re* стороне плоскости основания Шиффа. Этим объясняется увеличение стереоселективности асимметрического синтеза β -замещенных α -аминокислот при переходе от комплексов на основе BPA к комплексу, содержащему BPB. Эта гипотеза была доказана также на примере асимметрического синтеза α -замещенных α -аминокислот C-алкилированием аланина и глицина в хиральных Ni(II) комплексах оснований Шиффа с BPA, BPB и (S)-2-N-(N'-3,4-дихлорбензилпролил)-аминобензофеноном (CPB) [13-15]. При переходе от комплексов BPB к комплексам CPB происходит увеличение стереоселективности в среднем от 85-90 до 96-98%. Это объясняется усилением экранирования аминокислотного остатка со стороны *re* плоскости основания Шиффа вследствие включения дополнительных заместителей в фенильное кольцо N-бензилпролинового остатка в случае CPB.

В настоящей работе с целью увеличения пространственного экранирования дегидроаминокислотного остатка со стороны альдиминного заместителя был синтезирован новый хиральный реагент (S)-2-N-(N'-бензилпролил)-2-амино-2',5'-диметилбензофенон (BPDMB) и на его основе – новый хиральный комплекс оснований Шиффа дегидроаланина с ионом Ni(II).

2-Амино-2',5'-диметилбензофенон (**1**) был синтезирован из тозилантраниловой кислоты по схеме 1.

Схема 2 иллюстрирует получение хирального реагента (S)-2-N-(N'-бензилпролил)-2-амино-2',5'-диметилбензофенона ((BPDMB) (**2**)) и хирального Ni(II) комплекса оснований Шиффа глицина и BPDMB (Ni-BPDMB-Gly (**3**)).



Эти реакции идут медленно по сравнению с синтезом хирального реагента ВРВ и комплекса глицина на его основе [16], что, по-видимому, является следствием стерических факторов, обусловленных наличием метильных заместителей в аминокислотном фрагменте. Реакции получения BPDMB (2) осуществляют при комнатной температуре в CH_2Cl_2 ; продукт перекристаллизовывают из гептана.

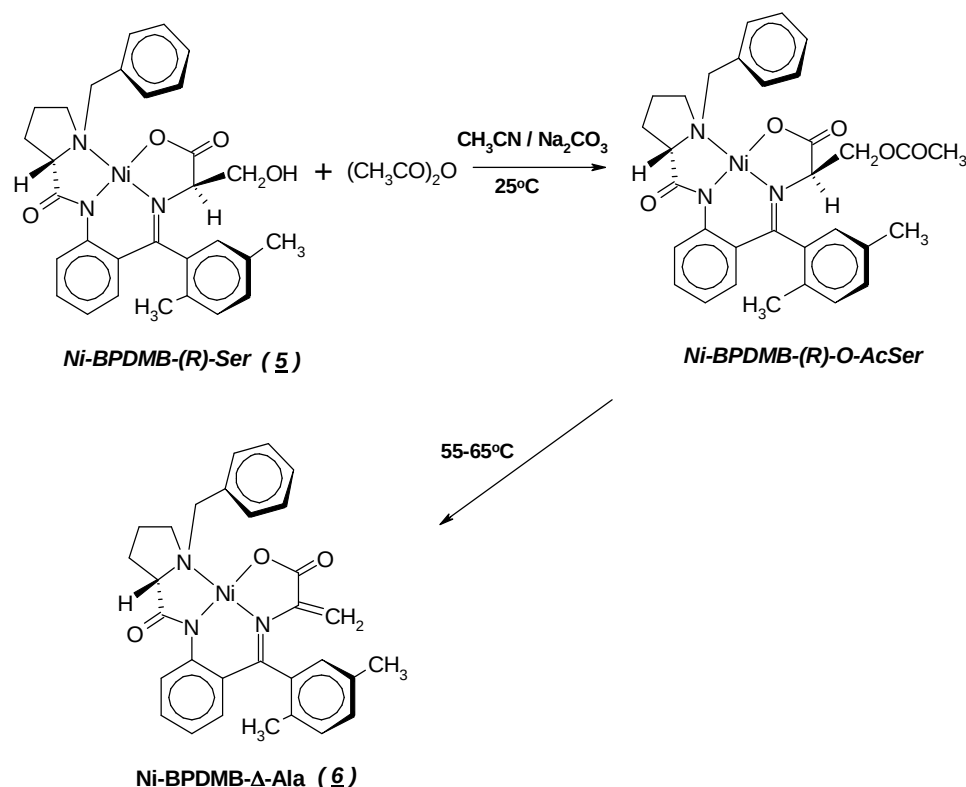
Схема 3 иллюстрирует синтез комплекса (R)-серина – Ni-BPDMB-(R)-Ser (**4**). Конденсация Ni-BPDMB-Gly (**3**) с параформом идет при нагревании в щелочной среде. По ходу реакции Ni-BPDMB-(S)-Ser (**4**) полностью переходит в Ni-BPDMB-(R)-Ser (**5**). Как было показано ранее [17], при увеличении основности среды происходит ионизация β -ОН группы остатка серина, что сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой комплекса с координацией иона металла по ионизированной гидроксильной группе. В полученном комплексе термодинамически более выгодным оказывается диастереомер, содержащий фрагмент серина (R)-конфигурации. В присутствии слабого основания (Et_3N) предпочтительно происходит образование комплекса (S)-серина.

The reaction scheme illustrates the synthesis and interconversion of nickel(II) complexes. At the top is the starting material, **Ni-BPDMB-Gly (3)**, a nickel(II) complex with a 1-phenyl-2-(2-methyl-5-methylphenyl)-1H-imidazole-4-carboxylate ligand and a glycylglycyl-L-phenylalanine derivative. This complex reacts with sodium methoxide (CH_3ONa^*) and polyoxymethylene ($(\text{CH}_2\text{O})_n$) in the presence of hydroxide ($[\text{OH}^-]$) to form **Ni-BPDMB-(S)-Ser (4)**. This intermediate then undergoes a further reaction with hydroxide ($[\text{OH}^-]$) to form **Ni-BPDMB-(R)-Ser (5)**, which is the final product of the synthesis. The structures show the nickel center coordinated by the imidazole nitrogen atoms and the carboxylate groups of the ligands, with the stereochemistry of the serine residue being the focus of the study.

66

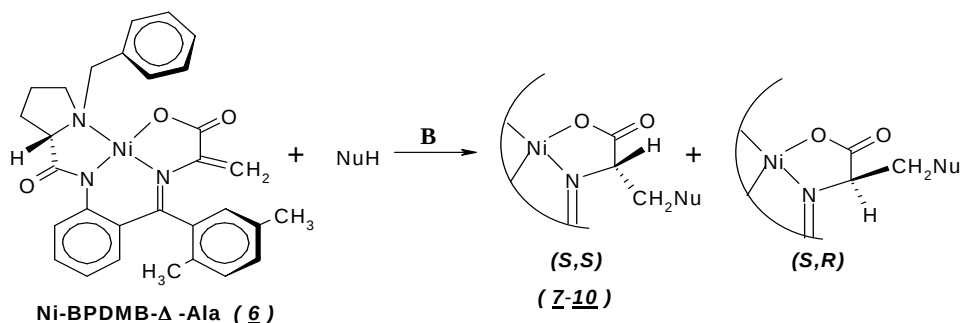
Ацетилирование комплекса **5** в среде ацетонитрила в присутствии Na_2CO_3 происходит медленно и ускоряется при увеличении избытка уксусного ангидрида (схема 4). Фрагмент серина полностью ацетируется в течение 5-6 ч. Выяснилось, что реакция деацетилирования полученного комплекса О-ацетилсерина, в отличие от реакции ацетилирования, происходит очень легко. Ацетилированное производное комплекса в процессе его образования параллельно подвергается деацетилированию. Полное ацетилирование и деацетилирование комплекса **5** происходит при трехкратном избытке $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в течение 2 ч с образованием комплекса Ni-BPDMB- Δ -Ala (**6**) в виде двух атропоизомеров. Атропоизомеры Ni-BPDMB- Δ -Ala были разделены на колонке с SiO_2 , дополнительно очищены на сефадексе LH-20 и охарактеризованы спектральными методами анализа.

Схема 4



Синтезированные атропоизомерные комплексы дегидроаланина были испытаны в реакциях асимметрического синтеза β -замещенных α -аминокислот. Для этого были исследованы реакции нуклеофильного присоединения аминов (имидазола, этаноламина и бензиламина) и метилат-иона к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи фрагмента дегидроаланина **6** (схема 5).

Схема 5



Nu = imidazolyl -, **7**; C₆H₅CH₂NH-, **8**; HOCH₂CH₂NH-, **9**; CH₃O-, **10**.

В результате присоединения образуется смесь диастереомерных комплексов продуктов присоединения (S,S) и (S,R) абсолютных конфигураций. Основные диастереомеры (**7-10**) были выделены хроматографированием на SiO₂ и охарактеризованы спектральными методами анализа. Энантиомерный избыток основных диастереомеров определяли ЯМР ¹H анализом смеси диастереомеров и методом хирального ГЖХ анализа аминокислотных смесей, выделенных после разложения реакционной смеси (табл.).

Таблица

Результаты асимметрического присоединения нуклеофилов к комплексу Ni-BPDMB-Δ-Ala

№ п/п	Нуклеофил	Среда	Основной диастереомер	Э.и., % [*]	Хим. выход, % ^{**}
1.		CH ₃ CN	(S,S) – 7	34 ^a	75
2.	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	CH ₃ CN	(S,S) – 8	79 ^a	80
3.	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₃ CN	(S,S) – 9	17,86 ^б	53
4.	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	(S,S) – 10	93,3 ^б	83

Примечания: ^{*} – Энантиомерный избыток, ^a – определен ЯМР ¹H анализом смеси диастереомеров; ^б – определен методом хирального ГЖХ анализа после разложения реакционной смеси; ^{**} – Химический выход основных диастереомерных комплексов.

Как видно из данных таблицы, практически все реакции присоединения идут стереоселективно с высокими химическими выходами.

Таким образом, синтезирован новый хиральный комплекс дегидроаланина и показана возможность асимметрического синтеза β-замещенных α-аминокислот с использованием синтезированного комплекса.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборах «Bruker WP 200» и «Bruker XP 400». Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 341». Все использованные растворители были свежеперегнанными. Бензилпролин получили по ранее разработанной методике [18]. Энантиомерный ГЖХ анализ аминокислот в виде N-трифторацетильных производных *n*-пропиловых эфиров проводили на хиральной фазе типа «Chirasil Val» с использованием капиллярных кварцевых колонок 40 м x 0,23 мм с толщиной пленки 0,12 мкм при температуре колонок 125°C, газ-носитель – гелий. В работе использовались глицин, параформ, уксусный ангидрид, *l*-ксилол, бензилбромид, этаноламин, имидазол и др. реактивы фирмы «Aldrich» и «Реахим».

Синтез 2-амино-2',5'-диметилбензофенона (1). В сухую круглодонную колбу помещают 36,5 г (0,125 моля) сухой Ts-антраниловой кислоты, 350 мл безводного *l*-ксилола и 30 г (0,142 моля) PCl_5 . Смесь перемешивают при 50°C в течение 5 ч. Раствор охлаждают до 20-25°C, прибавляют к нему 72,5 г (0,55 моля) AlCl_3 , температуру реакционной смеси поднимают до 80-90°C и перемешивают в течение 8 ч. Затем при комнатной температуре реакционную смесь выливают в 1 л колбу со смесью 120 г льда и 10 мл 12 N HCl. Раствор упаривают, осадок тщательно промывают последовательно 0,5 N HCl, H_2O , 5% Na_2CO_3 и H_2O .

Неочищенный, влажный сульфамид растворяют при нагревании на паровой бане в течение 3 ч в 400 мл конц. H_2SO_4 . Сернокислый раствор выливают в 1 л стакан, охлаждают в бане со льдом и к содержимому медленно при перемешивании прибавляют 800 г льда. Во время этой операции выделяется фенил-*l*-тулоилсульфон. Затем прибавляют 15 г активированного угля, перемешивают в течение 10 мин и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют 12 N NH_4OH до pH 4-5, выпавший при этом осадок отфильтровывают, промывают водой. Продукт получается в виде жёлтых кристаллов. Выход 11,25 г (0,05 моля) 40%. Т.пл. 99-101°C. Найдено, %: C 79,98; H 6,80; N 6,15. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$. Вычислено, %: C 79,97; H 6,71; N 6,21. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2,16 с (3H, CH_3); 2,29 с (3H, CH_3); 6,31 с (2H, NH_2); 6,46-7,27 м (7H, Ar).

(S)-2-N-(N'-Бензилпролил)-2-амино-2',5'-диметилбензофенон ((BPDMB) (2)). К раствору 4,5 г (0,022 моля) бензилпролина в 20 мл CH_2Cl_2 при охлаждении до -10°C добавляют 4,57 г (0,022 моля) PCl_5 и перемешивают 10 мин. Затем температуру реакционной смеси поднимают до комнатной и при перемешивании добавляют 4,8 г (0,022 моля) 2-амино-2',5'-диметилбензофенона. За ходом реакции следят методом ТСХ (SiO_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{MeOH}$ (3:1)) до полной конверсии кетона. Через 3 ч к реакционной смеси при интенсивном перемешивании добавляют насыщенный раствор технической соды до pH 5-6. Затем органический слой отделяют, промывают водой и упаривают досуха. Продукт кристаллизуют из гептана. Получают кристаллы BPDMB бурого цвета. Выход 90% (8,17 г, 0,019 моля) Т.пл. 96-98°C. Найдено, %: C 78,38; H 6,90; N 6,81. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78,61; H 6,84; N

6,79. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1,76 м (1H, γ -H Pro); 1,98 м (1H, (-H Pro); 2,01 м (1H, β -H Pro); 2,22 с (3H, CH_3); 2,26 с (3H, CH_3); 2,38 м (1H, γ -H Pro); 3,32 м (3H, δ -, α -H Pro); 3,64 и 3,98 (AB, 2H, NCH_2Ph , $J_{\text{AB}}=13$ Гц); 6,97-7,48 м (11H, Ar); 8,73 м (1H, Ar); 12,43 с (1H, NH).

Синтез Ni-BPDMB-Gly (3). К раствору 2,7 г (6,5 ммоль) BPDMB, 3,8 г (13 ммоль) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,4 г (32 ммоль) Gly в 20 мл MeOH добавляют раствор 3,2 г (58 ммоль) KOH в 15 мл MeOH. Смесь перемешивают при 55-65°C в течение 1 ч. За ходом реакции следят методом ТСХ (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOEt}$ (1:5)). После окончания реакции смесь нейтрализуют CH_3COOH до pH 5-6 и разбавляют водой до объема 200 мл. Выпавший осадок комплекса Ni-BPDMB-Gly отфильтровывают и сушат под вакуумом. Небольшую часть комплекса (1 г) хроматографируют на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOEt}$ (1:5). Получено 2,4 г (4,55 ммоль) Ni-BPDMB-Gly (70%). Т.пл. 98-100°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +1304^\circ$ ($c=0,05$; CHCl_3). Найдено, %: С 66,03; Н 5,42; N 8,18. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: С 66,18; Н 5,55; N 7,98. Продукт существует в виде двух атропоизомеров (А и В). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.):

Атропоизомер А: 1,86 с (3H, CH_3); 2,04 м (2H, (-H Pro); 2,26 с (3H, CH_3); 2,45 м (2H, γ -H Pro); 2,50 м (1H, δ -H Pro); 3,335 и 3,725 (AB, 2H, CHCH_2 , $J_{\text{AB}}=22$ Гц); 3,41 м (2H, δ -, α -H Pro); 3,58 и 4,35 (AB, 2H, NCH_2Ph , $J_{\text{AB}}=11,5$ Гц); 6,01-6,85 м (3H, Ar); 7,05-7,48 м (6H, Ar); 8,08-8,34 м (3H, Ar).

Атропоизомер В: 1,98 с (3H, CH_3); 2,06 м (2H, (-H Pro); 2,31 с (3H, CH_3); 2,46 м (2H, (-H Pro); 2,48 м (1H, δ -H Pro); 3,43 м (2H, (-, α -H Pro); 3,515 и 3,69 (AB, 2H, CHCH_2 , $J_{\text{AB}}=20$ Гц); 3,515 и 4,41 (AB, 2H, NCH_2Ph , $J_{\text{AB}}=11,5$ Гц); 6,01-6,85 м (3H, Ar); 7,05-7,48 м (6H, Ar); 8,08-8,34 м (3H, Ar).

Синтез комплекса Ni-BPDMB-(R)-Ser (5). К раствору 1,8 г (3,4 ммоль) Ni-BPDMB-Gly (3) в 10 мл MeOH в атмосфере Ar при постоянном перемешивании добавляют 0,5 г (17 ммоль) $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и 2,15 мл 4N MeONa. Перемешивание продолжают в атмосфере Ar при комнатной температуре в течение 2 ч. За ходом реакции следят методом ТСХ на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (1:1). При этом происходит как конверсия комплекса глицина в комплекс серина, так и переход Ni-BPDMB-(S)-Ser в Ni-BPDMB-(R)-Ser. После этого реакционную смесь нейтрализуют CH_3COOH до pH 5-6, добавляют 20 мл CHCl_3 и 100 мл H_2O , органический слой отделяют, промывают водой. Продукт очищают хроматографически на колонке с SiO_2 ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (4:1)). Получено 1,23 г (2,21 ммоль) Ni-BPDMB-(R)-Ser (65%). Т.пл. 147-149°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1708^\circ$ ($c=0,05$, CHCl_3). Найдено, %: С 62,74; Н 5,78; N 6,82. $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 62,74; Н 5,79; N 7,32. Продукт существует в виде двух атропоизомеров (А и В). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.):

Атропоизомер А: 1,823 с (3H, CH_3); 1,93 м (2H, β -H Pro); 2,322 с (3H, CH_3); 2,586 м (2H, γ -H Pro); 3,45 м (1H, δ -H Pro); 3,48 и 4,48 (AB, 2H, NCH_2Ph , $J_{\text{AB}}=12$ Гц); 3,50 м (1H, α -H Pro); 3,59 и 3,62 (AB часть ABX системы, 2H м, CH_2OH , $J_{\text{AB}}=6$ Гц); 4,02 м (1H, δ -H Pro); 4,08 (X часть ABX системы, 1H м, CHCH_2OH); 6,67-6,71 м (3H, Ar); 6,82 с (1H, OH); 7,15 м (2H, Ar); 7,45-7,50 м (4H, Ar); 8,04 м (2H, Ar); 8,48 м (1H, Ar).

Атропоизомер В. 1,93 м (2H, β -H Pro); 2,12 с (3H, CH₃); 2,29 с (3H, CH₃); 2,64 м (2H, γ -H Pro); 3,45 м (1H, δ -H Pro); 3,50 и 4,42 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB} =12 Гц); 3,52 м (1H, δ -H Pro); 3,60 м (1H, α -H Pro); 3,61 и 3,64 (AB часть ABX системы, 2H, CH₂OH, J_{AB} =6 Гц); 4,05 м (1H, δ -H Pro); 4,12 м (X часть ABX системы, 1H, CHCH₂OH); 6,67-6,71 м (3H, Ar); 6,83 с (1H, OH); 7,15 м (2H, Ar); 7,45-7,50 м (4H, Ar); 8,04 м (2H, Ar); 8,48 м (1H, Ar).

Синтез Ni-BPDMБ-(-Ala (6)). К раствору 2,3 г (4 ммоль) Ni-BPDMБ-(R)-Ser (5) в 20 мл CH₃CN в атмосфере Ar добавляют 2 г (20 ммоль) Na₂CO₃ и 1,2 г (12 ммоль) уксусного ангидрида. За ходом реакции следят методом ТСХ (SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃ (5:1)) по исчезновению следов исходного комплекса серина. Через 2 ч после добавления уксусного ангидрида исходный комплекс Ni-BPDMБ-(R)-Ser через промежуточное ацетилирование полностью подвергается α -элиминированию с образованием двух атропоизомерных комплексов Ni-BPDMБ- Δ -Ala. Реакционную смесь фильтруют, осадок промывают хлороформом, органический слой упаривают досуха. Два атропоизомера комплекса дегидроаланина были разделены на колонке с силикагелем (SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃ (10:1)) и дополнительно очищены на сефадексе LH-20 (бензол/этанол (3:1)).

Атропоизомер А. Выход 40% (0,86 г, 1,6 ммоль). Т.пл. 85-87°C. $[\alpha]_D^{25} = +2375,0^\circ$ (с=0,056; CHCl₃). Найдено, %: С 67,31; Н 5,50; N 7,28. C₃₀H₂₉N₃O₃Ni. Вычислено, %: С 66,94; Н 5,43; N 7,81. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1,85 с (3H, CH₃); 2,09 м (2H, β -H Pro); 2,34 с (3H, CH₃); 2,53 м (1H, γ -H Pro); 3,17 м (1H, γ -H Pro); 3,45 и 4,385 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB} =12 Гц); 3,49 м (1H, α -H Pro); 3,62 м (2H, δ -H Pro); 4,21 м (1H, =CH₂); 5,65 с (1H, =CH₂); 6,67 м (1H, Ar); 6,78 м (2H, Ar); 7,15 м (2H, Ar); 7,06-7,2 м (2H, Ar); 7,32-7,36 м (2H, Ar); 8,1-8,15 м (3H, Ar).

Атропоизомер В. Выход 50% (1г, 2 ммоль). Т.пл. 233-235°C. $[\alpha]_D^{25} = +3147,5^\circ$ (с=0,061; CHCl₃). Найдено, %: С 67,22; Н 5,52; N 7,42. C₃₀H₂₉N₃O₃Ni. Вычислено, %: С 66,94; Н 5,43; N 7,81. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 2,07 м (1H, β -H Pro); 2,11 с (3H, CH₃); 2,15 м (1H, β -H Pro); 2,28 с (3H, CH₃); 2,56 м (1H, γ -H Pro); 2,63 м (1H, γ -H Pro); 3,39 и 4,32 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB} =12 Гц); 3,48 м (1H, α -H Pro); 3,55 м (1H, δ -H Pro); 3,71 м (1H, δ -H Pro); 4,23 м (1H, =CH₂); 5,59 м (1H, =CH₂); 6,71 м (2H, Ar); 6,78 м (1H, OH); 7,12-7,84 м (6H, Ar); 8,15 м (3H, Ar).

Асимметрическое присоединение нуклеофилов к Ni-BPDMБ- Δ -Ala (6). К раствору 0,1 г (0,185 ммоль) Ni-BPDMБ- Δ -Ala (6) в 2 мл CH₃CN добавляют 0,06 г (0,55 ммоль) бензиламина (или 0,04 г (0,56 ммоль) имидазола, или 0,017 г (0,27 ммоль) моноэтаноламина) и перемешивают при комнатной температуре. В случае присоединения имидазола перемешивают при температуре 45-50°C. В случае присоединения метилат-иона комплекс 6 растворяют в 1 мл CH₃OH, добавляют 0,05 мл 4N CH₃ONa и перемешивают при 55-60°C.

За ходом реакции присоединения следят методом ТСХ (SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃ (4:1)) по исчезновению следов исходного комплекса 6. После окончания реакции к реакционной смеси добавляют 2 мл CH₂Cl₂ и 10 мл H₂O, органический слой отделяют, промывают водой. Продукт выделяют хроматографически на пластинках с

силикагелем (SiO₂, 25(25, CHCl₃/((CH₃)₂CO (7:1)). Все продукты присоединения образуются в виде двух атропоизомерных комплексов (А и Б).

Комплекс 7. Выхода 75% (0,17 г, 0,28 ммоль). Т.пл. 115-117°C. $[\alpha]_D^{25} = +2419,0^\circ$ (с=0,042; CHCl₃). Найдено, %: С 55,84; Н 4,46; N 9,61. C₃₃H₃₃N₅O₃Ni×0,8 CCl₄. Вычислено, %: С 55,66; Н 4,56; N 9,60. Энантиомерный избыток (Э.и.) синтезированной аминокислоты (S)-β-имидазолилаланина, по данным ЯМР ¹H анализа реакционной смеси, составляет 34%. Соотношение атропоизомеров А и В составляет 2:3. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.):

Атропоизомер А: 1,99 м (1H, β-H Pro); 2,25 с (3H, CH₃); 2,34 м (1H, β-H Pro); 2,40 с (3H, CH₃); 2,611 м (2H, γ-H Pro); 3,081 м (1H, α-H Pro); 3,17 м (2H, δ-H Pro); 3,34 и 4,24 м (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=18 Гц); 3,71 м (2H, CHCH₂N); 3,77 м (1H, CHCH₂N); 6,64-6,70 м (2H, Ar); 7,15-7,27 м (5H, Ar); 7,31 с (1H, Ar); 8,08 м (1H, Ar); 8,31 (1H, Ar).

Атропоизомер В: 2,03 м (1H, β-H Pro); 2,31 с (3H, CH₃); 2,37 м (1H, β-H Pro); 2,43 с (3H, CH₃); 2,63 м (2H, γ-H Pro); 3,11 м (1H, α-H Pro); 3,19 м (2H, δ-H Pro); 3,34 и 4,24 м (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=13,2 Гц); 3,72 м (1H, CHCH₂N); 3,82-4,01 м (2H, CHCH₂N); 6,64-6,70 м (2H, Ar); 7,15-7,27 м (5H, Ar); 7,31 с (1H, Ar); 8,08 м (1H, Ar); 8,31 м (1H, Ar).

Комплекс 8. Выход 80% (0,095 г, 0,148 ммоль). Т.пл. 90-91°C. $[\alpha]_D^{25} = +556,0^\circ$ (с=0,05; CHCl₃). Найдено, %: С 64,79; Н 5,89; N 8,04. C₃₇H₃₈N₄O₃Ni×2,25 H₂O. Выч, слен%: С 64,79; Н 6,24; N 8,17. Энантиомерный избыток синтезированной аминокислоты (S)-β-N-бензиламиноаланина, по данным ЯМР ¹H анализа реакционной смеси, составляет 79%. Соотношение атропоизомеров – 1:1. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.):

Атропоизомер А: 1,58 с (3H, CH₃); 1,81 м (2H, β-H Pro); 2,37 с (3H, CH₃); 2,49 м (1H, γ-H Pro); 2,54 м (1H, γ-H Pro); 2,833 и 2,95 (AB часть ABX системы, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=12,4 Гц, J_{AX}=6,8 Гц, J_{BX}=6,4 Гц); 3,398 м (1H, α-H Pro); 3,462 м (1H, CH₂NHCH₂Ph); 3,526 и 3,811 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=13,2 Гц); 3,544 и 4,417 (AB, 2H, NCH₂Ph(Pro), J_{AB}=12,8 Гц); 4,128 м (X часть ABX системы, 1H, CHCH₂N); 4,162 м (2H, δ-H Pro); 6,61 м (2H, Ar); 6,97 м (4H, Ar); 7,07-7,88 м (8H, Ar); 8,04-8,17 м (3H, Ar).

Атропоизомер В: 2,11 с (3H, CH₃); 2,16 с (3H, CH₃); 2,51 м (2H, γ-H Pro); 2,69 м (2H, β-H Pro); 2,95 м (2H, CH₂NCH₂); 3,46 м (2H, NCH₂Ph); 3,48 м (1H, α-H Pro); 3,55 м (1H, δ-H Pro); 3,59 и 4,35 (AB, 2H, NCH₂Ph(Pro), J_{AB}=12 Гц); 3,72 м (1H, CHCH₂N); 4,162 м (1H, δ-H Pro); 5,96 с (1H, NH); 6,53-6,65 м (3H, Ar); 7,07-7,41 м (10H, Ar); 8,12-8,26 м (4H, Ar).

Комплекс 9. Выход 53% (0,059 г, 0,098 ммоль). Т.пл. 145-147°C. $[\alpha]_D^{25} = +2416,7^\circ$ (с=0,048; CHCl₃). Найдено, %: С 58,84; Н 5,21; N 8,48. C₃₂H₃₆N₄O₄Ni×0,4 CCl₄. Вычислено, %: С 58,88; Н 5,49; N 8,48. Энантиомерный избыток выделенной после разложения реакционной смеси аминокислоты (S)-β-N-этаноланоаланина составляет 17,86%. Соотношение атропоизомеров составляет 2:3. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.):

Атропоизомер А: 2,17 м (1H, β-H Pro); 2,23 с (3H, CH₃); 2,37 с (3H, CH₃); 2,43 м (1H, β-H Pro); 2,70 м (2H, γ-H Pro); 2,80 м (2H, NHCH₂CH₂OH); 3,435 и 4,435 м (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=14 Гц); 3,51 м (2H, NHCH₂CH₂OH); 3,58 м (2H, α-H Pro, CHNHCH₂); 3,72 м (1H, δ-H Pro); 4,11 м (1H, δ-H Pro); 6,65 м (2H, Ar); 6,67 м (1H, NH); 7,02 с (1H, OH); 7,13-7,38 м (8H, Ar); 8,14 м (2H, Ar).

Атропоизомер В: 2,20 м (1H, β-H Pro); 2,33 с (3H, CH₃); 2,39 с (3H, CH₃); 2,47м (1H, β-H Pro); 2,66 м (2H, γ-H Pro); 2,85 м (2H, NHCH₂CH₂OH); 3,46 и 4,335 м (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB} = 14 Гц); 3,54 м (2H, NHCH₂CH₂OH); 3,59 м (2H, α-H Pro, CHNHCH₂); 3,74 м (1H, δ-H Pro); 4,12 м (1H, δ-H Pro); 6,65 м (2H, Ar); 6,67 с (1H, NH); 7,02 с (1H, OH); 7,13-7,38 м (8H, Ar); 8,14 м (2H, Ar).

Комплекс 10. Выход 80% (0,084 г, 0,148 ммоль). Т.пл. 150-152°C. $[\alpha]_D^{25} = +2264,0^\circ$ (с=0,05; CHCl₃). Найдено, %: С 61,15; Н 5,29; N 6,81. C₃₁H₃₃N₃O₄Ni×0,3 CCl₄. Вычислено, %: С 61,17; Н 5,41; N 6,84. Энантиомерный избыток выделенной после разложения реакционной смеси аминокислоты (S)-О-метилсерина составляет 93,3%. Соотношение изомеров определили методом хирального ГЖХ анализа и составляет 96,65:3,35 (%). Соотношение атропоизомеров составляет 1:1. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.):

Атропоизомер А: 2,08 м (1H, γ-H Pro); 2,11 м (1H, β -H Pro); 2,15 с (3H, CH₃); 2,267 м (1H, (-H Pro); 2,34 с (3H, CH₃); 2,37м (1H, γ-H Pro); 3,38 м (2H, δ-H Pro); 3,395 и 4,28 м (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB} = 12 Гц); 3,43 м (1H, α-H Pro); 3,49 с (3H, OCH₃); 3,57 м (2H, CHCH₂O); 3,94 м (1H, CHCH₂O); 6,61 м (2H, Ar); 7,07 м (2H, Ar); 7,25 м (6H, Ar); 8,10 м (2H, Ar).

Атропоизомер В: 2,06 м (1H, (-H Pro); 2,12 м (1H, β -H Pro); 2,14 с (3H, CH₃); 2,25 м (1H, (-H Pro); 2,27 с (3H, CH₃); 2,34 м (1H, γ-H Pro); 3,38 м (2H, δ-H Pro); 3,335 и 4,40 м (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB} = 8 Гц); 3,45 м (1H, α-H Pro); 3,51 с (3H, OCH₃); 3,56 м (2H, CHCH₂O); 3,96 м (1H, CHCH₂O); 6,61 м (2H, Ar); 7,07 м (2H, Ar); 7,25 м (6H, Ar); 8,10 м (2H, Ar).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC A-356).

(S)-β-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α-ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ ՆՈՐ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԳԵՆՏԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԴԵՀԻԴՐՈԱԼԱՆԻՆԻ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Հ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈԼՉԱՆՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Ի. ՄԱԼԵԵՎ և Յու. Ն. ԲԵԼՈՎՈՆ

Մինթեզվել է նոր քիրալային ռեագենտ՝ (S)-2-N-(N'-բենզիլպրոլիլ)-2-ամինա-2',5'-դիմեթիլբենզոֆենոն (BPDMB) և նրա հիման վրա ստացված դեհիդրոալանինի քիրալային կոմպլեքս (Ni-BPDMB-Δ-Ala): BPDMB քիրալային ռեագենտի սինթեզի համար նախ տոզիլանտրանիլաթթուն կոնդենսվել է p-քսիլոլի հետ, իսկ այնուհետև առաջացած 2-ամինա-2',5'-դիմեթիլբենզոնը՝ N-բենզիլպրոլինի հետ: Առաջին հերթին սինթեզվել է Ni(II) իոնի հետ զլիցինի և BPDMB Շիֆի հիմքի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքսը, որը այնուհետև վեր է ածվել (R)-սերինի կոմպլեքսի պարաֆորմի հետ կոնդենսմամբ: Առաջացած Ni-BPDMB-(R)-Ser կոմպլեքսը միջանկյալ փուլում O-ացետիլացմամբ և առաջացած ացետիլսերինի կոմպլեքսի α, β -էլիմինացմամբ վեր է ածվել Ni-BPDMB-Δ-Ala կոմպլեքսի: Բոլոր սինթեզված կոմպլեքսները առաջանում են երկու ատրոպիզոմերների ձևով, որոնք անջատվել և հետազոտվել են ժամանակակից սպեկտրալ անալիզի մեթոդներով: Այնուհետև հետազոտվել է դեհիդրոալանինի կոմպլեքսի կրկնակի C=C կապին ամինների (բենզիլամին, իմիդազոլ և էթանոլամին) և մեթիլատ-իոնի ասիմետրիկ

միացման ռեակցիաները և ցույց է տրվել այդ կոմպլեքսների միջոցով (S)- β -տեղակալված α -ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի հնարավորությունը:

SYNTHESIS OF NEW CHIRAL REAGENT AND CHIRAL COMPLEX OF DEHYDROALANINE FOR THE ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (S)- β - SUBSTITUTED α -AMINO ACIDS

A. S. SAGHIYAN, A. A. HAMBARDZUMYAN, A. A. PETROSYAN,
A. V. GEOLCHANYAN, G. M. MKRTCHYAN, A. A. AVETISSYAN,
V. I. MALEEV and Yu. N. BELOKON'

A new method for the synthesis of the chiral reagent (S)-2-N-(N'-benzylprolyl)-2-amino-2',5'-dimethylbenzophenone (BPDMB) and a chiral Ni(II) complex of the Schiff's base with dehydroalanine on its basis has been elaborated. At the first stage from Ts-antranilic acid 2-amino-2',5'-dimethylbenzone was synthesized which condensation with benzylproline results in a chiral BPDMB reagent. Then a chiral complex of the Schiff's base of BPDMB and glycine with Ni(II) ion was synthesized. Its condensation with paraform in the basic medium results in a chiral complex of Ni-BPDMB-(R)-Ser, that through intermediate acetylating and deacetylating transforms into the chiral complex of the Schiff's base of BPDMB and dehydroalanine with Ni(II) ion.

All the complexes are formed as atropoisomers. These atropoisomers were isolated and subjected to spectral analysis. The synthesized complex of dehydroalanine was tested in nucleophilic addition reactions. The potential asymmetric synthesis of β -substituted α -amino acids of (S)-absolute configuration was shown in benzylamine, imidazol, ethanolamine and ion methylate addition reactions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Duthaler R.O. // Tetrahedron, 1994, v. 50, p. 1539.
- [2] Abellan T., Chinchilla R., Galindo N., Guillena G., Najera-Sansano J.M. // Eur. J. Org. Chem., 2000, p. 2689.
- [3] Myers, A.G., Gleason, J.L., Yoon, T.// J. Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, p. 8488.
- [4] Lambertine J.B., Coulier A.W., Talalay P. // Mol. Pharmacol., 1970, v. 6, p. 481.
- [5] Halldin C., Schoeps K., Stone-Elander S., Wiesel F. // Europ. J. of Nuclear Medicine, 1987, v. 13, p. 288.
- [6] Reinhold D.F., Sletzing M. // Pat. USA № 3344023; C.A. 1968, v.68, 96127 z.
- [7] William L.// Патент США, кл.260-501 °C 07 C101/04), № 379674, 1971.
- [8] Radahhisman A.N. // J. Biochem., 1970, p.117.
- [9] Davis L., Metzler D.E. // The Enzymes, ed. P.D. Boyer, New York, Acad. Press 3rd Ed., 1972, v.7, p.33.
- [10] Wulff G. and Bohnke H.// Angew.Chem. Int. Ed. Engl.,1986, v.25, p.90.
- [11] Белоконов Ю.Н., Джамгарян С.М., Сагиян А.С., Иванов А.С., Беликов В.М. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, №7, с.1617.
- [12] Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M. // Tetrahedron, 1988, v. 44, №17, p. 5507.
- [13] Belokon' Y.N.// Janssen Chimica Acta, 1992, v. 2, p.4.
- [14] Belokon' Yu.N., Chernoglazova N.I., Garbalinskaya N.S., Saporovskaya M.B., Kochetkov K.A., Vitt S.V., Belikov V.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans.I, 1988, p. 305.
- [15] Белоконов Ю.Н., Малеев В.И., Петросян А.А., Савельева Т.Ф., Иконников Н.С., Перегудов А.С., Хрусталева В.Н., Сагиян А.С. // Изв. РАН, сер. хим., 2002, №8, с.1464.

- [16] *Belokon' Y.N., Tararov, V.I., Maleev, V.I., Save'eva, T.F., Ryzhov M.G.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, v. 9, p.4249.
- [17] *Belokon' Yu. N., Bulychiev A.G., Vitt S.V., Struchkov Yu. T., Batsanov A.S., Timofeeva T.V., Tsyryapkin V.A., Ryzhov M.G., Lysova L.A., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p.4252.
- [18] *Сагиян А.С., Петросян А.А., Амбарцумян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н.* // *Хим. ж. Армении*, 2002, т. 55, №3, с. 150.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗОНОВ
НА ОСНОВЕ 5-АЦЕТИЛПИРИМИДИНОВ

А. Д. МКРТЧЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

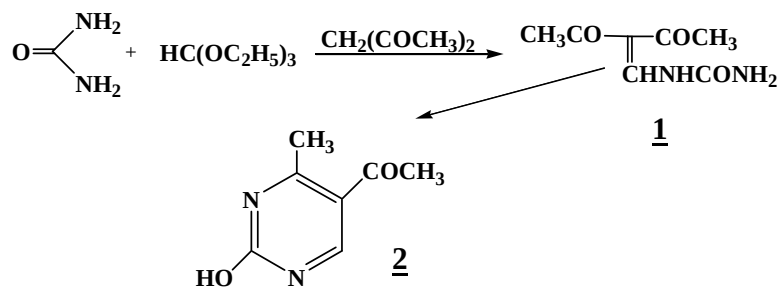
Поступило 14 X 2004

Взаимодействием мочевины и ортомуравьиного эфира с ацетилацетоном синтезирован уреидометиленацетилацетон, который кипячением в спиртовом растворе этилата натрия переведен в 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидин. Перегруппировкой 2-окси-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидина в водном растворе едкого кали синтезирован 5-ацетилацетон. Реакциями 2,4-дизамещенных-5-ацетилпиримидинов с некоторыми арил- и гетарилгидразинами, а также гидразидом изоникотиновой кислоты получены соответствующие гидразоны. В спектре ЯМР ^1H производного изоникотиновой кислоты, зарегистрированном в растворе CF_3COOD , отмечено исчезновение (в течение нескольких минут) сигналов протонов NH и одной из метильных групп, что, по-видимому, связано с интенсивно протекающим дейтерообменом протонов, в том числе и метильной группы, связанной с пиримидиновым ядром.

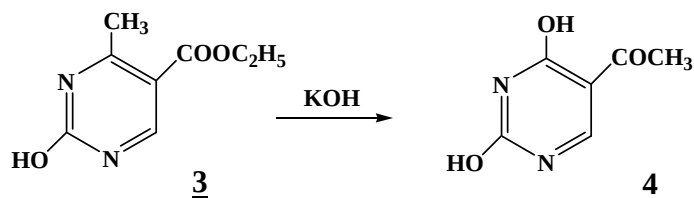
Библ. ссылок 5.

Известно, что некоторые арилгидразоны пиримидинового ряда обладают значительной антибактериальной и противогрибковой активностью [1, 2]. В ряду пиримидинилгидразонов найдены вещества, проявляющие гербицидную активность и фунгицидное действие, в частности, в подавлении роста *Botrytis cinerea* [3].

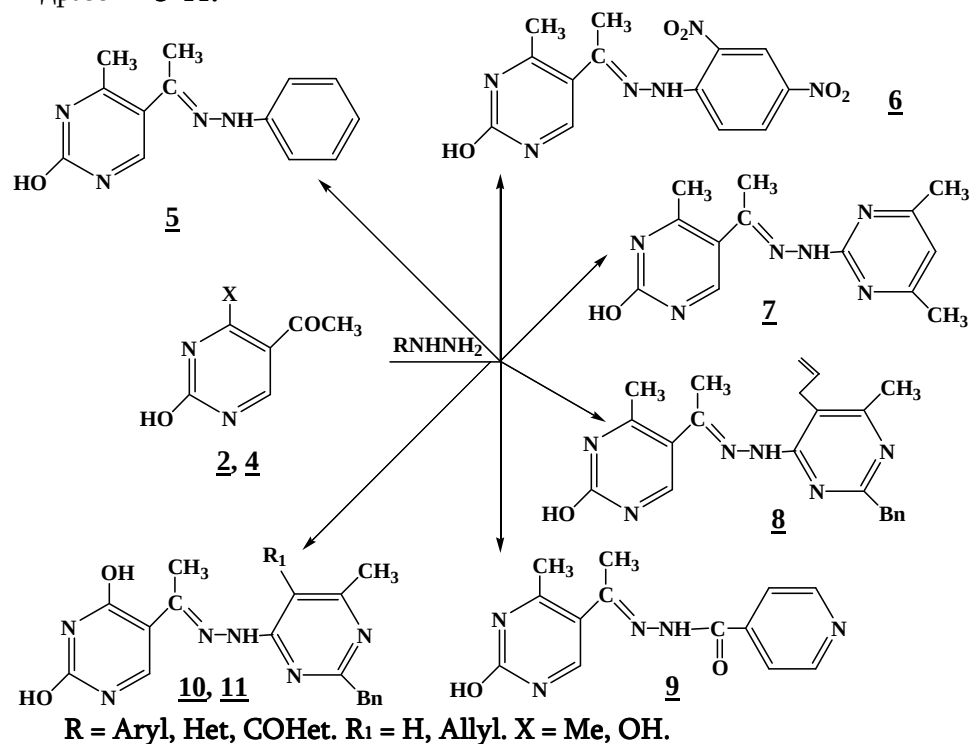
С целью изучения биологической активности в настоящей работе взаимодействием замещенных 5-ацетилпиримидинов с некоторыми арил- и гетарилгидразинами, а также гидразидом изоникотиновой кислоты синтезированы гидразоны, сочетающие в молекуле пиримидиновый и арилгидразоновый, в том числе и пиримидинилгидразоновый фрагменты. Взаимодействием мочевины и ортомуравьиного эфира с ацетилацетоном получен уреидометиленацетилацетон **1**, который кипячением в спиртовом растворе этилата натрия переведен в 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидин **2**.



Перегруппировкой 2-окси-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидина 3 в водном растворе едкого кали синтезирован 5-ацетилурацил 4.



Реакциями 5-ацетилпиримидинов 2 и 4 с некоторыми арил- и гетарил-гидразинами, а также гидразидом изоникотиновой кислоты синтезированы гидразоны 5-11.



Строение всех синтезированных соединений подтверждено спектрами ЯМР, а в некоторых случаях и масс-спектрометрически. В спектрах ЯМР¹H всех гидразонов присутствуют сигналы протонов обоих фрагментов исследуемых молекул. Так, в

спектре ЯМР¹H соединения **7** отмечены синглеты четырех метильных групп, два из которых, относящиеся к 4- и 6-метильным группам, обладают одинаковым химическим сдвигом и проявляются в области 2,55 м.д.. Сигналы пиримидиновых протонов, соответственно 5'-Н и 6-Н, относящиеся к различным пиримидиновым ядрам, проявляются в области 7,11 и 8,99 м.д.

Примечательно, что в спектрах ЯМР¹H пиримидинилгидразонов **8** и **11** сигнал метиленовой группы бензильного фрагмента проявляется в виде двух дублетов с КССВ 13,8 Гц, что, возможно, связано с заторможенностью вращения двух пиримидиновых фрагментов молекулы из-за дальнего взаимодействия аллильной группы с гидразоновым фрагментом. Необычно также то, что сигнал одной из метильных групп в спектре соединения **8** проявляется в виде дублета с КССВ 2,2 Гц.

В спектре ЯМР¹H производного динитрофенилгидразона (соединение **6**) наряду с сигналами протонов пиримидинового кольца 6-Н (8,45 м.д.) и метильной группы (2,43 м.д.) имеются сигналы протонов бензольного кольца, уширенные сигналы протонов NH- и OH-групп, а также проявляющийся в слабом поле (8,99 м.д.) сигнал протона, находящегося между двумя нитрогруппами бензольного кольца.

В спектре ЯМР¹H производного изоникотиновой кислоты (соединение **9**) отмечены пара дублетов четырех протонов пиридинового кольца (7,75 и 8,65 м.д., J = 6, 8 Гц), два сигнала протонов метильных групп (2,13 и 2,21 м.д.), а также сигналы пиримидинового протона 6-Н и двух NH-групп. Как следует из спектров ЯМР¹H и ЯМР¹³C, фрагмент урацила находится в амидной форме. Примечательно также, что при добавлении в ампулу ЯМР с веществом **9** небольшого количества CF₃COOD уже через 5 мин было отмечено исчезновение в спектре сигналов протонов NH и одной из метильных групп, что, как мы полагаем, связано с интенсивно протекающим дейтерообменом протонов, в том числе и метильной группы, связанной с пиримидиновым ядром. Дейтерообмен протонов метильной группы, связанной с пиримидиновым кольцом, отмечался и ранее [4].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были получены в Центре исследования строения молекул Национальной академии наук Армении (программа US CRDF RESC 17-5) на приборе "Varian Mercury 300" с резонансной частотой 300,077 МГц на ядре атома водорода и 75,46 МГц на ядре ¹³C. В качестве растворителя использовался DMSO-d₆. Температура образцов 303 К. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре "МК-1321" с прямым введением образца в ионный источник и при энергии ионизации 70 eV. Для хроматографии в тонком слое (с целью определения R_f) использовали пластинки "Silufol UV-254", проявляли парами йода и реактивом Эрлиха.

Уреидометиленацетилацетон 1. Смесь 30 г (0,5 моля) мочевины, 81,4 г (91 мл, 0,55 моля) ортомуравьиного эфира и 52,5 мл (51 г, 0,51 моля) ацетилацетона кипятят при перемешивании 8 ч. Охлаждают и отфильтровывают образовавшийся осадок, кристаллы промывают ацетоном и сушат. Получают 47,5 г (56%) уреидометиленацетилацетона **1**, т.пл. 201-203°C, R_f 0,67 (CCl₄-C₆H₆-CH₃COOH, 1:2:1).

Спектр ЯМР ^1H соединения **1** (δ , м. д.): 2,32 с (3H, CH_3), 2,38 с (3H, CH_3), 6,91-7,12 ш.с (1H, NH), 7,50-7,73 ш.с (1H, NH), 8,35 д (1H, CH), 11,31 д (1H, NH).

2-Окси-4-метил-5-ацетилпиримидин 2. К горячему раствору 42,5 г (0,25 моля) уреидометиленацетилацетона **1** в 350 мл абсолютного этилового спирта прикапывают раствор этилата натрия, приготовленный из 6,5 г натрия и 150 мл абс. спирта. Смесь кипятят 1 ч, удаляют растворитель, остаток растворяют в воде и подкисляют 20 мл уксусной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат. Получают 29,8 г (78%) 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидина **2**, желтые кристаллы, т.пл. 211-212°C, R_f 0,64 (этанол). Спектр ЯМР ^1H соединения **2** (δ , м. д.): 2,44 с (3H, 4- CH_3), 2,55 с (3H, CH_3CO), 5,20-5,50 с (1H, OH), 8,78 с (1H, 6-H). Найдено, %: C 55,00; H 5,03; N 18,23. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 55,26; H 5,30; N 18,41.

Перегруппировка 2-окси-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидина 3 в 5-ацетилурацил 4. К раствору 10 г (0,178 моля) едкого кали в 90 мл воды прибавляют 4,5 г (0,025 моля) 2-окси-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидина **3** [5] и кипятят 1 ч. Далее подкисляют 25 мл 32% соляной кислоты, раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют 20 мл воды. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и получают 1,9 г (49%) 5-ацетилурацила **4**, т.пл. 290-291°C, R_f 0,59 (ацетон-толуол, 3:1). Т.пл. 294-295°C [5]. Спектр ЯМР ^1H соединения **4** (δ , м. д.): 2,85 с (3H, CH_3), 8,03 с (1H, 6-H), 10,81-11,80 ш.с (2H, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 154 (85), 139 (100), 96 (18,6), 69 (31,4), 43 (29,50), 28 (40). Найдено, %: C 46,49; H 3,75; N 18,31. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 46,76; H 3,92; N 18,18.

Фенилгидразон 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидина 5. Смесь 0,54 г (5 ммоль) фенилгидразина и 0,76 г (5 ммоль) ацетилпиримидина **2** кипятят 10 ч в 20 мл абсолютного этанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом, ацетоном и сушат. Получают 0,88 г (74%) гидразона **5**, т.пл. 174-176°C, R_f 0,61 (CCl_4 -ацетон, 3 : 2). Спектр ЯМР ^1H соединения **5** (δ , м. д.): 2,43 с (3H, 4- CH_3), 2,58 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 7,85-7,97 м (5H, C_6H_5), 8,38 – 8,44 ш.с (1H, NH), 8,45 с (1H, 6-CH), 11,31-12,27 ш (1H, OH). Найдено, %: C 64,25; H 5,57; N 22,87. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 64,45; H 5,82; N 23,12.

2,4-Динитрофенилгидразон 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидина 6. Смесь 1,5 г (0,01 моля) 5-ацетилпиримидина **2**, 1,94 г (0,01 моля) 2,4-динитрофенилгидразина и 2-3 капель соляной кислоты кипятят 8 ч в 30 мл абс. этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом. Получают 2,65 г (81%) 2,4-динитрофенилгидразона 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидина **6**, т.пл. 192-193°C, R_f 0,66 (CCl_4 -ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H соединения **6** (δ , м. д., J , Гц): 2,43 с (3H, 4- CH_3), 2,53 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 7,92 д (1H, $J = 6,8$, 6¹-H), 8,34 д (1H, $J = 6,8$, 5¹-H), 8,45 ш.с (1H, NH), 8,99 с (1H, 6-CH), 11,11 с (1H, 3¹-H), 11,31-12,27 ш.с (1H, OH). Найдено, %: C 46,64; H 3,45; N 25,58. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_5$. Вычислено, %: C 46,99; H 3,64; N 25,29.

(4,6-Диметилпиримидинил-2)гидразон 2-гидрокси-4-метил-5-ацетилпиримидина 7. Смесь 1 г (7,2 ммоль) 2-гидразино-4-метил-5-ацетилпиримидина [3] и 40 мл этанола и 1 г (7,2 ммоль) 5-ацетилпиримидина **2** и 3-4 мл соляной кислоты кипятят 10-12 ч. По окончании охлаждения осадок не прореагирует —

ровавшего ацетилпиримидина от фильтровывают. После удаления яраство – рителя из спиртового раствора твердый остаток перекристаллизовывают из смеси бензол-ацетон (1:1). Получают 1,4 г (71%) гидразона **7**, белые кристаллы, т.пл. 226-228 °С, R_f 0,58 (CCl₄-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ¹Н соединения **7** (δ, м. д.): 2,46 с (3Н, 4-CH₃), 2,48 с (3Н, CH₃), 2,55 с (6Н, 4¹- и 6¹-CH₃), 7,11 с (1Н, 5¹-Н), 8,99 с (1Н, 6-Н). Найдено, %: С 57,61; Н 5,73; N 30,59. C₁₃H₁₆N₆O. Вычислено, %: С 57,34; Н 5,92; N 30,86.

(2-Бензил-4-метил-5-аллилпиримидинил-6)гидразон 2-окси-4-метил-5-ацетилпиримидина 8. В 20 мл абсолютного этанола кипятят 15 ч раствор 1,52 г (0,01 моля) 5-ацетилпиримидина **2** и 2,55 г (0,01 моля) 2-бензил-4-метил-5-аллил-6-гидразинопиримидина [3]. По окончании охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают их спиртом, ацетоном и сушат. Получают 2,49 г (64%) соединения **8**, т.пл. 243-245 °С, R_f 0,7 (этанол). Спектр ЯМР ¹Н соединения **8** (δ, м. д., J, Гц): 2,07 д (3Н, J = 2,2, CH₃), 2,19 с (3Н, CH₃), 2,37 с (3Н, CH₃), 3,55-3,70 м (2Н, CH₂-CH=CH₂), 3,97 и 4,01 д (2Н, J=13,8, CH₂), 4,90-4,97 м (2Н, =CH₂), 5,81 ш (1Н, NH), 5,89 м (1Н, CH=), 6,18 с (1Н, 6-Н), 7,13-7,33 м (5Н, C₆H₅), 9,23 ш (1Н, NH). Найдено, %: С 68,31; Н 6,53; N 21,47. C₂₂H₂₄N₆O. Вычислено, %: С 68,02; Н 6,23; N 21,63.

(4-Гидразидопиридил)гидразон 2-гидрокси-4-метил-5-ацетилпиримидина 9. Смесь 1,52 г (0,01 моля) 5-ацетилпиримидина **2**, 1,37 г (0,01 моля) гидразида пиридил-4-карбоновой кислоты и 25 мл этилового спирта при нагревании добавляют 3-4 капли 32% HCl и нагревают 2 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают эфиром, ацетоном и сушат. Получают 2,1 г (77%) гидразона **9**, т.пл. 270-271 °С, R_f 0,62 (этанол). Спектр ЯМР ¹Н соединения **9** (δ, м. д., J, Гц): 2,12 с (3Н, 4-CH₃), 2,21 с (3Н, CH₃-C=N), 6,01 м (1Н, 6-Н), 6,58 ш (1Н, NH), 7,75 д (2Н, J=6,8, 2¹-Н и 6¹-Н), 8,65 д (2Н, J=6,8, 3¹-Н и 5¹-Н), 9,48 ш (1Н, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 271 (11,4), 270 (7,7), 257 (6), 256 (39,3), 230 (11,6), 228 (31), 227 (7,5), 151 (69,4), 138 (8), 137 (100), 122 (10,4), 106 (56,7), 96 (42), 94 (15), 79 (10), 78 (45), 60 (17). Найдено, %: С 57,31; Н 4,50; N 26,07. C₁₃H₁₃N₅O₂. Вычислено, %: С 57,56; Н 4,83; N 25,82.

(2-Бензил-4-метилпиримидинил-6)гидразон 2,4-диокси-5-ацетилпиримидина 10. Смесь 1,54 г (0,01 моля) 5-ацетилаурацила **4**, 2,15 г (0,01 моля) 2-бензил-4-метил-6-гидразинопиримидина [3] в 20 мл (0,35 моля) абс. Этанол кипятят 12 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают спиртом, ацетоном и сушат. Получают 2,5 г (71%) гидразона **10**, т.пл. 228-230 °С, R_f 0,43 (CCl₄-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ¹Н соединения **10** (δ, м. д., J, Гц): 2,18 с (3Н, CH₃CN), 2,31 с (3Н, 4-CH₃), 3,95 с (2Н, CH₂), 6,80 с (1Н, 5-Н), 7,13-7,30 м (5Н, C₆H₅), 7,48 д (1Н, J= 6,0, 6-Н), 9,93 ш (1Н, 4-ОН), 11,04 ш. д. (1Н, J=6,0, 1-NH), 11,10 ш (1Н, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 350 (6,3), 335 (6,6), 334 (23), 333 (100), 332 (63,6), 306 (6), 292 (6,7), 291 (8), 182 (22), 171 (17), 117 (8,9), 116 (8,9), 91 (39,8). Найдено, %: С 61,43; Н 4,85; N 24,27. C₁₈H₁₈N₆O₂. Вычислено, %: С 61,70; Н 5,18; N 23,99.

(2-Бензил-4-метил-5-аллилпиримидинил-6)гидразон 2,4-диокси-5-ацетилпиримидина 11. К раствору 0,25 г (0,9 ммоль) 2-бензил-4-метил-5-аллил-6-гидразинопиримидина в 20 мл этанола добавляют 0,14 г (0,9 ммоль) 5-

ацетилюрацила **4**, 2-3 капли соляной кислоты и кипятят 5 ч. Желтые кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном и эфиром. Перекристаллизовывают из спирта. Получают 0,19 г (54 %) соединения **11**, т. пл. 267-270°C, R_f 0,61 (этанол). Спектр ЯМР ^1H соединения **11** ((, м. д. J , Гц): 2,3 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2,45 с (3H, 4- CH_3), 3,43 д (2H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 3,95 д (2H, $J = 13,8$, CH_2), 4,98 д (1H, $J = 10,0$, CH=CH_2), 5,08 д (1H, $J = 16,8$, CH=CH_2), 5,81 д.д.м (1H, $J = 5,5$, $J = 10,0$, $J = 16,8$), 7,15-7,25 м (5H, C_6H_5), 7,57 д (1H, $J = 5,8$, 6-H), 8,45 с (1H, 2-OH), 11,04-11,1 ш (1H, NH). Найдено, %: C 64,34; H 5,35; N 21,31. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 64,60; H 5,68; N 21,52.

Работа выполнена в рамках научной темы 0471 Министерства науки и образования Республики Армения. Автор благодарит руководителя темы Г. Г. Данагуляна за помощь и создание необходимых условий для осуществления работы.

5-ԱՑԵՏԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՀԻՄՆՎԱԾ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՀԻԴՐԱԶՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Դ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Միզանյութի, օրթումրջնաթթվի տրիէթիլ էթերի և ացետիլացետոնի փոխազդեցությունից սինթեզվել է ուրեիդոմեթիլենացետիլացետոն, որը նատրիումի էթիլատի սպիրտային լուծույթում եռացնելիս փոխակերպվում է 2-օքսի-4-մեթիլ-5-ացետիլպիրիմիդինի: Կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում 2-օքսի-4-մեթիլ-5-էթօքսիկարբոնիլպիրիմիդինի վերախմբավորումից սինթեզվել է 5-ացետիլուրացիլ: 2,4-Դիտեղակալված-5-ացետիլպիրիմիդինների և որոշ արիլ (հետերոարիլ)հիդրազինների, ինչպես նաև իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդի հետ փոխազդեցության արդյունքում սինթեզվել են համապատասխան հիդրազոնները: Իզոնիկոտինաթթվի ածանցյալի ՄՄՌ ^1H սպեկտրում, որը գրանցվել է CF_3COOD -ում, մի քանի ընթացքում նկատվում է NH- և մեթիլ խմբերից մեկի (պիրիմիդինային միջուկին կապված) պրոտոնների անհայտացում, որն ըստ էրևույթին, պայմանավորված է պրոտոնների արագ ընթացող դեյտերոփոխանակմամբ: Բոլոր սինթեզված նյութերի կառուցվածքները հաստատվել են ՄՄՌ սպեկտրների, որոշ դեպքերում նաև մասս-սպեկտրների օգնությամբ:

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED HYDRAZONES BASED ON 5-ACETILPYRIMIDINES

A. D. MKRTCHYAN

By the action of urea and orthoformate with acetylacetone was synthesized ureidomethyleneacetylacetone, which was transformed into 2-hydroxy-4-methyl-5-acetylpyrimidine by boiling in alcoholic sodium ethylate. By rearrangement of 2-hydroxy-4-methyl-5-ethoxycarbonylpyrimidine in water solution of potassium hydroxide 5-acetyluracile was synthesized. By the reactions of 2,4-disubstituted 5-acetylpyrimidines with some aryl- and hetarylhydrazines, as well as with isonicotinic acid hydrazide the corresponding hydrazones were synthesized. In NMR ^1H spectrum of isonicotinic acid derivative registered in solution of CF_3COOD disappearance (within several minutes) of signals of NH protons and of one of methyl groups has been observed that is, evidently, connected with vigorously proceeding deuterium exchange of protons including also a methyl group connected with a pyrimidine nucleus.

The structures of all synthesized compounds have been confirmed by NMR spectra and in some cases also mass-spectrometrically.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 561091 (1957) Бельгия // С. А. 1960, v. 54, 2376 i.
- [2] *Van Dijsck P.J., Claesen M., Vanderhaeghe H., Somer P.* // Antibiotics and Chemotherapy, 1959, v. 9, p. 523 // С. А. 1960, v. 54, 90869.
- [3] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Терентьев П.Б., Залинян М.Г.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №7-8, с. 448.
- [4] *Залинян М.Г., Данагулян Г.Г., Баласанян Н.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №10, с. 660.
- [5] *Bergmann W., Johnson T.B.* // Ber., 1933, Bd.66, 1492.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ N-
ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(2-ГИДРОКСИ-3,4-ДИМЕТИЛ) ФЕНИЛ-3-
ФЕНИЛПРОПИЛАМИНОВ

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

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

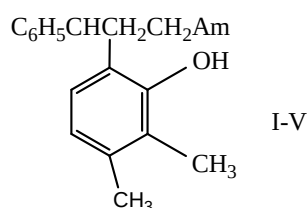
Поступило 15 XII 2003

Конденсацией метилового эфира коричной кислоты с 2,3-диметилфенолом в ПФК синтезирован 7,8-диметил-4-енил-3,4-дигидрокумарин, взаимодействием которого с некоторыми аминами получены амиды, восстановленные до вторичных аминов. Изучена их антиаритмическая активность.

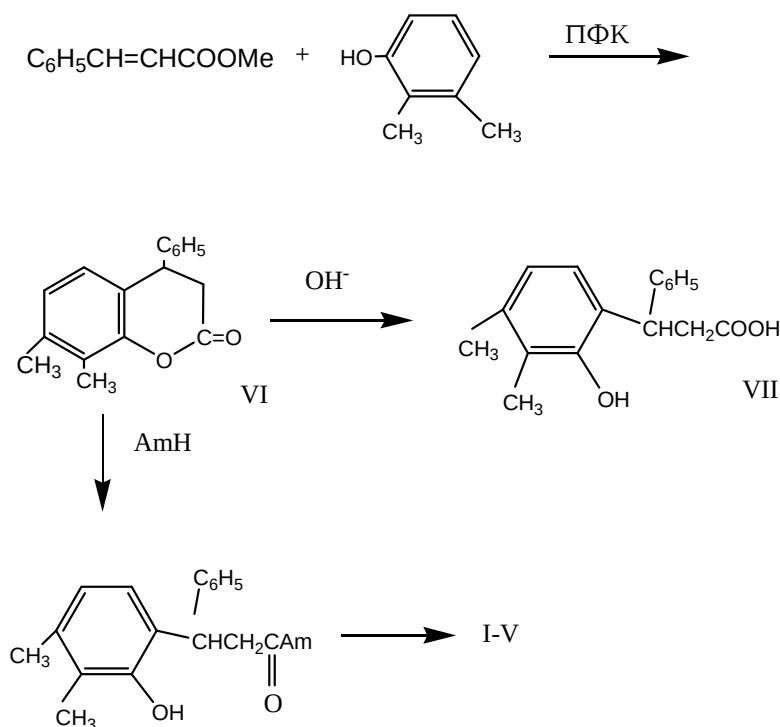
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами сообщалось о биологической активности замещенных диарилпропиламинов, содержащих в одном из бензольных колец метильную и (или) гидроксильную группы [1-3,7].

С целью дальнейшего изучения связи между строением и фармакологическим действием, а также реакции арилирования $C = C$ связи 2,3-диметилфенолом нами получены амины I-V, содержащие в одном из бензольных колец две метильные и гидроксильную группы.



Синтез осуществлен по схеме:

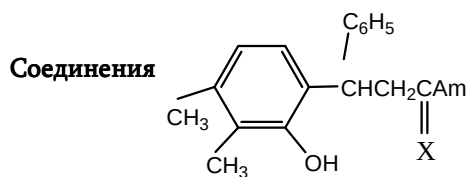


где Am = I. $\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 II. $\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
 III. $\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 IV. $\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 V. $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

Взаимодействием эфира коричной кислоты с 2,3-диметилфенолом получен 7,8-диметил-4-фенил-3,4-дигидрокумарин VI. В качестве катализатора использованы треххлористый алюминий и ПФК, но, как было показано и ранее [2], в случае с треххлористым алюминием образуется смесь кумарина VI и эфира VII, а в среде ПФК – исключительно кумарин VI, получение которого подтверждает орто-ориентацию при арилировании диметилфенолом. Строение кумарина VI подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и масс-спектров.

Омылением кумарина VI выделена 3-(2-гидрокси-3,4-диметил)фенил-3-фенилпропионовая кислота VII, в ИК спектре которой присутствует широкое поглощение при $2500\text{--}2750\text{ см}^{-1}$, характерное для внутримолекулярной водородной связи [4].

Таблица

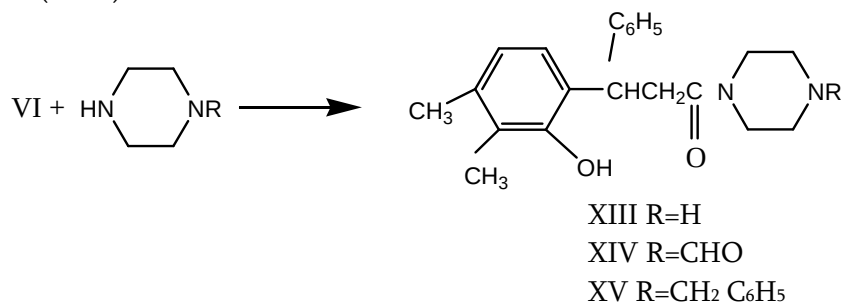


Соединение	Am	X	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		Rf
					Cl	N	Cl	N	
VIII	NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	0	67,0	133-5		4,10		4,30	0,7
IX	NHCH(CH ₃)C ₆ H ₅	0	87,0	135-7		3,83		3,77	0,7
X	NHCH(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	0	87,2	146-7		3,80		3,61	0,55
XI	NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	0	92,0	140-2		3,39		3,40	0,6
XII	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	0	90,0	170-2		3,84		4,12	0,7
XIII	N(CH ₂ CH ₂) ₂ NH	0	92,0	183-5		8,20		8,28	0,6
XIV	N(CH ₂ CH ₂) ₂ NCHO	0	71,0	129-130		7,80		7,62	0,55
XV	N(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	0	75,5	148-150		6,40		6,54	0,7
I	NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H ₂	53,4	135-7*	9,90	3,81	10,20	4,02	0,6
II	NHCH(CH ₃)C ₆ H ₅	H ₂	63,0	208-210	8,6	3,3	8,24	3,43	0,6
III	NHCH(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	H ₂	53,0	218-220	8,81	3,75	8,65	3,41	0,65
IV	NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H ₂	55,2	78-80	8,60	3,53	8,34	3,30	0,65
V	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	H ₂	60,0	195-7	10,0	4,00	9,80	3,86	0,6

* Приведены т. пл. и анализы ГХ.

Конденсацией кумарина VI с втор. бутил-, фенилизобутил-, фе-нилизопропил-, α-метил-α-фенилэтиламинами, а также морфолином получены амиды VIII-XII. Последние восстановлены алюмогидридом лития во вторичные амины I-V, охарактеризованные в виде гидрохлоридов (табл.).

Конденсацией кумарина VI с пиперазином и замещенными пиперазинами получены соединения XIII-XV, причем в первом случае получен монозамещенный продукт XIII (табл.).



Строение амидов VIII-XV и аминов I-V подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H спектров, а чистота проверена с помощью ТСХ.

Изучено действие соединений I-V и VIII-XV на хлоридкальциевой и адреналиновой моделях аритмии у самцов белых крыс весом 180-200 г [5,6]. Показано, что на модели хлоридкальциевой аритмии незначительную активность проявляют амины I-V. Не предупреждая возникновения аритмии при введении аритмогена, они несколько повышают выживаемость животных – до 25-34 % (10% в контр. опытах). Кроме того, в экспериментах с летальным исходом на фоне действия указанных веществ увеличивается продолжительность жизни подопытных крыс до 120-130 с (29,7 с в контроле). Все испытываемые соединения не оказывают действия на течение и исход адреналиновой аритмии.

Таким образом, как отмечалось ранее [7], соединения с амидной группировкой менее активны, чем их восстановленные аналоги.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на “Varian Mercury-300” в DMSO-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе растворителей: А(бензол–ацетон, 3:1), Б(бензол–ацетон, 3:1, пары NH₃).

7,8-Диметил-4-фенил-3,4-дигидрокумарин VI. К 20 мл о-фосфорной кислоты присыпают 30 г фосфорного ангидрида, нагревают 1 ч при 100-105°, затем при 70° прибавляют 10 г (0,06 моля) метилового эфира коричной кислоты и 7 г (0,06 моля) 2,3-диметилфенола и нагревают смесь 1,5-2 ч при 100°С, после чего выливают на 200

мл воды, экстрагируют 100 мл эфира, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. кумарина VI 200-210°/5мм, т. пл. 122-124° (из спирта), выход 9 г (60%). Rf 0,8 (система А). Найдено, %: С 80,70; Н 6,10. C₁₇H₁₆O₂. Вычислено, %: С 80,95; Н 6,34. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 2,3с(6Н, 2СН₃, аром.), 3,0д(2Н, СН₂), 4,5т(1Н, СН), 6,6–6,8д(2Н, аром.), 7-7,5 м(5Н, аром.).

3-(2-Гидрокси-3,4-диметил)фенил-3-фенилпропионовая кислота VII получена омылением кумарина VI 10% раствором гидроксида натрия. Выход 80%, т. пл. 115-117° (спирт-вода. 1:1). Rf 0,5(система А). Найдено, %: С 75,25; Н 6,50. C₁₇H₁₈O₃. Вычислено, %: С 75,50; Н 6,30. ИКС, ν, см⁻¹: 1600(С=С аром.); 1700(С=О карб.); 3000-3500(ОН ассоц.).

Амиды 3-(2-гидрокси-3,4-диметил)фенил-3-фенилпропионовой кислоты VIII-XII. Смесь 0,01 моля кумарина VI и 0,01 моля соответствующего амина в 50 мл бензола (или толуола) кипятят 5-6 ч, после чего промывают раствор 5% соляной кислотой до кислой реакции, далее водой, фильтруют выпавшие кристаллы и промывают на фильтре гексаном (табл.). ТСХ (система А). XII, Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 2,1с(6Н, 2СН₃), 3,2-3,5μм (10Н, 5СН₂), 4,8т(1Н, СН), 6,4-7,4μм (7Н, аром.), 8,2с(1Н, ОН),

Амидоамины XIII-XV получены нагреванием эквимольных количеств кумарина VI и пиперазина, а также формил- или бензилпиперазина в 50 мл бензола (или толуола). Их промывают на фильтре большим количеством воды (табл.). ТСХ (система А). XIII, спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 2,2с(6Н, 2СН₃), 2,6т[4Н, N(СН₂)₂], 3,0д(2Н, СН₂), 3,4т[4Н, N(СН₂)₂], 4,8т(1Н, СН), 6,6-6,8д(2Н, аром.), 7-7,4м(5Н, аром.), 8,5с(1Н, ОН). XV, Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 2,2с(6Н, 2СН₃), 2,6д[4Н, N(СН₂)₂], 3,0д(4Н, 2СН₂), 3,4с[4Н, N(СН₂)₂], 4,8т(1Н, СН), 6,8-7,2м(12Н, аром.), 8,4с(1Н, ОН).

Гидрохлориды N-замещенных-3-(2-гидрокси-3,4-диметил)фенил-3-фенилпропиламинов I-V. К раствору 0,02 моля алюмогидрида лития (АГЛ) в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 0,01 моля амида VIII-XII в смеси абс. эфир-бензол. Смесь нагревают 10-12 ч, а затем при охлаждении разлагают 10-15 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, отгоняют растворитель, а остаток переводят в гидрохлорид (табл.). ТСХ (система Б). В ИК спектрах I-V имеется поглощение в области 3200-3500 см⁻¹(NH-ОН ассоц.). II, спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1,4д(3Н, СН₃), 2,4с(6Н, 2СН₃), 2-2,5т(4Н, 2СН₂), 3,8т(1Н, СН), 4,5т(1Н, СН), 6,8т(1Н, NH), 7-7,4м(12Н, аром.), 9,2с(1Н, Н⁺), 9,5с(1Н, ОН).

**ՄԻ ՔԱՆԻ 3-(2-ՕՔՍԻ-3,4-ԴԻՄԵԹԻԼ)ՖԵՆԻԼ-3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱԱՐԻԹՄԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Տ. Հ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Կ. Ժ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Պոլիֆոսֆորական թթվի առկայությամբ ուսումնասիրվել է դարչնաթթվի մեթիլ էսթերի կոնդենսացիան 3,4-դիմեթիլֆենոլի հետ: Անջատված 7,8-դիմեթիլ-4-ֆենիլ-3,4-դիհիդրոկումարինը փոխարկվել է ամիդների, ամինաամիդների և ամինների: Ուսումնասիրվել են վերջինների հալաարիթմիկ հատկությունները:

SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIARRHYTHMIC PROPERTIES OF SOME N-SUBSTITUTED 3-(2-HYDROXY-3,4-DIMETHYL)-PHENYL-3-PHENYLPROPYLAMINES

R. S. BALAYAN, T. O. ASATRYAN, K. J. MARKARYAN and E. A. MARKARYAN

The condensation of methyl esters of cinnamic acid and 2,3-dimethylphenol was studied in presence of polyphosphoric acid. Separated 7,8-dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydrocoumarine was transferred into amides, aminoamides. These amides were then reduced to the corresponding secondary amines. Antiarrhythmic properties of amides, aminoamides and amine hydrochlorides were studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маркарян Э.А., Балаян Р.С.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №8, с. 673.
- [2] *Балаян Р.С., Акопян М.Г., Калтрикян А.А., Авакян О.М., Маркарян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №7, с. 451.
- [3] *Маркарян Э.А., Балаян Р.С.* // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, №8, с. 704.
- [4] *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул, М., ИЛ, 1957.
- [5] *Пароникян Е.Г., Сиракян С.Н., Норавян А.С., Асатрян Т.О., Маркарян К.Ж., Алексанян Р.А.* // Хим.-фарм. ж., 1996, т. 30, №6, с. 13.
- [6] *Савина М.Д.* // Фармакология и токсикология, 1986, т. 49, №3, с. 47.
- [7] *Балаян Р.С., Маркарян К.Ж., Асатрян Т.О., Маркарян Э.А.* // Хим. ж. Армении, 1995, т. 48, №1-3, с. 82.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ НИТРИЛОВ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ**

Н. В. ТОВМАСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 X 2004

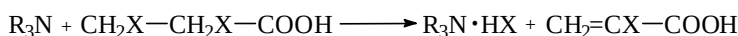
Установлено, что алифатические амины образуют с дигалогенпропионовыми кислотами и их нитрилами продукты дегидрогалоидирования. При переходе к пиридину картина меняется в случае кислот, образующих с количественными выходами соли винилпиридиния.

Библ. ссылок 2.

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению взаимодействия галогенакриловых и дигалогенпропионовых кислот с нуклеофилами в литературе почти полностью отсутствуют данные об участии в этих реакциях третичных аминов.

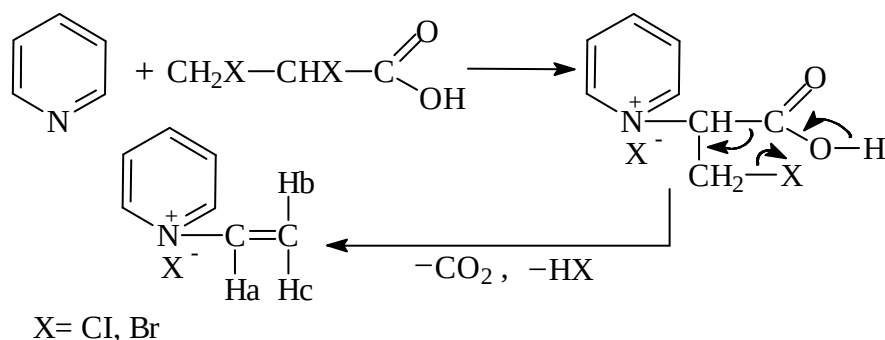
Недавно было установлено, что пиридин реагирует с β -хлор- и β -бром-метакриловыми кислотами с образованием 3-пиридинийгалогенометакриловых кислот. Реакция протекает стереоспецифично – из Z-галогенида образуется Z-, а из E – E-изомер. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по тетраэдрическому механизму [1].

Нами найдено, что 2,3-дихлорпропионовая кислота при кипячении в ацетонитриле гладко реагирует с триметил-, триэтил-, диметилаллил- и диэтил- γ , γ -диметилаллиламины с образованием продуктов дегидрохлорирования – α -хлоракриловой кислоты и гидрохлоридов аминов с почти количественными выходами. Аналогично ведет себя 2,3-дибромпропионовая кислота.



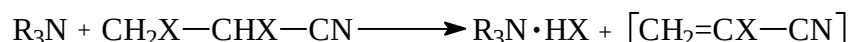
- | | |
|--|--------------------------------------|
| I $R_3N=(CH_3)_3N$, | V $R_3N=(C_2H_5)_3N$, |
| II $R_3N=(C_2H_5)_3N$, | VI $R_3N=(CH_3)_2N-CH_2CH=C(CH_3)_2$ |
| III $R_3N=(CH_3)_2N-CH_2CH=CH_2$, | |
| IV $R_3N=(CH_3)_2N-CH_2CH=C(CH_3)_2$, | I-IV, X=Cl; V,VI, X=Br. |

Неожиданным образом картина полностью меняется при переходе к пиридину. Его взаимодействие с дигалогенпропионовыми кислотами привело к исключительному образованию винилпиридиниевых солей с высокими выходами. Реакции протекают, по всей вероятности, по схеме нуклеофильного замещения – декарбоксилирования и минерализации хлора.



Взаимодействие дигалогенпропионовых кислот с пиридином может быть представлено в качестве удачной альтернативы существующим способам получения солей винилпиридиния.

Интересно отметить, что, как показали наши исследования, нитрилы вышеуказанных дигалогенпропионовых кислот образуют с третичными аминами, в том числе с пиридином, исключительно продукты дегидрохлорирования. Выходы галогенгидратов аминов почти количественные. α -Галонитрилы же нам не удалось выделить из-за их осмоляемости в условиях реакции. Их образование было зафиксировано на основании данных ИК спектров.



В ходе проведенных исследований нами разработан эффективный способ синтеза α -хлоракриловой кислоты взаимодействием 2,3-дихлорпропионовой кислоты с триэтиламино.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H синтезированных соединений сняты на приборе "Mercury-300 Varian". В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord UR-75".

Взаимодействие 2,3-дигалогенпропионовых кислот и их нитрилов с алифатическими третичными аминами. Смесь 0,007 моля 2,3-дигалопропионовой кислоты или 2,3-дигалогеннитрила, 0,007 моля третичного амина, 8-10 мл ацетонитрила кипятили 2-3 ч. Реакционную смесь вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы галогенгидратов третичных аминов отфильтровали, промыли эфиром. Выходы почти количественные (93-99%), т.пл. I – 271, II – 251, III – 117, IV – 163, V – 243, VI – 138°C.

N-Винилпиридинийгалогениды. Смесь 1 г (0,007 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты и 0,55 г (0,007 моля) пиридина в ацетонитриле кипятили 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,94 г (95%) **N-винилпиридиний хлорида** с т.пл. 175°C. Найдено, %: C 59,50; H 5,77; Cl 25,51; N 9,91. C_7H_8ClN . Вычислено, %: C 59,36; H 5,65; Cl 25,09; N 9,89. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д., $J/Гц$): 5,14 д.д. (1H, H(a), =CH, J = 13,1, 9,0); 5,22 д.д. (1H, H(b), =CH $_2$, J = 9,0, 4,6); 5,50 д.д. (1H, H(c), =CH $_2$, J = 13,1, 4,6); 8,24 д.д. (2H, H(2), J = 7,8, 6,4), 8,74 т.т. (1H, H(3), J = 7,8, 1,2), 9,38 д.д. (2H, H(1), J = 6,4, 1,1).

Аналогично из 1,16 г (0,005 моля) 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,4 г (0,005 моля) пиридина получили 0,92 г (98,5%) **N-винилпиридиний бромида** с т.пл. 145°C. Найдено, %: C 45,34; H 4,47; Br 43,35; N 7,67. C_7H_8BrN . Вычислено, %: C 45,16; H 4,30; Br 43,01; N 7,53. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6 + CCl_4) 1:3, δ , м.д., $J/Гц$): 5,14 д.д. (1H, H(a), =CH, J = 13,1, 9,0); 5,22 д.д. (1H, H(b), =CH $_2$, J = 9,0, 4,6); 5,50 д.д. (1H, H(c), =CH $_2$, J = 13,1, 4,6); 8,24 д.д. (2H, H(2), J = 7,8, 6,4), 8,74 т.т. (1H, H(3), J = 7,8, 1,2), 9,38 д.д. (2H, H(1), J = 6,4, 1,1).

Взаимодействие 2,3-дигалогеннитрилов с пиридином. Смесь 0,005 моля дигалогеннитрила и 0,005 моля пиридина кипятили 8 ч в ацетонитриле. Выходы галогенгидратов X=Cl – 85%; X=Br – 81%, т. пл. 82 и 200°C, соответственно.

Получение (-хлорпропионовой кислоты. Смесь 1,43 г (0,001 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты с небольшим избытком $(C_2H_5)_3N$ кипятили 1 ч в ацетонитриле, затем оставили при комнатной температуре на 3-4 дня. Реакционную смесь вылили в эфир, осадок отфильтровали, промыли эфиром. После удаления растворителя получили 1 г (94%) α -хлоракриловой кислоты с т.пл. 62-63°C (лит.: т.пл. 62-63°C [2]).

ԴԻԶԱԼՈԳԵՆՊՐՈՊԻՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆԴԱՆՅ ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐՐՈՂԱՅԻՆ ԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Վ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

Հաստատված է, որ ալիֆատիկ երրորդային ամինները դիհալոգենպրոպիոնաթթուների և նրանց նիտրիլների հետ առաջացնում են դեհիդրոհալոգենացման արգասիքներ: Պատկերը լիովին փոխվում է պիրիդինի դեպքում, որը թթուների հետ փոխազդելիս առաջացնում է վինիլպիրիդինային աղեր քանակական ելքերով:

REACTION OF DIHALOGENPROPIONIC ACIDS AND THEIR NITRILES WITH TERTIARY AMINS

N. V. TOVMASYAN

It is established that the aliphatic amines form with dihalogenpropionic acids and their nitriles the dehydrohalogenation products. With the same acids pyridine reacts in the formation of vinylpyridinium salts in quantitative yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Р.А., Котикян С.Ю., Хачикян Р.Дж., Паносян Г.А., Мирзаханян Р.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2003, т.73, вып.10, с.1594.
- [2] *Wen N.O.* // J.Chem.Soc., 1947, p. 1030.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.745.235

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
 $\Delta^{\beta,\gamma}$ - БУТЕНОЛИДОВ С АМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ

Л. Х. ГАЛСТЯН, К. С. АВЕТИСЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 2004

Взаимодействием функционально замещенных $\Delta^{\beta,\gamma}$ -бутенолидов с аминосоединениями под действием 2,4-динитрофенилгидразина при комнатной температуре получены соответствующие динитрофенилгидразоны, а первичных ароматических аминов при кипячении в ДМФА – 1,4-диарил-3-(1'-арилимино)этил-5-гидрокси-5-(1'-ариламинокарбонил-2'-арилимино) пропилпиррол-2-оны.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Известно, что производные $\Delta^{\beta,\gamma}$ -бутенолидов обладают широким спектром биологической активности и нашли большое применение как противовоспалительные, противоопухолевые, кардиотонические и др. средства (1,2). Они также входят в состав природного соединения BE-23372 М-ингибитора протеин тирозин киназы (3).

С целью получения новых производных $\Delta^{\beta,\gamma}$ -бутенолидов изучена реакция ранее синтезированных нами 2,5-диацетил-3-арил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олидов (4) с аминосоединениями. Установлено, что при их взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином при комнатной температуре при соотношении реагентов 1:2 в среде этанола образуются соответствующие динитрофенилгидразоны. Па-г, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

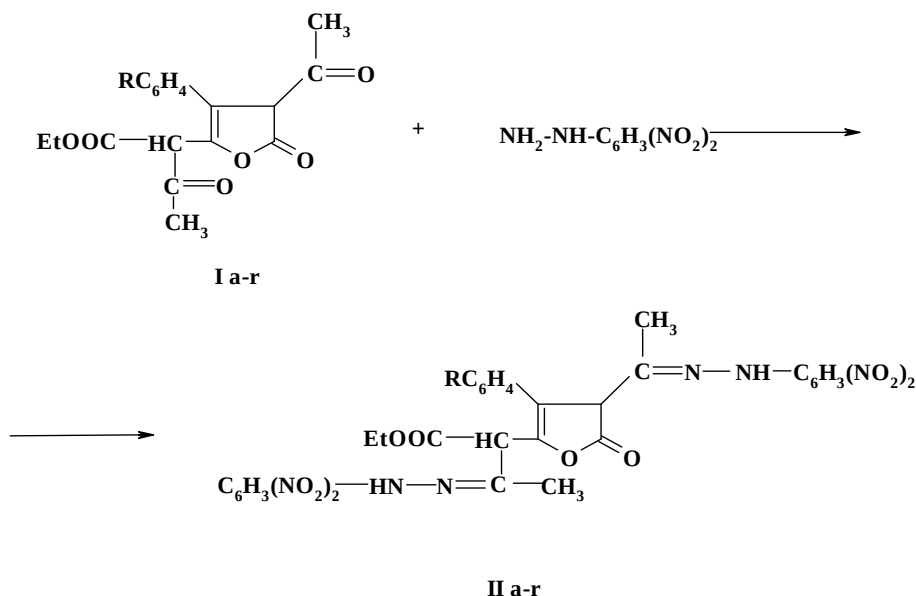
Динитрофенилгидразоны 2,5-диацетил-3-арил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олидов II а-г

Соединение	R	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
II а	H	87	83-84	0,69	C ₃₀ H ₂₆ N ₈ O ₁₂	52,01	3,44	16,01	52,17	3,79	16,22
II б	<i>n</i> -Cl	89	88-89	0,67	C ₃₀ H ₂₅ N ₈ O ₁₂ Cl	49,44	3,21	14,17	49,67	3,47	14,45
II в	<i>n</i> -Br	92	104-106	0,65	C ₃₀ H ₂₅ N ₈ O ₁₂ Br	46,57	3,35	14,28	46,82	3,27	14,56
II г	<i>n</i> -CH ₃	84	94-96	0,70	C ₃₁ H ₂₈ N ₈ O ₁₂	52,53	4,11	15,79	52,84	4,00	15,9

Таблица 2

1,4-Диарил-3-(1'-арилимино)этил-5-гидрокси-5-(1'-ариламинокарбонил-2(-арилимино)пропилпиррол-2-оны IVа-ж

Соединение	R	R'	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
							C	H	N	C	H	N
IV а	H	H	82,7	145-147	0,72	C ₄₀ H ₃₆ N ₄ O ₃	77,1	5,38	8,97	77,4	5,84	9,02
IV б	H	<i>p</i> -CH ₃	83,3	114-116	0,71	C ₄₄ H ₄₄ N ₄ O ₃	77,71	6,04	8,14	78,08	6,55	8,28
IV в	H	<i>p</i> -OCH ₃	81,7	100-102	0,67	C ₄₄ H ₄₄ N ₄ O ₇	70,92	5,45	7,14	71,33	5,99	7,56
IV г	<i>p</i> -Br	H	87,4	118-120	0,66	C ₄₀ H ₃₅ N ₄ O ₃ Br	68,35	5,15	7,88	68,67	5,04	8,0
IV д	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -CH ₃	89,9	124-126	0,68	C ₄₄ H ₄₃ N ₄ O ₃ Br	69,51	5,24	7,18	69,93	5,73	7,4
IV е	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -OCH ₃	88,7	110-112	0,65	C ₄₄ H ₄₃ N ₄ O ₇ Br	64,24	4,95	6,44	64,44	5,29	6,83
IV ,	<i>p</i> -Br	<i>o</i> -NO ₂	72,2	130-132	0,78	C ₄₀ H ₃₅ N ₈ O ₁₁ Br	54,32	3,31	12,55	54,62	3,55	12,74
IV ж	<i>n</i> -Cl	H	84,5	126-128	0,60	C ₄₀ H ₃₅ N ₄ O ₃ Cl	73,01	5,42	8,31	73,33	5,38	8,55

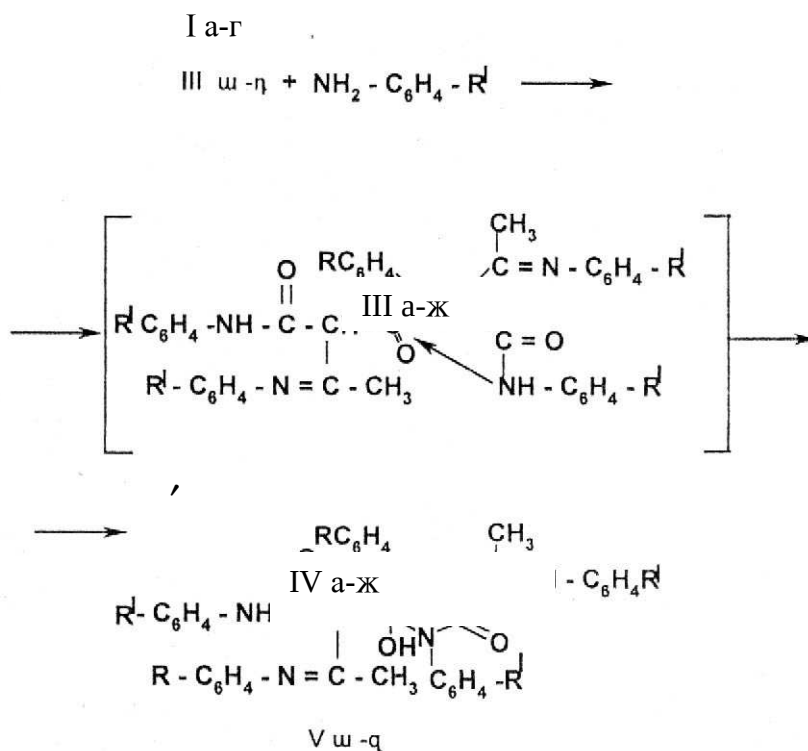


где R=H- (а), p-Cl- (б), p-Br- (в), p-CH₃- (г).

В ИК спектрах соединений IIa-г имеются полосы поглощения при 1790(C=O Δ^{β,γ}), 1728(C=O сл. эф.), 1614(C=N), 1587(C=C аром.), 1550 и 1530 (NO₂) см⁻¹.

Известно, что соединения, содержащие пирролидоновое кольцо, не только обладают широким диапазоном биологической активности, но и применяются в медицинской практике, в частности, они являются исторически первой группой ноотропных средств (пирацетам, амиридин, такрин и т.д.) (5-7). В настоящее время изучение данной группы ноотропов развивается наиболее бурно, поскольку именно с ней связан прогресс в лечении болезни Альцгеймера [8].

С целью синтеза новых производных пирролидона изучено взаимодействие соединений Ia-г с первичными ароматическими аминами и разработаны оптимальные условия реакции. Установлено, что при соотношении реагентов 1:4 и кипячении реакционной смеси в среде диметилформаида с 72-89% выходом образуются 1,4-диарил-3-(1'-арилимино)этил-5-гидрокси-5-(1'-ариламинокарбонил-2'-арилимино)пропилпиррол-2-оны IVa-ж, физико-химические константы которых приведены в табл. 2. По-видимому, реакция протекает через образование промежуточных амидов функционально замещенных оксокарбоновых кислот IIIa-ж, внутримолекулярной циклизацией которых образуются соединения IVa-ж по схеме:



где R=H-; R'=H-(а), п-CH₃-(б), п-OCH₃-(в); R=п-Br-, R'=H-(г), п-CH₃-(д), п-OCH₃-(е), о-NO₂-(,); R=п-Cl-, R'=H-(ж)

В ИК спектрах соединений IVа-ж наблюдаются полосы поглощения при 3550-3200 (ОН), 1716 (C=O лактам), 1667 (C=N), 1598 (C=O амид), 1545 (C=C аром.) см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ, м.д.) IVа имеют следующие сигналы: 1,6 с (CH₃), 2,1с (CH₃), 2,8с (CH), 3,0 с (CH), 4,3с (CH), 5,0 ш.с (ОН), 7,0-7,8 м (аром.), 9,35с (NH).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах «Nicolet IR Nexus» и «Specord» в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на приборе «Varian Model Mercury-300 MHz». Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», элюент – ацетон-хлороформ-нонан (1:1:1), ацетон-этанол-гексан (0,5:1:5), проявитель – пары йода или УФ облучение.

Динитрофенилгидразоны 2,5-диацетил-3-арил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олидов Па-г. К смеси 0,002 моля динитрофенилгидразина, 2 мл H₂SO₄, 3 мл воды и 5 мл этанола при комнатной температуре добавляют 0,001 моля соединений Ia-г в 5 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

1,4-Диарил-3-(1'-арилимино)этил-5-гидрокси-5-(1'-ариламинокарбонил-2'-арилимино)пропилпиррол-2-оны IVа-ж. Смесь 0,003 моля соединений Ia-г и 0,012 моля

амин в 4 мл ДМФА кипятят 15 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют двукратное количество воды, нейтрализуют раствором HCl, образовавшееся маслообразное вещество экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат Na₂SO₄, растворитель отгоняют, остаток переосаждают из смеси хлороформ-петролейный эфир (1:4).

ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ $\Delta^{\beta,\gamma}$ -ԲՈՒՏԵՆՕԼԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆԱՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Կ. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆունկցիոնալ տեղակալված $\Delta^{\beta,\gamma}$ -բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամինամիացությունների հետ: 2,4-Դինիտրոֆենիլհիդրազինի հետ սենյակային ջերմաստիճանում ստացվել են համապատասխան դինիտրոֆենիլհիդրազոններ, իսկ արոմատիկ առաջնային ամինների հետ ԴՄՖԱ-ում եռացման պայմաններում՝ 1,4-դիարիլ-3-(1'-արիլիմինա)էթիլ-5-հիդրօքսի-5-(1'-արիլամինակարբոնիլ-2'-արիլիմինա)պրոպիլ-լաիրոլ-2-ոններ:

REACTION OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED $\Delta^{\beta,\gamma}$ - BUTENOLIDES WITH AMINOCOMPOUNDS

L. Kh. GALSTYAN, K. S. AVETISYAN and A. A. AVETISSYAN

The reaction of functional substituted $\Delta^{\beta,\gamma}$ - butenolides with aminocompounds has been studied. Corresponding dinitrophenylhydrazones are formed during the reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine in room temperature, 1,4-diaryl-3-(1'-arylimino)ethyl-5-hydroxy-5-(1'-arylaminocarbonyl-2'-arylimino)propylpyrrolones-2 – during the reaction with aromatic primary amines in DMFA in boiling conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Samiha M.Abel Wahhab, Boshra M.Awad, Shadia M.Abdallah, Hanna A. Saad, Fagr A. Elsayed // Asian Journal of Chemistry, 2003, v.15(2), p.865.
- [2] Ioannu I. M., Wilson A.G.E., Anderson N.W. // Cancer Res., 1982, v.42, p. 1199.
- [3] Tanaka S., Okabe T., Nakajima S., Yoshida E. // J.Antibiotics, 1994, v. 47(3), p.297.
- [4] Лукасян А.О., Галстян Л.Х., Гючов М.Т., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 1989, т.25, вып.8, с. 1716.
- [5] Воронина Т.А., Серединин С.Б. // Экспер. и клин. фармакология, 1998, т. 61, №4, с. 3.
- [6] Ковалев Г.Б. Ноотропные средства. Волгоград, Ниж.-волжск. кн. изд-во, 1990, с. 368.
- [7] Машковский М.Д. Лекарственные средства. Харьков, Торсинг, 1997, т.1, с.108.
- [8] Воронина Т.А. // Материалы 3-й Международной конференции „Биологические основы индивидуальной чувствительности к психотропным средствам”, Суздаль, 2001, с. 41.

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

Հայաստանի քիմիական հանրեւ 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.333+547.38

**ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА И СОММЛЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ МИГРИРУЮЩЕЙ АРИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ, ПОД
ДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТА КАЛИЯ В АЦЕТОНЕ**

Լ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ժ. Վ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Տ. Դ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ

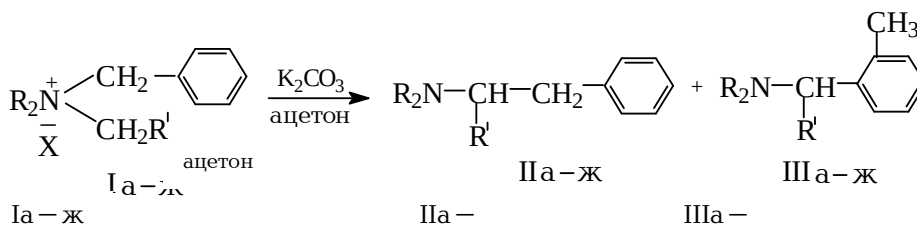
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 2003

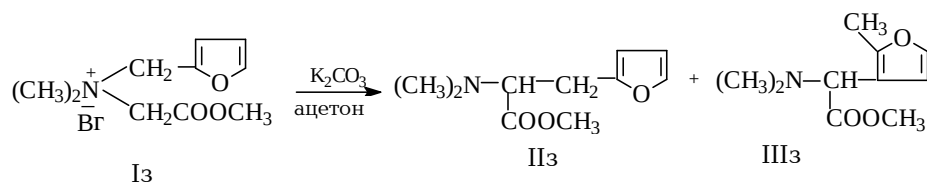
Аммониевые соли, сочетающие арилметильную группу с алкоксикарбонилметильной, цианометильной, ацетонильной или фенацильной, под действием карбоната калия в ацетоне подвергаются перегруппировкам Стивенса и Соммле с образованием α-диалкиламиноэфиров, -нитрилов и -кетонс с хорошими выходами. Показано, что в этих условиях увеличивается относительное количество продукта перегруппировки Стивенса, что свидетельствует в пользу радикального характера реакции.

Табл.1, библи. ссылок 9.

Нами недавно было обнаружено, что аммониевые соли, содержащие наряду с алкен-2-ильными группами алкоксикарбонилметильную, цианометильную или фенацильную группы, под действием карбоната калия в ацетоне гладко подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием α-диалкиламиноэфиров, -кетонс и -нитрилов с хорошими выходами [1]. В продолжение этих исследований мы изучили перегруппировки Стивенса и Соммле аммониевых солей Ia-з, содержащих бензильную или фурфурильную группу, под действием карбоната калия в ацетоне.



I, II, III, R = CH₃, R' = COOCH₃, X = Br (a); R = CH₃, R' = COOC₂H₅, X = Br (б); R = C₂H₅, R' = COOCH₃, X = Br (в); R = C₂H₅, R' = COOC₄H₉, X = Cl (г); R = CH₃, R' = C(N), X = Cl (д); R = CH₃, R' = COCH₃, X = Br (е); R = CH₃, R' = COC₆H₅, X = Br (ж);



Результаты приведены в таблице, из которой видно, что почти во всех случаях соли с бензильной группой преимущественно или исключительно претерпевают 1,2-перегруппировку, что, естественно, обусловлено трудностью деароматизации бензольного кольца. Обратная картина наблюдается лишь в случае соли с цианометильной группой, приведшей к образованию продуктов перегруппировки Стивенса и Соммле в соотношении ~1:3,5. Как и следовало ожидать, при переходе к аммониевой соли с фурфурильной группой (Iз) имеет место почти исключительное образование продукта перегруппировки Соммле наряду с небольшим количеством продукта перегруппировки Стивенса. При сопоставлении приведенных табличных данных с ранее полученными видно, что при применении системы поташ-ацетон, по сравнению с ранее использованными, из конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле сильно увеличивается доля продукта перегруппировки Стивенса. Так, например, при перегруппировке соли Ia под действием эфирной суспензии метилата натрия получается смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле в процентном соотношении 52 : 48 [2], в то время как под действием карбоната калия в ацетоне это соотношение составляет 86 : 14.

Согласно литературным данным, карбонилстабилизированные илиды частично, а иногда и полностью подвергаются перегруппировке Стивенса по радикально-парному механизму [3-5]. По-видимому, с этим и связано образование дибензила, получающегося за счет рекомбинации бензильных радикалов [3-5]. Нами было установлено, что в случае аммониевых солей, сочетающих бензильную и карбметоксиметильную, ацетонильную или 2-оксоциклогексильную группы, наряду с продуктами перегруппировки получается 3-6% дибензила [2,6,7]. Исследования показали, что в случае первых двух из указанных солей под действием карбоната калия в ацетоне выход дибензила увеличивается до 13-14%.

Таким образом, выявлено, что система поташ-ацетон удобна как для осуществления перегруппировки Стивенса аммониевых солей с алкен-2-ильными группами [1], так и для перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей, содержащих бензильную или фурфурильную группу.

Условия проведения и результаты перегруппировок солей Ia-з

Исходная соль	Продолжительность нагревания, ч	Продукты перегруппировки	Процентное соотношение продуктов перегруппировок II : III	Общий выход, %	Т.кип., °С (<i>мм рт.ст.</i>) [Т.пл., °С]	n_D^{20}	Литература
Ia	10	II а; IIIа	86 : 14	42	115-118(7)	1,4856	[1]
	15			56			
Iб	15	II б; IIIб	90 : 10	47	112-115(2)	1,4982	[1]
Iв	10	II в; III в	98 : 2	54	121-123(3)	1,4970	[1]
	15			80			
Iг	15	II г; III г	100 : 0	68	143-147(4)	1,4884	[1]
Iд	10	II д; III д	23 : 77	45	114-118(8)	1,5234	[9]
	15			63			
Iе	15	II е; IIIе	100 : 0	66	104-106(4)	1,5113	[6]
Iж	15	II ж; IIIж	100 : 0	74	[65]	–	[8]
Iз	15	II з; III з	3 : 97	75	82-84(5)	1,4723	[1]

Строение соединения IIж [8] установлено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, а чистота всех полученных соединений проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H – на "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта (ГМДС) в CCl_4 .

Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-210 °С (16 °С/мин), длина колонки 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание перегруппировки солей Ia-з под действием карбоната калия. К 0,02 моля аммониевой соли в 10 мл ацетона добавляли 8,3 г (0,06 моля) карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали, после чего кипятили в течение указанного в таблице промежутка времени. По окончании нагревания удаляли в вакууме водоструйного насоса основную часть ацетона, затем добавляли эфир и воду. Отделяли эфирный слой, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегоняли (табл.).

Для соединения IIж приводятся спектральные данные, т.к эти данные в литературе отсутствуют [8]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 700, 770, 1510, 1605, 1780, 1950, 3030, 3065 (C_6H_5), 1685 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 2,36 с (6H, NCH_3); 2,86 д.д (1H, CH_2 , $J_1=13,2$; $J_2=4,0$); 3,18 д.д (1H, CH_2 , $J_1=13,2$; $J_2=9,5$); 4,30 д.д (1H, CH , $J_1=9,5$; $J_2=4,0$); 7,07 м (1H, *пара*-CH в

$C_6H_5CH_2$); 7,16 м (4H, *орто*- и *мета*-CH в $C_6H_5CH_2$); 7,37 м (2H, *мета*-CH в C_6H_5CO , J=7,7); 7,48 м (1H, *пара*-CH в C_6H_5CO , J=7,5) (7,87 д (2H, *орто*-CH в C_6H_5CO , J=7,9).

ՈՐՈՂԵՍ ՄԻԳՐՎՈՂ ԱՐԻԼՄԵԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ԵՎ ՍՈՄՄԵԼԵԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԱՑԵՏՈՆՈՒՄ

Լ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԹՈՉԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է արիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի և Սոմմելեի վերախմբավորումները կալիումի կարբոնատի ազդեցությամբ ացետոնում: Ցույց է տրվել, որ ամոնիումային աղերը, որոնք պարունակում են արիլմեթիլ խմբի հետ զուգակցված ալկօքսիկարբոնիլմեթիլ, ցիանոմեթիլ, ացետոնիլ կամ ֆենացիլ խմբեր, ացետոնում կալիումի կարբոնատի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի և Սոմմելեի վերախմբավորումների, առաջացնելով լավագույն ելքերով α -դիալկիլամինոէթերներ, -նիտրիլներ և -կետոններ: Հաստատված է, որ նշված պայմաններում աճում է Ստիվենսի վերախմբավորման արգասիքի հարաբերական քանակությունը:

STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS OF AMMONIUM SALTS CONTAINING ARILMETHYL GROUP AS A MIGRATING GROUP UNDER THE ACTION OF POTASSIUM CARBONATE IN THE ACETONE

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

The Stevens and Sommelet rearrangements of ammonium salts with arylmethyl group under the action of potassium carbonate are investigated. It is shown that ammonium salts with arylmethyl group combined with alkoxycarbonylmethyl, cyanomethyl, acetonyl or phenacyl groups under the action of potassium carbonate in acetone undergo Stevens and Sommelet rearrangements in the formation of α -dialkylaminoethers, -nitriles and -ketones with excellent yields. It is established that in these conditions the relative quantities of Stevens rearrangement products are a more than ones of Sommelet rearrangement.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.* // Арм.хим.ж., 2000, т.54, №3, с. 129.
- [2] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М.* // Арм.хим.ж., 1976, т.29, №5, с. 401.
- [3] *Ollis W.D., Rey M., Sutherland I.O.* // J.Chem.Soc., Perkin Trans, I, 1983, p. 1009.
- [4] *Schillkopf U., Ludwig U., Osterman G., Patsch M.* // Tetrahedron Letter, 1969, №39, p. 3415.
- [5] *Dolling U.H., Closs G.L., Cohen A.H., Ollis W.D.* // J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1975, №14, p. 545.
- [6] *Восканян В.С., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №4, с. 327.
- [7] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Паносян Г.А., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1983, т.19, вып.2, с. 332.
- [8] *Stevens T.S.* // J.Chem.Soc., 1930, p. 2107.
- [9] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 9, с. 1861.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64; 542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, С. С. МАРТИРОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

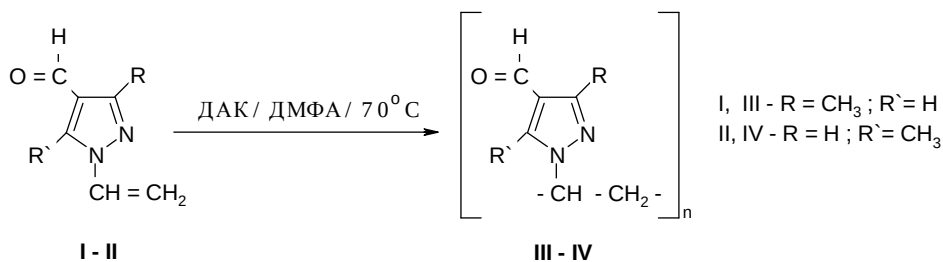
Институт органической химии НАН Республики Армении, Ереван

Поступило 20 VII 2004

Рассмотрены закономерности радикальной полимеризации и сополимеризации 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов в растворе диметилформамида в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты при 70°C. Присутствие метильной группы в цикле в зависимости от положения увеличивает или уменьшает р,π-сопряжение, что в свою очередь приводит к различным активностям мономеров при радикальной полимеризации.

Рис. 5, табл. 2, библи. ссылок 15.

Радикальной полимеризацией 1-винилпиразолов и их 3- и 5-метилзамещенных занимались многие авторы [1-3], но в их работах не рассмотрено влияние положения метильной группы в пиразольном кольце на процесс полимеризации мономеров этого ряда. Нами были рассмотрены закономерности радикальной полимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразола ($R/R' = \text{CH}_3/\text{H}$) и 1-винил-5-метил-4-формилпиразола ($R/R' = \text{H}/\text{CH}_3$) в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) при 70°C.



Гомополимеризация изучена методом ГЖХ согласно работе [4]. Перед началом полимеризации реакционная смесь несколько раз подвергалась дегазации методом охлаждения жидким азотом (кислород ингибирует процесс полимеризации). Концентрация мономера 1 *моль/л*, концентрация инициатора (ДАК) 0,01 *моль/л*.

Как видно из рис.1, в процессе радикальной полимеризации в одинаковых условиях мономеры проявляют разные реакционные способности: $R/R' = H/CH_3 > R/R' = CH_3/H$.

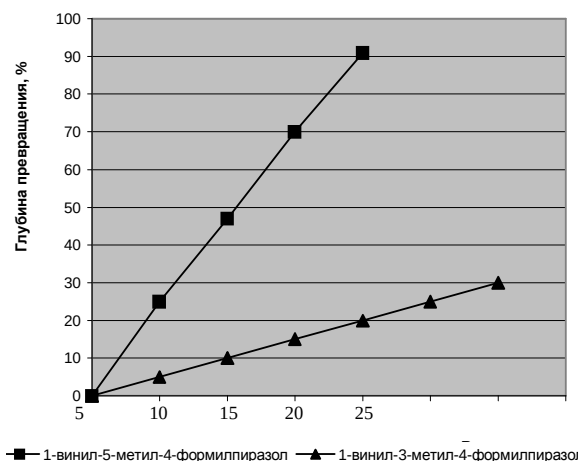


Рис. 1. Кинетические кривые гомополимеризации 1-винил-4-формилпиразолов в ДМФА при 70°C, концентрация мономера [M] 1 *моль/л*, концентрация инициатора [I] 0,01 *моль/л*.

Для объяснения этого явления нами были исследованы ЯМР спектры вышеуказанных мономеров (табл.1).

Из табл.1 видно, что в мономере II, который при полимеризации проявляет большую активность, С_β атом двойной связи дезэкранирован и хим. сдвиг перемещен в более слабое поле, а атом С_α экранирован, из чего следует, что, согласно работе [5], электронная плотность π , π -сопряжения между пиразольным кольцом и двойной связью смещена, что в свою очередь приводит к повышению электрофильности двойной связи и облегчению образования первичных радикалов. Так как сопряжение, увеличивая реакционную способность мономеров, оказывает противоположное действие на радикалы (правило антибатности), то активный мономер II в процессе полимеризации дает малоактивный радикал.

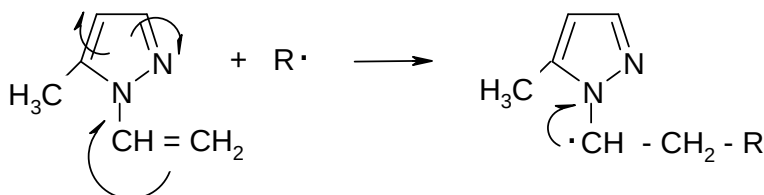
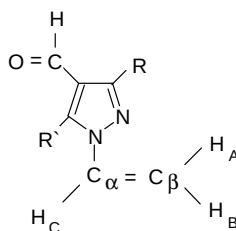


Таблица 1

**Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C 1-винил-4-формил-3-метил-
и 1-винил-4-формил-5-метилпиразолов**



R/R'	Хим. сдвиги ^1H , δ , м. д.			Хим. сдвиги ^{13}C , δ , м. д.					
	H _A	H _B	H _C	C _{α}	C _{β}	C _{α-C_{β}}	C ₃ *	C ₄ *	C ₅ *
CH ₃ /H	5,68	4,90	7,08	131,96	102,36	29,60	150,91	122,20	132,91
H/CH ₃	5,82	5,04	7,16	128,21	104,52	23,69	141,80	121,81	141,92

катом цикла

В соответствии с изложенным, менее активный мономер **I** должен полимеризоваться быстрее, чем более активный мономер **II**. Следовательно, наблюдаемый порядок активности мономеров **I** и **II** в гомолитической полимеризации не связан прямо с эффектом сопряжения в N-винильной группе. По-видимому, важную роль на стадии роста цепи играют пространственные (энтропийные) факторы: ослабление р,π-сопряжения вызвано одним и тем же эффектом, а именно, искажением копланарности мономера при наличии заместителей в пиразольном цикле [6-9].

Нами были рассмотрены кинетические данные радикальной полимеризации 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов. Гомополимеризация изучалась dilatометрически в растворе ДМФА в температурном интервале 60-80°C, с предварительной дегазацией реакционной смеси в вакууме при многократном замораживании в жидком азоте до остаточного давления $1-2 \times 10^{-2}$ гПа. Концентрация мономеров изменялась в интервале 1-3 моль/л, концентрация инициатора (ДАК) 0,0049-0,019 ммоль/л (рис.2,3).

Полимеры осаждали ацетоном и очищали в экстракторе. Время истечения раствора полимера определяли в ДМФА при 20°C и рассчитывали характеристическую вязкость общепринятым способом.

Для определения порядка реакции полимеризации относительно концентрации мономера были поставлены опыты при различных начальных концентрациях в ДМФА в строго определенных условиях (отсутствие кислорода).

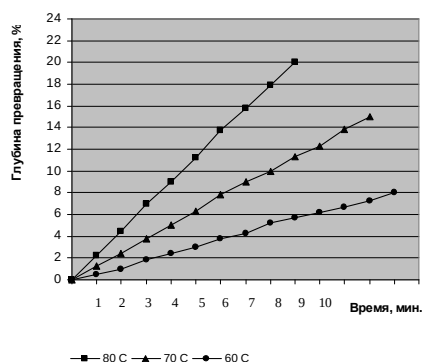


Рис. 2. Начальные стационарные скорости полимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразола при 80, 70, 60 °C, концентрация мономера [M] 1 моль/л, концентрация инициатора [I] 0,01 моль/л.

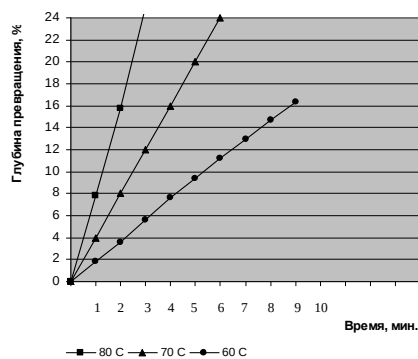


Рис. 3. Начальные стационарные скорости полимеризации 1-винил-5-метил-4-формилпиразола при 80, 70, 60 °C, концентрация мономера [M] 1 моль/л, концентрация инициатора [I] 0,01 моль/л.

Нами изучена также зависимость скорости полимеризации винилпиразолов от начальной концентрации иницирующего агента. Скорость полимеризации, как и в случае обычных винильных мономеров [10], пропорциональна концентрации инициатора в 1/2 степени, что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием макромолекулярных радикалов (бимолекулярный обрыв). Таким образом, общая скорость полимеризации 1-винил-формилпиразолов пропорциональна концентрации мономера ([M]) в первой степени и концентрации инициатора ([I]) в 1/2 степени, что характерно для радикальной полимеризации большинства мономеров [2,10-12], особенно на начальной стадии процесса.

Величины эффективной константы скорости полимеризации $k_{\text{эф}}$ при 60; 70 и 80 °C, вычисленные из начальных стационарных скоростей полимеризации $R/R' = \text{CH}_3/\text{H}$ и $R/R' = \text{H}/\text{CH}_3$ пиразолов в ДМФА в присутствии ДАК (рис.2,3), соответственно равны $k^{60} = 2,3 \times 10^{-4}$, $k^{70} = 5,2 \times 10^{-4}$, $k^{80} = 6,9 \times 10^{-4}$ и $k^{60} = 1,3 \times 10^{-3}$, $k^{70} = 2,7 \times 10^{-3}$, $k^{80} = 5,4 \times 10^{-3}$ моль/л^{1/2}·с⁻¹.

Из температурной зависимости k определена эффективная энергия активации процесса полимеризации для $R/R' = \text{CH}_3/\text{H}$ $E = 18,4$ и для $R/R' = \text{H}/\text{CH}_3$ $E = 16,8$ ккал/моль.

Поливинилформилпиразолы представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые только в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА). Характеристическая вязкость полимера $[\eta]$ колеблется в пределах 0,3-0,52 дЛ/г.

Термогравиметрический анализ (ТГА) поли-1-винил-3-метил- и поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразолов показал, что они существенно отличаются по термическому поведению. По ТГ-кривым для поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола видно, что после незначительной потери (1,45% при 180 °C) наблюдается увеличение массы образца, достигающее максимального значения (3,03%) при 245 °C. Увеличение массы по кривым ДТА начинается при 180 °C и имеет экзотермический характер. Проведенное нами изотермическое исследование в интервале температур 160-240 °C с последующим анализом ИК спектров

термообработанных образцов поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола позволило установить наличие окислительного процесса. Сопоставление спектров образцов поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола до и после термообработки в кислородсодержащей среде показало появление поглощения в области 1710 см^{-1} , характерного для карбоксильных групп. Неизменность остальных полос поглощения дает основание предполагать, что окисляющимся центром в молекуле является формильная группа. Следует отметить отсутствие карбоксильной группы для образцов поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола, термообработанных в вакууме.

Примечательно, что в ИК спектрах поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразола уже присутствуют полосы, характерные для карбоксильных групп. Вероятно, легкое окисление формильных групп в поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразоле и приводит к существенному изменению его термического поведения по сравнению с поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразолом. Например, при тех же температурах (180 и 245°C) потери массы для образца поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразола составляют $6,4$ и $15,5\%$, соответственно. Следовательно, выделение и хранение поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразола необходимо проводить в средах, исключающих доступ кислорода.

Как уже было сказано, при гомополимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразол мало активен по сравнению с 1-винил-5-метил-4-формилпиразолом, поэтому интересно было изучить их совместную полимеризацию. Результаты исследования указывают на их различные активности и в процессе сополимеризации. На рис. 4 приведены кинетические кривые расхода отдельных изомеров при совместной полимеризации их эквимольной смеси ($50:50$) в ДМФА при 70°C , концентрация смеси мономеров 1 моль/л , концентрация инициатора (ДАК) $0,01\text{ моль/л}$. Содержание изомеров в сополимере определялось косвенно (по убыли их концентрации в реакционной смеси) методом ГЖХ [4]. Приведенные кривые свидетельствуют о большей активности 5-метилизомера.

С целью количественной оценки активностей 3-метил- и 5-метилизомеров в реакции сополимеризации, по данным табл.2, определялись константы сополимеризации r_1 и r_2 методом пересечения прямых Майо-Льюиса [13]. Концентрация смеси в ДМФА 1 моль/л , концентрация инициатора $0,01\text{ моль/л}$, температура 60°C , глубина превращения (12%). По пересечению функций $r_1=f(r_2)$ определено: $r_1=0,086$, $r_2=3,90$. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси приведена на рис.5. Кривая указывает на то, что при любом соотношении изомеров сополимер обогащен звеньями 5-метилизомера.

Таблица 2

Экспериментальные данные сополимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразола (M_1) с 1-винил-5-метил-4-формилпиразолом (M_2) в растворе ДМФА при 60°C, $[M_1] + [M_2] = 1$ моль/л, $[I] = 0,01$ моль/л

Исходное соотношение $M_1 : M_2$	Исходное соотношение $[M_1] : [M_2]$	$[M_1] / [M_2]$	$[m_2] / [m_1]$	r_1	r_2
80 : 20	79,75 : 20,25	3,938	1,622	0,03	3,2
				0,05	3,7
				0,07	4,2
				0,10	4,9
				<u>0,15</u>	<u>6,2</u>
70 : 30	69,66 : 30,34	2,295	2,281	0,03	3,3
				0,05	3,5
				0,07	3,8
				0,10	4,2
				<u>0,15</u>	<u>4,7</u>
60 : 40	59,50 : 40,50	1,469	3,985	0,03	4,6
				0,05	4,8
				0,07	5,0
				0,10	5,2
				<u>0,15</u>	<u>5,7</u>
50 : 50	50,00 : 50,00	1,000	4,518	0,03	3,7
				0,05	3,8
				0,07	3,85
				0,10	3,95
				<u>0,15</u>	<u>4,1</u>
40 : 60	39,75 : 60,25	0,659	6,695	0,03	3,8
				0,05	3,85
				0,07	3,9
				0,10	4,0
				<u>0,15</u>	<u>4,1</u>
30 : 70	29,49 : 70,51	0,418	8,280	0,03	3,04
				0,05	3,06
				0,07	3,09
				0,10	3,13
				<u>0,15</u>	<u>3,2</u>
20 : 80	19,24 : 80,76	0,238	11,143	0,03	2,4
				0,05	2,44
				0,07	2,45
				0,10	2,47
				0,15	2,5

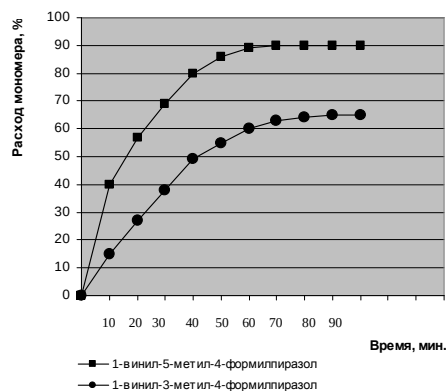


Рис. 4. Кинетические кривые расходов 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов при сополимеризации их эквимольной смеси при 70°C. $[M1]+[M2]=1$ моль/л, $[I]=0,01$ моль/л.

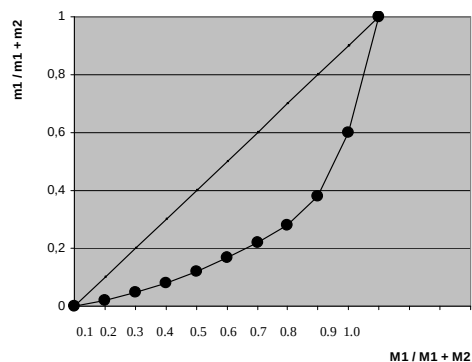


Рис. 5. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси.

Анализ данных по константам сополимеризации позволяет вычислить значения относительных активностей мономеров относительно полимерного радикала, рассматривая обратную величину константы сополимеризации ($1/r$). Найдено:

$$1/r_1 = k_{1:2} / k_{1:1} = 11,62 \text{ для 3-метилизомера}$$

$$1/r_2 = k_{2:1} / k_{2:2} = 0,25 \text{ для 5-метилизомера,}$$

из чего следует, что 5-метилизомер проявляет большую активность по отношению как к собственному полимерному радикалу, так и к полимерному радикалу 3-метилизомера. Вследствие этого полимерная цепь обогащена звеньями 1-винил-5-метил-4-формилпиразола. Значение произведения $r_1 r_2 = 0,33$ указывает на некоторую тенденцию чередования.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord", в тонком слое и в таблетках с KBr, спектры ЯМР 1H и ^{13}C – на приборе "Varian Mercury-300", в $(CD_3)_2SO$, внутренние стандарты ГМДС и CCl_4 , соответственно. ГЖХ анализ проводился на приборе "ЛХМ-8МД", колонка длиной 1 м, заполненная инертном AW-HMDS, пропитанным 10% Carbovax-20M, скорость газ-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C, испарителя – 200°C.

ТГА полимеров на воздухе осуществлен на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей, при скорости нагрева 5°C/мин, в интервале 20-500°C, с навеской полимерных образцов около 50 мг.

Вискозиметрические измерения полимеров проведены в вискозиметре Уббелоде. Изотермическое нагревание полимеров проведено в запаянных ампулах (среда – воздух или вакуум 10^{-2} мм рт ст) в течение 1 ч при соответствующей температуре.

Синтез мономеров осуществлен по известной методике, изложенной в работах [14,15].
 $R=CH_3/R'=H$ (I) – т.кип. 74-75°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5620, d_4^{20} 1,1625, плотность полимера 1,2671.

$R=H/R'=CH_3$ (II) – т.кип. 80-81°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5680, d_4^{20} 1,1880, плотность полимера 1,2949.

Кинетика гомополимеризации мономеров в ДМФА исследовалась dilatометрически (с предварительной дегазацией реакционной смеси в вакууме при многократном замораживании в жидком азоте до остаточного давления 10^{-2} рПа) на начальных степенях превращения, с использованием ДАК в качестве инициатора. Концентрация мономеров изменялась в интервале 1-3, концентрация инициатора – в интервале 0,004-0,01 моль/л. Процесс проводился до 10-15 вес.% конверсии мономеров. Определено также время истечения растворов поливинилформилпиразолов в ДМФА при 20°C и рассчитана характеристическая вязкость общепринятым методом.

ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ ՕՂԱԿՈՒՄ ՄԵԹԻԼ ԽՄԲԻ ԴԻՐՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

1-ՎԻՆԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԿՐԿՆԱԿԻ ԿԱՊԻ ԲԵՎԵՌԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Պիրազոլային օղակում մեթիլ խմբի դիրքի ազդեցությունը այս շարքի մոնոմերների պոլիմերման պրոցեսի վրա պարզելու համար ուսումնասիրվել են 1-վինիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների ռադիկալային պոլիմերման և համապոլիմերման օրինաչափությունները՝ դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում, ազո-*p*-հոկոկարագաթթվի ներկայությամբ և 70°C պայմաններում: 1-Վինիլ-4-ֆորմիլպիրազոլի ցիկլ մեթիլ խմբի ներմուծումը, կախված տեղակայումից, մեծացնում կամ փոքրացնում է p, π -գուգորդումը, որն էլ իր հերթին բերում է նրան, որ ռադիկալային պոլիմերման ժամանակ մոնոմերները ցուցաբերում են տարբեր ակտիվություններ:

THE RADICAL POLIMERIZATION AND COPOLIMERIZATION OF 1-VINYL-4-FORMILPYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, S. S. MARTIROSYAN and S. G. MATSOYAN

With intantion of fixing the effect of replacement of methyl groups in the pyrazole's ring in process of polimerization of monomers of this group, were examine orders of radical polimerization and copolimerization of 1-vinyl-4-formilpyrazoles in the solution of DMFA in the presence of DAA ($t = 70^\circ\text{C}$). The presence of methyl groups in the pyrazole's ring in depence of their replacement enlarges or diminishs the p, π -equality. So monomers are expressing different activities in the process of radical polimerization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гзырян А.Г., Даниелян В.А., Сардарян А.Е., Егоян Р.В., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1983, т 36, №4, с.234.
- [2] *Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* // ВМС, 1985, т 27, Б – №9, с.705.
- [3] *Шаталова Г.И., Преображенский С.А., Гридчин С.А., Кузнецов В.А., Иванков В.И.* // ВМС, 1991, т 33, Б - №1, с.21.
- [4] *Макарова К.А., Воробьев Л.Н., Николаев А.Н., Скуда Е.* // ВМС, 1968, Б – №10, с.757.
- [5] *Сигалов М.В., Калабин Г.А., Пройдаков А.Г., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, №12, с.2676.
- [6] *Трофимов Б.А., Сигалов М.В., Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Михалева А.И., Васильев А.Н.* // ХГС, 1978, №3, с.350.
- [7] *Трофимов Б.А., Михалева А.И., Васильев А.Н., Сигалов М.В.* // ХГС, 1978, №1, с.54.
- [8] *Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.М., Гусарова И.К., Кушнарев Д.Ф., Амосова С.В.* // Сб. "Реакционная способность органических соединений", Изд. Тартуского ин-та, 1974, 19, с.365.
- [9] *Калабин Г.А., Трофимов Б.А., Бжезовский В.М., Кушнарев Д.Ф., Амосова С.В., Гусарова И.К., Альперт М.Л.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, №3, с.576.
- [10] *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации, 1969, с.164.
- [11] *Татарова Л.А., Бармин А.А., Разводовский Е.Ф., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрин Н.Ф., Ениколопан Н.С.* // ВМС, 1982, т 24, А – №10, с.2205
- [12] *Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* // ВМС, 1977, т 19, Б – №5, с. 372.
- [13] *Тейдзи Ц.* Реакции получения синтетических полимеров, М., Госхимиздат, 1963, с.72.
- [14] *Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т 39, №8, с.511.
- [15] *Кост Я.Н.* Общий практикум по органической химии. М., Мир, 1965, с.312.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.784.2:66.081

**ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРОХЛОРИДА ГИСТИДИНА ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННОГО
РАСТВОРА**

А. Е. АГАДЖАНЫН, К. И. ЕГИЯН и А. С. САГИЯН

Научно-исследовательский институт “Биотехнология”, Ереван

Поступило 18 VIII 2003

Исследован процесс сорбции гистидина из фугата ферментационного раствора на сульфокатионите в NH_4^+ форме. Исходя из кривых распределения ионного состояния аминокислот определены оптимальные величины pH исходного и равновесного растворов, позволяющие отделять гистидин и лизин от сопутствующих нейтральных аминокислот и глутаминовой кислоты из нативного раствора сорбционным способом. На этой стадии одновременно раствор целевого продукта очищается также от основного количества окрашенных компонентов и неорганических солей. Изучен процесс разделения гистидина от лизина из аммиачного элюата на сульфокатионите в солевой форме и определены оптимальные параметры сорбционного процесса.

Описаны технологические стадии получения гидрохлорида гистидина из очищенного от лизина раствора. На основании полученных данных разработан эффективный способ выделения и очистки моногидрохлорида гистидина из ферментационного раствора.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 13

Гидрохлорид L-гистидина широко применяется в пищевой и химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т.д. [1]. В промышленности гидрохлорид L-гистидина в основном получают микробиологическим способом [1]. Одной из ключевых стадий технологии получения индивидуальных аминокислот по вышеуказанному способу является предварительная очистка раствора аминокислот от неорганических солей и окрашенных компонентов методом сорбции на сульфокатионите. На этой стадии в значительной степени освобождаются от сопутствующих аминокислот и добиваются концентрирования раствора аминокислот.

При биосинтезе гистидина в ферментационных растворах наряду с целевой аминокислотой накапливаются также нейтральные и основные аминокислоты в суммарном количестве до 120% от количества гистидина [2]. В патентной литературе технологический путь осуществления биосинтеза описан подробно [3], однако о выделении и очистке гистидина из ферментационного раствора информация отсутствует [3-4]. В работе [5] изучена сорбция гистидина на сульфокатионите в H^+ и NH_4^+ формах при различных значениях величин pH ферментационного раствора с целью его очистки от нейтральных аминокислот. На основе данных изотермы сорбции авторы пришли к выводу, что в случае использования смолы в H^+ форме сорбцию гистидина необходимо проводить при pH раствора 5,5, а в случае NH_4^+ формы – при pH 3,5-4,0. В работе [6] из осветленного гидролизата белков сорбцию основных аминокислот на сульфокатионите в NH_4^+ форме проводят при pH исходного гидролизата, равном 4,5. Необходимо отметить, что авторы работ [5-6] допустили некоторые неточности. В частности, для проведения такого рода работ необходимо исходить не из данных изотермы сорбции [5], а из формы нахождения аминокислоты в процессе сорбции. Регулирующим критерием при сорбции, на наш взгляд, является не столько pH исходного раствора, сколько равновесного. Авторами не учтено, что изменение pH раствора происходит и в процессе сорбции на смоле и, вероятно, поэтому в наших опытах предложенные ими условия не обеспечили отделение гистидина от нейтральных аминокислот и лизина.

В данной работе приведены результаты исследования процесса отделения гистидина от сопутствующих нейтральных аминокислот, лизина и глутаминовой кислоты ионообменной сорбцией на сульфокатионите КУ-2-8 в NH_4^+ форме.

Экспериментальная часть

Сорбцию аминокислот из фугата ферментационного раствора проводили в динамических условиях на колонке с сечением 7 см² и высотой слоя катионита 40 см. Скорость подачи жидкости регулировали перистальтическим насосом "Masterflex" (США). Подготовку катионита и активированного угля к работе проводили стандартным методом [7]. Отделение биомассы и других взвесей от ферментационного раствора проводили на центрифуге марки "К-70Д" (Германия) с фактором разделения –1500. Время центрифугирования –20 мин. Содержание гистидина и сопутствующих аминокислот в растворе определяли на автоматическом анализаторе аминокислот "ААА-ТЗЗ9" (Чехословакия), содержание сухих веществ (СВ) – на рефрактометре "RL-3" (Польша).

В работе использованы: NaOH, HCl, H₂SO₄, NaCl, водный аммиак чистоты "х.ч.", ионообменная смола КУ-2-8 и активированный уголь марки "ОУ-А" производства "Реахим" (СССР) [8]. Контрольные растворы аминокислот готовили из препаратов фирмы "Reanal" (Венгрия) квалификации "ч.д.а."

Содержание неорганических ионов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на приборе "ААS-1" (Германия), угол вращения – на спектрополяриметре "Polamat А" (Германия), цветность раствора гистидина – на фотоэлектроколориметре "КФК-2" (СССР)

при длине волны 400 нм. Приведенные в работе результаты усреднены по данным трех опытов.

Результаты и их обсуждение

Учитывая, что сорбция аминокислот на сульфокатионите в солевой форме в основном происходит по механизму ионного обмена [9], определяли ионную форму аминокислот в растворе при различных значениях pH раствора. Исходя из значений изоэлектрических точек гистидина ($pI=7,6$), нейтральных аминокислот ($pI=5,5-6,0$) и лизина ($pI=9,6$) расчетным путем [10-11] была построена диаграмма распределения различных ионных форм указанных аминокислот в растворе в зависимости от величины pH.

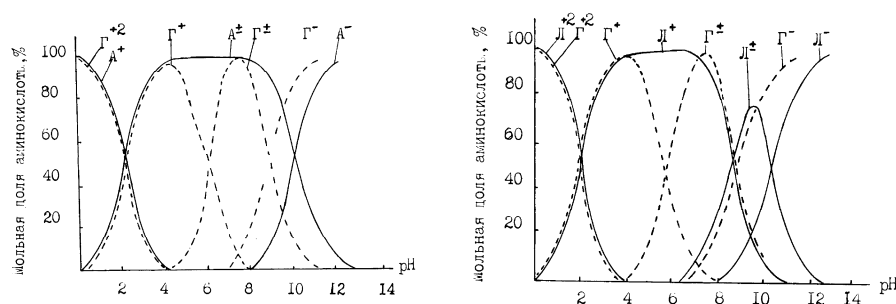


Рис. 1. Зависимость мольной доли различных ионных форм нейтральных аминокислот (А) и гистидина (Г) от значения pH раствора

Рис. 2. Зависимость мольной доли различных ионных форм гистидина (Г) и лизина (Л) от значения pH раствора

Как видно из приведенных на рис. 1 и 2 диаграмм, в диапазоне pH раствора от 3 до 5 гистидин и лизин в растворе находятся в основном в катионной форме, а нейтральные аминокислоты – в цвиттер-ионной. Следовательно, если величины pH равновесного раствора в процессе сорбции на сульфокатионите в NH_4^+ форме сохранить в указанном интервале, гистидин и лизин будут сорбироваться смолой, а нейтральные аминокислоты в основном будут удалены с выходящей из смолы жидкостью.

Правомерность вышеуказанного предположения проверяли в процессе сорбции с использованием фугата ферментационного раствора гистидина, полученного путем выращивания штамма-продуцента *Brevibacterium flavum* НИТИА-29 в питательной среде, содержащей источник углерода, азота, а также минеральные и органические добавки. Полученный ферментационный раствор имел следующий аминокислотный состав, г/л: гистидин – 7,7 ; лизин – 4,56; валин 1,45; глицин – 3,2; аланин – 0,48; глутаминовая кислота – 0,5. Солевой состав фугата – 0,41 г-экв/л.

После отделения биомассы и других взвесей от раствора методом центрифугирования фугат подкисляли серной кислотой до соответствующей величины pH и пропускали через колонку, заполненную сульфокатионитом КУ-2-8 в NH_4^+ форме. Через один объем смолы

было пропущено 3,0-3,2 объема фугата. После завершения подачи раствора смолу промывали обессоленной водой до СВ выходящей из смолы жидкости до нуля и рН 3,5-4,0. Далее сорбированные аминокислоты элюировали из колонки 4,0% раствором аммиака и определяли аминокислотный состав элюата. Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица

Содержание аминокислот в элюате при различных значениях величины рН исходного фугата

N опыта	рН исходного фугата	Концентрация аминокислот в элюате, г/л*							
		гисти-дин	лизин	глицин	аланин	валин	изолей-цин	лейцин	глутами-Новая к-та
1	1,2	31,7	19,0	13,1	0,33	2,3	0,14	0,36	1,9
2	1,5	31,3	18,6	12,6	0,36	2,4	0,13	0,45	1,15
3	2,3	31,0	18,5	7,2	0,35	2,1	0,15	0,4	0,8
4	2,8	30,6	18,2	0,06	0,01	0,03	0,02	0,013	0,012
5	4,1	15,6	17,7	0,03	0,02	0,015	0,01	0,02	0,01

* Объем элюата во всех опытах составлял 1050 мл.

Изменения величины рН выходящей из смолы жидкости (в фракциях) при различных значениях рН исходного фугата приведены на рис. 3.

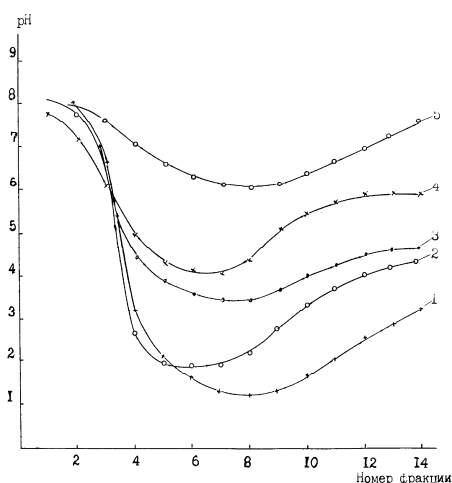


Рис. 3. Зависимость значения рН выходящей из смолы жидкости от значения рН исходного фугата для значений рН исходного фугата: 1,2; 1,5; 2,3; 2,8; 4,1.

Как видно из рис. 3 и данных таблицы, для разделения гистидина от нейтральных и кислых аминокислот оптимальным является рН исходного фугата 2,8, что отличается от литературных данных [5-6]. При этом рН равновесного раствора (рис.3) в основном находится в интервале от 4,5 до 6. Из таблицы следует, что на стадии сорбции удастся отделить от гистидина и лизина до 95% сопутствующих нейтральных и кислых аминокислот.

В процессе сорбции удается одновременно отделить гистидин от основного количества неорганических солей и окрашенных компонентов. Количество неорганических солей в полученном аммиачном элюате, по сравнению с его исходным количеством, уменьшается в 10-11 раз, а окрашенных компонентов – в 3,5-4,0 раза.

При значениях pH исходного фугата 1,2; 1,5 и 2,3 на смоле КУ-2-8 в NH_4^+ форме одновременно сорбируются как гистидин, так и нейтральные аминокислоты (табл., оп. 1-3). В случае pH фугата 4,1 (оп. 5) во время сорбции наряду с "проскоком" нейтральных аминокислот происходит "проскок" гистидина (до 50% от исходного количества).

Исследование показало, что если вакуум-упариванием до значения СВ раствора 48-50% и изотермической кристаллизацией гистидин полностью очищается от остаточных нейтральных аминокислот и глутаминовой кислоты, то водной или водно-спиртовой перекристаллизацией его не удастся отделить от лизина.

Из литературы известно, что очистку раствора гистидина от основных аминокислот осуществляют сорбцией на карбоксильном катионите КБ-4П-2 [6]. Проведенные опыты позволили предположить, что при использовании катионита КБ-4П-2 в солевой форме в результате гидролиза функциональных групп смолы происходит изменение величины pH равновесного раствора, вследствие чего процесс разделения гистидина от лизина из аммиачного элюата протекает не полностью [12]. В случае применения катионита в H^+ -форме при величине pH исходного аммиачного элюата 7,6 показатели разделения гистидина от лизина ухудшаются, что, по-видимому, обусловлено уменьшением степени ионизации ионогенной группы смолы КБ-4П-2 [13]. Поэтому для отделения гистидина от лизина из аммиачного элюата применяли сорбционный способ на сульфокатионите КУ-2-8 в NH_4^+ форме. Поскольку величина изоэлектрической точки лизина значительно отличается от изоэлектрической точки гистидина, при определенных значениях pH, как видно из рис. 2, лизин в растворе будет находиться в катионной форме, а гистидин – в цвиттер-ионной. Учитывая сказанное, величину pH упаренного (до СВ-10,5%) элюата гистидина доводили соляной кислотой до 7,5-7,7 и раствор пропускали через колонку, заполненную смолой КУ-2-8. В указанных условиях лизин сорбировался смолой, а гистидин оказывался в выходящей из смолы жидкости.

Изменения величин СВ и pH в выходящей из смолы жидкости в процессе сорбции приведены на рис.4.

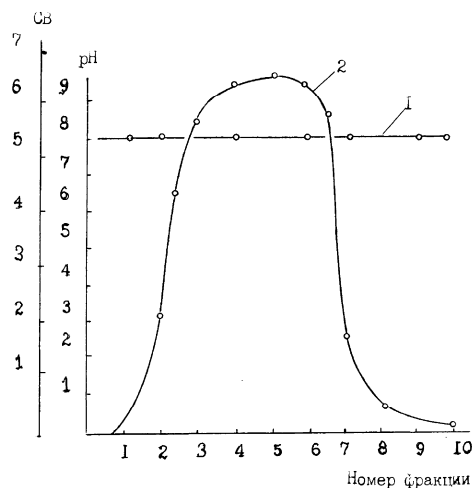


Рис. 4. Изменения значения pH (1) и СВ (2) в выходящей из смолы жидкости в процессе разделения гистидина от лизина.

Как видно из рис. 4, при сорбции практически не происходит изменения величины pH выходящей из колонки жидкости, что указывает на постоянство ионной формы (лизин-катионная и гистидин-цвиттер-ионная) аминокислот в процессе сорбции. Основное количество гистидина обнаруживается в 5 фракциях, что составляет 1,8 объема раствора от одного объема смолы. Емкость смолы по лизину составляла 64,3 мг/мл. Собранные фракции раствора гистидина объединяли, а смолу после водной промывки подвергали аммиачному элюированию. Содержание лизина и гистидина в элюате составляло 45,2 и 0,3 г/л, соответственно.

Из собранного раствора гистидина после подтитровки, обесцвечивания, ультрафильтрации, вакуум-упаривания, кристаллизации, перекристаллизации и сушки получали чистые кристаллы гидрохлорида гистидина гидрата. Содержание моногидрохлорида гистидина моногидрата в полученном продукте -99,5%; $[\alpha]^{25}_D = +9,8$ (C=11; 6N HCl). Выход гидрохлорида гистидина моногидрата составляет 65% от его начального количества в исходном фугате.

Таким образом, разработан эффективный способ выделения и очистки гидрохлорида гистидина моногидрата из многокомпонентного ферментационного раствора с низким содержанием в нем целевого продукта.

Авторы выражают благодарность Р.А. Брутяну за участие в обсуждении результатов работы.

ՖԵՐՄԵՆՏԱՑԻՈՆ ՀԵՂՈՒԿԻՑ ՀԻՍԹԻԴԻՆԻ ՄՈՆՈՀԻԴՐՈՔԼՈՐԻԴԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ԵՎ ՄԱՔՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԸ

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Կ. Ի. ԵՂՅԱՆ և Ա. Ս. ՄԱՂՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ֆերմենտացիոն հեղուկի ֆուգատից NH_4^+ -ձևի սուլֆոկատիոնիտով հիսթիդինի սորբցիայի պրոցեսը: Ելնելով լուծույթի pH-ից կախված ամինաթթուների իոնային վիճակի կորերի բաշխումից որոշվել է ելային և հավասարակշռային լուծույթների այն օպտիմալ pH-ի արժեքը, որի դեպքում սորբցիոն եղանակով նատիվ լուծույթից հիսթիդինը և լիզինը հնարավոր է բաժանել ուղեկցող չեզոք և թթու ամինաթթուներից: Այդ պրոցեսում հիմնային ամինաթթուները մաքրվում են նաև ֆերմենտացիոն հեղուկում պարունակվող գունավոր բաղադրամասերի և անօրգանական աղերի հիմնական քանակից: Ուսումնասիրվել է ամոնյակային էյուատից աղային ձևի սուլֆոկատիոնիտով հիսթիդինից լիզինի բաժանման պրոցեսը և որոշվել սորբցիոն պրոցեսի օպտիմալ պարամետրերը: Նկարագրված են լիզինից մաքրված ամիակային էյուատից հիսթիդինի հիդրոքլորիդի մաքուր բյուրեղների ստացման տեխնոլոգիական էտապները: Ստացված տվյալների հիման վրա մշակվել է ֆերմենտացիոն հեղուկից հիսթիդինի մոնոհիդրոքլորիդի անջատման և մաքրման արդյունավետ եղանակ:

**ISOLATION OF HISTIDINE HYDROCHLORIDE FROM
FERMENTATION BROTH**

A. E. AGHAJANYAN, K. I. EGIAN and A. S. SAGHIYAN

The process of histidine sorption from the fermentation broth – fugate on sulfocationite resin KU-2-8 in its NH_4^+ form has been investigated. The optimum pH value range of both initial and equilibrium solutions have been determined those allow to separate histidine and lysin from the accompaning neutral and glutamic acid by the sorption method. The most of inorganic salts and colour components are removea from the solution of the final product at the histidine purification stage. The optimum parameters of the separation of histidine from lysine in ammonium-eluate on sulfocationite have been determinated. The thechnological steps of the histidine hydrochloride producing from the lysine solution have been described. An effective method of isolation and purification of histidine monohydrochloride from the fermentation broth have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Садовникова М.С., Беликов В.М. // Успехи химии, 1978, т. 47, №2, с. 357.
- [2] Арутюнян Дж.Г., Мурадян А.К., Карабеков Б.П. А.с. СССР №4726389, 1990 (ДСП).
- [3] Sano, Kouposuke, Tsuchida, Takayasu. US Patent №4388405, 1983 (ДСП).
- [4] Kotani, Yukinobu, Kina, US Patent №4725541, 1988 (ДСП).
- [5] Позднякова Т.М., Шолин А.Ф., Новикова В.Л. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Аминокислоты для сельского хозяйства, пищевой промышленности, медицины и научных исследований", Ереван, 1988, с. 124.
- [6] Давыдова О.Е., Павленко Н.И. Материалы конференции "Микробиологический и ферментативный синтез аминокислот", Пушкино, 1980, с. 55.
- [7] Волжинский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов. Л., Химия, 1990, с. 238
- [8] Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М., Химия, 1978, с. 437
- [9] Савицкая Е.М., Яхонтова Л.Ф., Ныс П.С. Ионный обмен / Под ред. М.М. Сенявина, М., Наука, 1981, с. 229.
- [10] Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М., Наука, 1979, с. 125
- [11] Сокол Е.Г., Куваева З.И., Солдатов В.С. // ЖФХ, 2000, т. 74, №8, с. 1474.
- [12] Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л., Наука, 1979, с. 285.
- [13] Капуцкий Ф.Н., Юрштович Т.Л., Старобинец Г.Л., Бычковский П.Н., Борщевская Т.И. // ЖФХ, 2000, т. 74, №2, с. 277.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.65+546.776.33

ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА МОЛИБДАТЫ ЕВРОПИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ В ДОЗИМЕТРИИ

В продолжение исследований термолюминесцентных свойств молибдата европия нами поставлена цель – изучить чувствительность $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в качестве термолюминесцентного материала к УФ-излучению.

Действие ультрафиолетового излучения на термолюминесцентные материалы может проявляться двумя путями. 1). УФ-облучение может непосредственно приводить к заполнению свободных энергетических уровней и локализации электронов на них. 2). При действии УФ-излучения на материалы, предварительно облученные ионизирующей радиацией (γ -, β - и т.д.), может происходить процесс стимуляции переноса заряда с более глубоких энергетических уровней на менее глубокие.

В работе использовалась УФ лампа со спектром излучения 315-400 нм (максимум излучения 365 нм), мощностью 8 Ватт. Аликвота образца молибдата европия подвергалась облучению кратко по времени в течение 10-60 с. Затем проводилось измерение отклика термолюминесценции на ТЛ-анализаторе “HARSHAW-4000”. Образец молибдата европия перед облучением был подвергнут отжигу при 500-1000°C в течение 30 мин. Образец был дополнительно облучен в дозе 3,8 Мрад γ -излучением ($E \gamma = 661 \text{ кэВ}$).

Для молибдата европия, прошедшего отжиг при 1000°C, было обнаружено уменьшение сигнала термолюминесценции при облучении УФ-излучением. Результаты измерения представлены на рисунке.

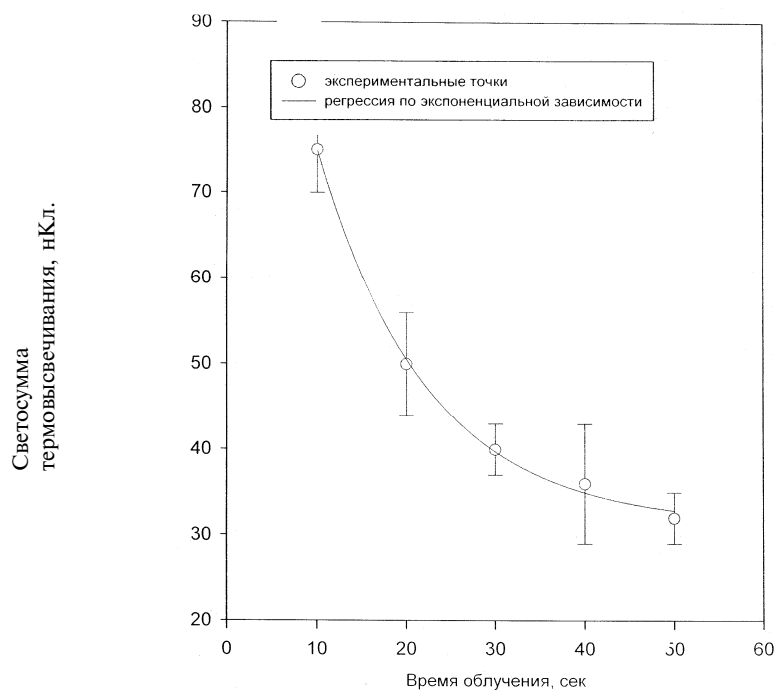


Рис. Изменение светосуммы ТВ образца молибдата европия (1000°C) от времени облучения УФ.

Полученные данные были обработаны с использованием нелинейного варианта “метода наименьших квадратов” по экспериментальному закону:

$$S = S_0 + a \cdot \exp(-b(t)) [1,2].$$

Экспериментально определенные значения коэффициентов S_0 , a , b приведены в таблице.

Таблица

Коэффициент регрессии	Значение
S_0	31,2
a	98,8
b	0,082

Физический смысл данных коэффициентов позволяет применять молибдат европия в дозиметрии в качестве термолюминесцентного материала.

ՈՒԼՏՐԱՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎՐՈՊԻՈՒՄԻ
ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՎՐԱ: ԿԻՐԱՌՈՒՄ ԴՈԶԻՄԵՏՐԻԱՅՈՒՄ:

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ և Օ. Վ. ԿԻՐՅՈՒԽԻՆ

Բացահայտվել է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության էֆեկտը
եվրոպիումի մոլիբդատի վրա:

**EFFECT OF ULTRA-VIOLET RADIATIONS
ON MOLIBDATUM OF EUROPIUM. APPLICATION IN DOSIMETRY.**

L. G. NERSISYAN, G. P. PIRUMYAN and O. V. KIRUKCHIN

Effect of action ultra-violet radiation have been found on molibdatum of europium.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Шварц К.К., Грант З.А., Меже Г.К., Грубе М.М.* Термолюминесцентная дозиметрия. Рига, Зинанте, 1968.
- [2] *Бочвар И.А.* Метод дозиметрии ИКС. М., Атомиздат, 1977.

Ереванский государственный университет
Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

**Լ.Գ.ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ
Գ.Պ.ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ
Օ.Վ.ԿԻՐՅՈՒԽԻՆ**

Поступило 20 VII 2004

ГОДИЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абовян Г.М.*, см. *Конькова С.Г.* №1-2, с. 71; №3, с. 36.
- Авакян А.С.*, *Вартанян С.О.*, *Маркарян Э.А.* Синтез некоторых гидразидо-гидразонов и N,N'-диацилгидразинов 1,4-бензодиоксанового ряда. ¹³, с. 80.
- Аветисян А.А.*, см. *Адамян Э.А.* №3, с. 56.
Галстян Л.Х. №3, с. 60; ¹⁴, с. 93.
Дургарян Н.А. №1-2, с. 135.
Кочикян Т.В. №1-2, с. 152.
Сагиян А.С. №1-2, с. 85, 93; ¹⁴, с. 63.
- Аветисян В.Г.*, см. *Ханамирова А.А.* №1-2, с. 29.
- Аветисян К.С.*, см. *Галстян Л.Х.* №3, с. 60; ¹⁴, с. 93.
- Аветисян Ф.В.*, см. *Довлатян В.В.* №3, с. 66.
- Агаджанян А.Е.*, *Егиян К.И.*, *Сагиян А.С.* Выделение гидрохлорида гистидина из ферментационного раствора, №4, с. 111.
- Агаджанян Н.Н.* Синтез дейтеридов под воздействием пучка ускоренных электронов. №1-2, с. 5.
- Агаджанян Н.Н.* Влияние пучков ускоренных электронов на формирование гидридов ванадия. №3, с. 3.
- Агемян А.А.*, *Пирджанов Л.Ш.*, *Маркарян Э.А.*, *Арутюнян С.А.* Синтез 4-[1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентил]- и 4-[4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]- 2-аминотиазолов. №3, с. 85.
- Адамян Э.А.*, см. *Вартанян Р.С.* №1-2, с. 104, 110.
- Адамян Э.А.*, *Шейранян М.А.*, *Гюльбудагян А.Л.*, *Сагиян А.С.*, *Аветисян А.А.* Синтез новых потенциальных β-адреноблокаторов аминопропанолового ряда, содержащих аминокислотный фрагмент. №3, с. 56.
- Адимосян А.Р.*, см. *Ханамирова А.А.* №1-2, с. 29.
- Азнаурян А.Н.*, см. *Григорян Г.О.* №4, с. 46.
- Айрапетян А.Г.*, см. *Григорян С.Г.* №1-2, с. 141.
- Айрапетян С.С.* Устойчивость растворов поликремневой кислоты, полученных нейтрализацией жидкого стекла уксусной кислотой. №1-2, с. 56.
- Айрапетян С.С.*, *Торгомян А.А.*, *Саргсян А.О.*, *Хачатрян А.Г.* Влияние кремнеземного покрытия на поверхности оксида алюминия на некоторые его физико-химические свойства. №3, с. 24.
- Амбарцумян А.А.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 93; №4, с. 63.
- Амбарцумян А.Г.*, см. *Кравецкий Г.А.* №1-2, с. 50.
- Амбарцумян Э.Н.*, см. *Довлатян В.В.* №1-2, с. 128.
- Апресян Л.П.*, см. *Ханамирова А.А.* №1-2, с. 29.
- Арзуманян А.М.*, см. *Григорян С.Г.* №1-2, с. 141.
- Арстамян Ж.М.* Экстракционно-фотометрическое определение анальгина сафранином Т. №4, с. 53.
- Арстамян Ж.М.*, *Карапетян Н.Г.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение кадмия малахитовым зеленым в мясе, молоке и молочных продуктах. №1-2, с. 61.
- Арутюнян В.С.*, см. *Кочикян Т.В.* №1-2, с. 152.
Сагиян А.С. №1-2, с. 85.
- Арутюнян С.А.*, см. *Агемян А.А.* №3, с. 85.
- Асатрян Т.О.*, см. *Балаян Р.С.* №4, с. 83.

- Асратян Г.В., см. Мартиросян С.С. №3, с. 95.
- Аттарян О.С., см. Мартиросян С.С. №3, с. 95.
- Аттарян О.С., Мартиросян С.С., Мацюян С.Г. Радикальная полимеризация и сополимеризация 1-винил-4-формилпиразолов. №4, с.102.
- Бабаханян А.В., см. Вартамян С.В. №1-2, с. 66.
- Бабаян Г.Г., см. Нерсисян Л.Г. №4, с. 36.
- Бабаян Л.А., см. Саргсян Г.Т. №3, с. 41.
- Бабаян Л.А., Карапетян В.Е., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. Перегруппировки Стивенса и Соммле аммониевых солей, содержащих в качестве мигрирующей арилметильную группу, под воздействием карбоната калия в ацетоне. №4, с. 98.
- Бадасян А.Э., см. Конькова С.Г. №1-2, с. 71; №3, с. 36.
- Балаян Р.С., Асатрян Т.О., Маркарян К.Ж., Маркарян Э.А. Синтез и изучение антиаритмических свойств некоторых N-замещенных 3-(2-гидрокси-3,4-диметил)фенил-3-фенилпропиламинов. №4, с. 83.
- Барсесян С.А. Образование нанокристаллического композита Cu-TiO₂ под воздействием механической энергии. №3, с. 13.
- Белоконь Ю.Н., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 85, 93; №4, с. 63.
- Вардамян Р.С., см. Григорян С.Г. №1-2, с. 141.
- Вартамян Р.С., Адамян Э.А., Шейрамян М.А. Синтез новых потенциальных (-адреноблокаторов, содержащих аминокислотный фрагмент. №1-2, с. 110.
- Вартамян Р.С., Шейрамян М.А., Адамян Э.А., Геворкян В.Г. Синтез новых потенциальных (-адреноблокаторов, содержащих 4-аминопиперидиновый фрагмент. №1-2, с. 104.
- Вартамян С.В., Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Кочарян С.Т. Оксим 3-диметиламино-4-(2,5-диметилфенил)-бутанона-2 как фотометрический реагент для определения меди (II) в сплавах и рудах. №1-2, с. 66.
- Вартамян С.О., см. Авакян А.С. №3, с. 80.
- Власов В.К., см. Нерсисян Л.Г. №4, с. 36.
- Галстян Л.Х., Аветисян К.С., Аветисян А.А. Синтез функционально замещенных трихлорметилбензиловых эфиров N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина. №3, с. 60.
- Галстян Л.Х., Аветисян К.С., Аветисян А.А. Взаимодействие функционально замещенных $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминокислотными соединениями. №4, с. 93.
- Гаспарян Л.А., см. Костанян К.А. №1-2, с. 14.
- Геворкян В.Г., см. Вартамян Р.С. №1-2, с. 104.
- Геворкян А.Р. Катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация бромистых и хлористых солей диалкилпропаргил(3-фенилпропаргил)аммония. №3, с. 50.
- Геворкян М.Г. Влияние H₂SO₄ на кинетику и механизм окисления дифениламина персульфатом калия в водно-этанольной среде катионных мицелл. №1-2, с. 149.
- Геодакян Дж.А. Новые материалы и изделия, полученные на основе местного сырья. №4, с. 28.
- Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины (IV) тиазиновым красителем триметилтионином. №4, с. 57.
- Геолчян А.В., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 85, 93; №4, с. 63.
- Гегчян М.Ж., см. Геокчян Н.О. №4, с. 57.

- Григорян А.А., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 85.
- Григорян Г.О. Исследование процесса карбонизации гидромоносиликата кальция в барботажном аппарате с провальными тарелками. №3, с. 105.
- Григорян Г.О., Григорян О.В., Григорян К.Г., Азнаурян А.Н., Хачатрян А.А. Исследование взаимодействия оксида кальция с диоксидом кремния в присутствии минерализатора. №4, с. 46.
- Григорян Дж.В., см. Бабаян Л.А. №4, с. 98.
- Саргсян Г.Т. №3, с. 41.
- Григорян К.Г., см. Григорян Г.О. №4, с. 46.
- Григорян Л.А., Калдрикян М.А. Синтез новых 4,6-дизамещенных 5-амино-пиримидинов. №1-2, с. 114.
- Григорян О.В., см. Григорян Г.О. №4, с. 46.
- Григорян Р.Т., см. Мартиросян С.С. №3, с. 95.
- Григорян С.Г., Манукян А.Л., Айрапетян А.Г., Арзуманян А.М., Рашидян Л.Г., Мкртычан Н.Е., Мкртчян А.А., Кургиян К.А., Трозян А.А., Варданян Р.С. Синтез и исследование Y-Ba-Cu-O высокотемпературного сверхпроводника, полученного золь-гель методом. №1-2, с. 141.
- Гюльбудагян А.Л., см. Адамян Э.А. №3, с. 56.
- Гюльназарян А.Х., см. Саакян Т.А. №1-2, с. 154.
- Гюнашян А.П., см. Егиазарян Д.П. №1-2, с. 24.
- Дадаян С.А., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 85.
- Дарбинян Г.Г., см. Закарян Ш.С. №3, с. 30.
- Джигванишрян Т.Л., см. Довлатян В.В. №3, с. 66.
- Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Элиазян К.А. К вопросу синтеза начальных метаболитов некоторых гербицидов. №1-2, с. 128.
- Довлатян В.В., Джигванишрян Т.Л., Аветисян Ф.В., Енгоян А.П. 4-Арилоксиэтил-2-меркапто-5-тиоксотиадиазолы-1,3,4 и их превращения. №3, с. 66.
- Дургарян Н.А., Аветисян А.А. Взаимодействие диэтилового эфира малоновой кислоты с хлороксиранами. №1-2, с. 135.
- Егиазарян А.А., см. Геокчян Н.О. №4, с. 57.
- Егиазарян Д.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С. Получение кальций-силикатного люминофора. №1-2, с. 24.
- Егиян К.И., см. Агаджанян А.Е. №4, с. 111.
- Енгоян А.П., см. Довлатян В.В. №3, с. 66.
- Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. N,N-Дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины как реагенты для амперометрического определения селена (IV). №3, с. 30.
- Калдрикян М.А., см. Григорян Л.А. №1-2, с. 114.
- Карпетян В.Е., см. Бабаян Л.А. №4, с. 98.
- Саргсян Г.Т. №3, с. 41.
- Карпетян Н.Г., см. Арстамян Ж.М. №1-2, с. 61.
- Караханян С.С., см. Егиазарян Д.П. №1-2, с. 24.
- Киноян Ф.С., см. Конькова С.Г. №1-2, с. 71.
- Киноян Ф.С., см. Мартиросян С.С. №3, с. 95.
- Кирюхин О.В., см. Нерсисян Л.Г. №4, с. 119.
- Князян Н.Б., см. Костанян К.А. №1-2, с. 14.
- Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Киноян Ф.С., Саргсян М.С. Синтез и ацилирование иминов антралиновой кислоты. №1-2, с. 71.

- Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Абовян Г.М., Саргсян М.С. Взаимодействие β - или γ -гидроксиалкиларальдиминов с янтарным ангидридом. Синтез N-(2-или 3-гидрокси)алкилсукцинимидов. №3, с. 36.
- Костанян К.А., Князян Н.Б., Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А. Боратные фторсодержащие стекла как основы для твердых электролитов. №1-2, с. 14.
- Костилов В.И., см. Кравецкий Г.А. №1-2, с. 50.
- Кочарян С.Т., см. Бабаян Л.А. №4, с. 98.
Вартанян С.В., №1-2, с. 66.
Саакян Т.А., №1-2, с. 154.
Саргсян Г.Т. №3, с. 41.
- Кочикян Т.В., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 85.
- Кочикян Т.В. Новые гетероциклические соединения на основе 3-метил-3-бромацетил-8-алкоксиметил-2,7-диоксапирано[4,4]-нонан-1,6-дионов. №3, с. 73.
- Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. Новые гетероциклические соединения, содержащие спиродинбутанолидный фрагмент. №1-2, с. 152.
- Кравецкий Г.А., Амбарцумян А.Г., Костилов В.И., Родионова В.В. Поведение стеклосилицидных покрытий при высоких температурах в различных газовых средах. №1-2, с. 50.
- Кургинян К.А., см. Григорян С.Г. №1-2, с. 141.
- Малеев В.И., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 93.
- Манасян Л.Л., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 93.
- Мантасян А.А., Маркарян Э.Р. Кинетические особенности инициированного добавками пропана окислительного превращения метана. №4, с. 7.
- Манукян А.Л., см. Григорян С.Г. №1-2, с. 141.
- Маркарян К.Ж., см. Балаян Р.С. №4, с. 83.
- Маркарян Э.А., см. Авакян А.С. №3, с. 80.
Агемян А.А. №3, с. 85.
Балаян Р.С. №4, с. 83.
- Маркарян Э.Р., см. Мантасян А.А. №4, с. 7.
- Маркарян Э.Р. Моделирование процесса окисления метана с добавками пропана. Влияние параметров на соотношение метанол-формальдегид. №4, с. 21.
- Мартиросян Н.Р., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 85.
- Мартиросян С.С., см. Атнарян О.С. №4, с. 102.
- Мартиросян С.С. Синтез 1-(β -хлорэтил)-3-метил- и 1-(β -хлорэтил)-5-метил-4-альдоксипиразолов и переход к 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-цианопиразолам. №3, с. 90.
- Мартиросян С.С., Атнарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацолян С.Г. Синтез и свойства 1-((-бромэтил)пиразолов. №3, с. 95.
- Мацолян С.Г., см. Атнарян О.С. №4, с. 102.
Мартиросян С.С. №3, с. 95.
- Мкртчян А.Д. Синтез замещенных гидразонов на основе 5-ацетилпиримидинов. №4, с. 76.
- Микаелян Дж.А., см. Геокчян Н.О. №4, с. 57.
- Мкртчян А.А., см. Григорян С.Г. №1-2, с. 141.
- Мкртчян Г.М., см. Сагиян А.С. №4, с. 63.
- Мкртчян М.В., см. Топузян В.О. №1-2, с. 119.
- Мкртычан Н.Е., см. Григорян С.Г. №1-2, с. 141.

Мурадян С.Г., см. Костанян К.А. №1-2, с. 14.

Нерсисян Л.Г. Физико-химическое исследование кристаллогидрата молибдата церия. №3, с. 18.

Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Пирумян Г.П., Власов В.К., Кирюхин О.В. Физико-химические и термолюминесцентные характеристики молибдата тербия и его применение в дозиметрии. №4, с. 36.

Нерсисян Л.Г., Пирумян Г.П. Некоторые характеристики $\text{Pt}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. №4, с. 41.

Нерсисян Л.Г., Пирумян Г.П., Кирюхин О.В. Действие ультрафиолетового излучения на молибдаты европия. Применение в дозиметрии. №4, с. 119.

Овакимян С.А., см. Вартамян С.В. №1-2, с. 66.

Овсепян В.С. Стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, содержащих трет-бутилкарбонилметильную и 3-фенил-2-пропинильную группы. 1,5-Гидридный сдвиг в продуктах 3,2-перегруппировки. №1-2, с. 78.

Овсепян М.С., см. Топузян В.О. №1-2, с. 119.

Оганесян А.А., см. Топузян В.О. №1-2, с. 119.

Оганесян Р.М. Щелочно-земельные алюмобораты, стекла и новый класс стеклокристаллических материалов – “рафаэлитов” на их основе. №1-2, с. 37.

Паносян Г.А., см. Мартиросян С.С. №3, с. 95.

Саргсян Г.Т. №3, с. 41.

Топузян В.О. №1-2, с. 119.

Петросян А.А., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 93; №4, с. 63.

Пирджанов Л.Ш., см. Агемян А.А. №3, с. 85.

Пирумян Г.П., см. Нерсисян Л.Г. №4, с. 36, 41, 119.

Рашидян Л.Г., см. Григорян С.Г. №1-2, с. 141.

Родионова В.В., см. Кравецкий Г.А. №1-2, с. 50.

Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т. Образование 1-триметиламмоний-4,4-диэтокси-2-бутиниодида при спирто-щелочном расщеплении 1,4-бистриметиламмоний-2,3-дибром-2-бутендиодида. №1-2, с. 154.

Сагиян А.С., см. Агаджанян А.Е. №4, с. 111.

Адамян Э.А. №3, с. 56.

Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Петросян А.А., Геолчанян А.В., Манасян Л.Л., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н. Асимметрический синтез (S)-β-замещенных α-аминокислот с использованием нового хирального реагента (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамида. №1-2, с. 93.

Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Петросян А.А., Геолчанян А.В., Мкртчян Г.М., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н. Синтез нового хирального реагента и на его основе хирального комплекса дегидроаланина для асимметрического синтеза (S)-β-замещенных α-аминокислот. №4, с. 63.

Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Григорян А.А., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. Асимметрический синтез (R)-S-5-(2'-метоксифенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина и (R)-S-5-(2'-хлорфенил)-4-аллил-1,2,4-триазол-3-ил-цистеина. №1-2, с. 85.

Самвелян М.А., см. Кочикян Т.В. №1-2, с. 152.

Саргсян А.О., см. Айрапетян С.С. №3, с. 24.

- Саргсян Г.Т., Бабаян Л.А., Карапетян В.Е., Григорян Дж.В., Паносян Г.А., Кочарян С.Т.* Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих *p*-хлор и *p*-метоксифенацильные группы. №3, с. 41.
- Саргсян М.С., см. Конькова С.Г.* №1-2, с. 71; №3, с. 36.
- Тараров В.И., см. Сагиян А.С.* №1-2, с. 85.
- Товмасян Н.В.* Взаимодействие диалогенпропионовых кислот и их нитрилов с третичными аминами. №4, с. 89.
- Топузян В.О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Хачванкян Г.Ю., Овсепян М.С., Паносян Г.А.* Ацилирование ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители, ненасыщенными 5(4Н)-оксазолонами. №1-2, с. 119.
- Торгомоян А.А., см. Айрапетян С.С.* №3, с. 24.
- Трозян А.А., см. Григорян С.Г.* №1-2, с. 141.
- Ханамирова А.А., Аветисян В.Г., Апресян Л.П., Адимосян А.Р., Чилингарян Л.А.* Влияние механической активации на структурно-чувствительные свойства природных нефелиновых сиенитов. №1-2, с. 29.
- Хачатрян А.А., см. Григорян Г.О.* №4, с. 46.
- Хачатрян А.Г., см. Айрапетян С.С.* №3, с. 24.
- Геокчян Н.О.* №4, с. 57.
- Закарян Ш.С.* №3, с. 30.
- Хачатрян А.Х., см. Конькова С.Г.* №1-2, с. 71; №3, с. 36.
- Хачванкян Г.Ю., см. Топузян В.О.* №1-2, с. 119.
- Чилингарян Л.А., см. Ханамирова А.А.* №1-2, с. 29.
- Шапошникова Г.Н., см. Закарян Ш.С.* №3, с. 30.
- Шейранян М.А., см. Адамян Э.А.* №3, с. 56.
- Вартанян Р.С.* №1-2, с. 104, 110.
- Элиазян К.А., см. Довлатян В.В.* №1-2, с. 128.

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, №11.

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հոբելյաններ

Ա. Լ. Մնջոյան.....	3
Ն. Ս. Ենիկոյանով.....	5

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանթաշյան Ա.Հ., Մարկարյան Է.Ռ. Պրոպանի հավելումներով հարուցված մեթանի օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները	7
Մարկարյան Է.Ռ. Մեթանի օքսիդացման պրոցեսի մոդելավորումը պրոպանի հավելումների առկայությամբ: Պրոցեսի ազդեցությունը մեթանոլ-ֆորմալդեհիդ հարաբերակցության վրա	21

Անօրգանական քիմիա

Գեոդակյան Ջ.Ա. Տեղական հումքի հիման վրա ստացված նոր նյութեր և արտադրատեսակներ	28
Ներսիսյան Լ.Գ., Բաբայան Հ.Գ., Փիրումյան Գ.Պ., Վլասով Վ.Կ., Կիրյուխին Օ.Վ. Տերբիումի մոլիբդատի ֆիզիկա-քիմիական հետազոտություն	36
Ներսիսյան Լ.Գ., Փիրումյան Գ.Պ. $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ որոշ հատկությունները	41
Գրիգորյան Գ.Հ., Գրիգորյան Օ.Վ., Գրիգորյան Կ.Գ., Ազնաուրյան Ա.Ն., Խաչատրյան Ա.Ա. Կալցիումի օքսիդի և սիլիցիումի դիօքսիդի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը միներալիզատորի ներկայությամբ	46

Անալիտիկ քիմիա

Առստամյան Ժ.Մ. Անալզիների էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշումը սաֆրանին S-ով	53
Գյոկչյան Ն.Օ., Եղիազարյան Ա.Ա., Գյոզչյան Մ.Ժ., Միքայելյան Ջ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Պլատինի (IV) միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը թիագինային շարքի ներկանյութ տրիմերիլթիոնինով	57

Օրգանական քիմիա

Սադյան Ա.Ս., Համբարձումյան Հ.Հ., Պետրոսյան Ա.Ա., Գեոլչանյան Ա.Վ., Մկրտչյան Գ.Մ., Ավետիսյան Ա.Ա., Մալեեվ Վ.Ի., Բելոկոն Յու.Ն. (S)- β -տեղակալված α -ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի համար նոր քիրալային ռեագենտի և նրա հիման վրա դեհիդրոլանինի քիրալային կոմպլեքսի սինթեզը	63
Մկրտչյան Ա.Դ. 5-Ացետիլպիրիմիդինների վրա հիմնված տեղակալված հիդրազոնների սինթեզ	76
Բալայան Ռ.Ս., Ասատրյան Տ.Հ., Մարգարյան Կ.Ժ., Մարգարյան Է.Ա. Մի քանի 3-(2-օքսի-3,4-դիմեթիլ)ֆենիլ-3-ֆենիլպրոպիլամինների սինթեզը և հակաարիթմիկ հատկությունների ուսումնասիրությունը	83
Թովմասյան Ն.Վ. Դիհալոգենպրոպիոնաթթուների և նրանց նիտրիլների փոխազդեցությունը երրորդային ամինների հետ	89
Գալստյան Լ.Խ., Ավետիսյան Կ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. Ֆունկցիոնալ տեղակալված $\Delta^{\beta,\gamma}$ -բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամինամիացությունների հետ	93
Բաբայան Լ.Ա., Կարապետյան Վ.Ե., Գրիգորյան Ջ.Վ., Քոչարյան Ս.Տ. Որպես միգրվող արիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի և Սոմմերլեյ վերախմբավորումները կալիումի կարբոնատի ազդեցությամբ ացետոնում	98

Պոլիմերների քիմիա

Աթթարյան Հ.Ս., Մարտիրոսյան Ս.Ս., Մացոյան Ս.Գ. Պիրագոլային օդակում մեթիլ խմբի ազդեցությունը 1-վինիլ-4-ֆորմիլպիրագոլների կրկնակի կապի բևեռայնության վրա 102

Քիմիական տեխնոլոգիա

Աղաջանյան Ա.Ե., Եղյան Կ.Ի., Սադյան Ա.Ս. Ֆերմենտացիոն հեղուկից հիսթիդինի մոնոհիդրոքլորիդի անջատման և մաքրման պրոցեսը 111

Նամակներ խմբագրությանը

Ներսիսյան Լ.Գ., Փիրումյան Գ.Պ., Կիրյուխին Օ.Վ. Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցությունը եվրոպիումի մոլիբդատի վրա: Կիրառում դոզիմետրիայում 119

Հեղինակների ցանկ 122

Կանոններ հեղինակների համար 128

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

<i>А. Л. Мнджоян</i>	3
<i>Н. С. Ениколопов</i>	5

Общая и физическая химия

<i>Манташян А.А., Маркарян Э.Р.</i> Кинетические особенности инициированного добавками пропана окислительного превращения метана	7
<i>Маркарян Э.Р.</i> Моделирование процесса окисления метана с добавками пропана. Влияние параметров на соотношение метанол-формальдегид	21

Неорганическая химия

<i>Геодакян Дж.А.</i> Новые материалы и изделия, полученные на основе местного сырья	28
<i>Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Пирумян Г.П., Власов В.К., Кирюхин О.В.</i> Физико-химические и термолюминесцентные характеристики молибдата тербия и его применение в дозиметрии	36
<i>Нерсисян Л.Г., Пирумян Г.П.</i> Некоторые характеристики $Pt_2(MoO_4)_3 \cdot 3,5H_2O$; $Nd_2(MoO_4)_3 \cdot 3,6H_2O$ и $Eu_2(MoO_4)_3 \cdot 5H_2O$	41
<i>Григорян Г.О., Григорян О.В., Григорян К.Г., Азнаурян А.Н., Хачатрян А.А.</i> Исследование взаимодействия оксида кальция с диоксидом кремния в присутствии минерализатора	46

Аналитическая химия

<i>Арстамян Ж.М.</i> Экстракционно-фотометрическое определение анальгина сафранином Т	53
<i>Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины (IV) тиазиновым красителем триметилтионином	57

Органическая химия

<i>Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Петросян А.А., Геолчанян А.В., Мкртчян Г.М., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н.</i> Синтез нового хирального реагента и на его основе хирального комплекса дегидроаланина для асимметрического синтеза (S)- β -замещенных α -аминокислот	63
<i>Мкртчян А.Д.</i> Синтез замещенных гидразонов на основе 5-ацетилпиримидинов	76
<i>Балаян Р.С., Асатрян Т.О., Маркарян К.Ж., Маркарян Э.А.</i> Синтез и изучение антиаритмических свойств некоторых N-замещенных 3-(2-гидрокси-3,4-диметил)фенил-3-фенилпропиламинов.....	83
<i>Товмасын Н.В.</i> Взаимодействие дигалогенпропионовых кислот и их нитрилов с третичными аминами	89
<i>Галстян Л.Х., Аветисян К.С., Аветисян А.А.</i> Взаимодействие функционально замещенных (6-бутенолидов с аминосоединениями	93

<i>Бабаян Л.А., Карапетян В.Е., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.</i> Перегруппировки Стивенса и Соммле аммониевых солей, содержащих в качестве мигрирующей арилметильную группу, под воздействием карбоната калия в ацетоне.....	98
--	----

Химия полимеров

<i>Аттарян О.С., Мартиросян С.С., Мацоян С.Г.</i> Радикальная полимеризация и сополимеризация 1-винил-4-формилпиразолов	102
--	-----

Химическая технология

<i>Агаджанян А.Е., Егиян К.И., Сагиян А.С.</i> Выделение гидрохлорида гистидина из ферментационного раствора	111
---	-----

Письма в редакцию

<i>Нерсисян Л.Г., Пирумян Г.П., Кирюхин О.В.</i> Действие ультрафиолетового излучения на молибдаты европия. Применение в дозиметрии	119
--	-----

Годичный указатель авторов.....	122
--	-----

Правила для авторов	128
----------------------------------	-----

CONTENTS

Anniversaries

<i>A. L. Mnjoyan</i>	3
<i>N. S. Enikolopov</i>	5

General and Physical Chemistry

<i>Mantashyan A.A., Markaryan E.R.</i> Kinetic peculiarities of methane oxidation process initiated by propane additions.....	7
<i>Markaryan E.R.</i> Simulation of methane oxidation process in the presence of propane additions. Influence of parameters on methanol-formaldehyde ratio	21

Inorganic Chemistry

<i>Geodakyan J.A.</i> New materials and products received on the base of local raw materials.....	28
<i>Nersisyan L.G., Babayan H.G., Pirumyan G.P., Vlasov V.K., Kirukchin O.V.</i> Physico-chemical research of molibdatum of terbium	36
<i>Nersisyan L.G., Pirumyan G.P.</i> Some characteristics of $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	41
<i>Grigoryan G.H., Grigoryan O.V., Grigoryan K.G., Aznauryan A.N., Khachatryan A.A.</i> Investigation of interaction between equimolar amounts of CaO and SiO ₂ in the presence of mineralizator.....	46

Analytical Chemistry

<i>Arstamyan Zh.M.</i> Extraction-photometric determination of analginum by sapranin T	53
<i>Geokchiyan N.O., Eghiazaryan A.A., Gegchiyan M.J., Mickaelyan J.A., Khachatryan H.G.</i> Extraction-absorbtiometric determination of platinum (IV) microquantties thiazine raw dye trimethylthionine in sulfuric acid medium.....	57

Organic Chemistry

<i>Saghiyan A.S., Hambardzumyan A.A., Petrosyan A.A., Geolchanyan A.V., Mkrtchyan G.M., Avetissyan A.A., Maleev V.I., Belokon' Yu.N.</i> Synthesis of new chiral reagent and chiral complex of dehydroalanine for the asymmetric synthesis of (S)- β - substituted α -amino acids.....	63
<i>Mkrtchyan A.D.</i> Synthesis of substituted hydrazones based on 5-acetylpyrimidines	76
<i>Balayan R.S., Asatryan T.O., Markaryan K.J., Markaryan E.A.</i> Synthesis and study of antiarrhythmic properties of some N-substituted 3-(2-hydroxy-3,4-dimethyl)-phenyl-3-phenylpropylamines.....	83
<i>Tovmasyan N.V.</i> Reaction of dihalogenpropionic acids and their nitriles with tertiary amins	89

<i>Galstyan L.Kh., Avetisyan K.S., Avetissyan A.A.</i> Reaction of functional substituted $\Delta^{\beta,y}$ -butenolides with aminocompounds.....	93
<i>Babayan L.A., Karapetyan V.E., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.</i> Stevens and Sommelet rearrangements of ammonium salts containing arilmethyl group as a migrating group under the action of potassium carbonate in the acetone	98

Polimeric Chemistry

<i>Attaryan H.S., Martirosyan S.S., Matsoyan S.G.</i> The radical polimerization and copolimerization of 1-vinyl-4-formilpyrazoles.....	102
---	-----

Chemical Technology

<i>Aghajanyan A.E., Egian K.I., Saghiyan A.S.</i> Isolation of histidine hydrochloride from fermentation broth.....	111
---	-----

Letters to Editors

<i>Nersisyan L.G., Pirumyan G.P., Kirukchin O.V.</i> Effect of ultra-violet radiations on molibdatum of europium. Application in dosimetry	119
--	-----

Index of Authors	122
-------------------------------	-----

Rules for Authors	128
--------------------------------	-----