

Издается с 1947 г.
Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր),
ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր),
ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր),
ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԻՐԱԿՅԱՆՍԱՆ Մ.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., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х.,
КОСТАНИАН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН
С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНИАН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРИАН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., БАБАЯН Г.Г, БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К.,
ДОВЛАТЯН В.В., 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.

“Химический журнал Армении” реферируется в “Chemical Abstracts” и РЖХим (Россия).

© Издательство “Титутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2005

ЮБИЛЕИ

ПРОФЕССОРУ А. А. ГЕВОРКЯНУ 70 ЛЕТ

Исполнилось 70 лет со дня рождения и 47 лет научно-педагогической деятельности видного ученого-химика, заведующего лабораторией Института органической химии НАН Армении, профессора Александра Амбарцумовича Геворкяна.

А.А.Геворкяна отличают высокая преданность идеалам науки, принципиальность и непримиримость к проявлениям несправедливости, стойкость и непоколебимость в отстаивании интересов науки. Вся его научная деятельность направлена на развитие такой важной области химической науки, как органический синтез, выявление общих закономерностей, определяющих направленность протекания химических реакций.

Научная деятельность А.А.Геворкяна всегда была связана с ИОХ НАН РА и продолжает развиваться там. Однако основные качества и методология исследователя формировались в нем в годы аспирантуры в ИНЭОС АН СССР под руководством академика Ивана Людвиговича Кнунянца. Он остается непоколебимым продолжателем научных традиций школы, которую он прошел в те годы.

Наиболее значимые научные успехи Александра Амбарцумовича связаны с решением проблемы квалифицированного использования продуктов и отходов нефтехимического синтеза, душистых веществ и реактивов для тонкого органического синтеза. Из исследований Геворкяна, имеющих практическую ценность, заслуживают внимания синтез большого ряда душистых веществ (в том числе феромонов, например, ипсенола), одно из которых (изоокись розы) многие годы производилось в Ленинграде для введения в душистую композицию мыла первой категории “Лазурь”, и разработка эффективных методов синтеза природных кислот из отходов нефтехимического производства: синтетической лимонной кислоты, 3-гидрокси-3-метилглутаровой кислоты, мевалонолактона, β -гидроксиизовалериановой кислоты и т.д.

Большой вклад внес А.А.Геворкян и в теоретическую органическую химию. Им установлено, что, вопреки

установившемуся

в

литературе мнению, движущей силой депротонирования по правилу Зайцева является не эффект сопряжения, а гидридная подвижность соответствующих атомов водорода. Дальнейшие исследования привели к предложению обобщенной версии элиминирования, обнаружению скрытого α -эффекта (общего и широко распространенного явления в органической химии) и третьего типа ионной пары – пространственно разделенной, которая, в отличие от контактной и сольватно разделенной ионных пар, обнаруживает фронтальную электрофильность. Последнее обстоятельство привело к решению еще двух задач, установлению, что ионные пары с момента рождения до превращения сохраняют конфигурацию связи, и предложению символики для изображения пространственного строения и конфигурации этих частиц.

А.А.Геворкяном предложена первая чисто электронная версия механизмов органических реакций, особенность которой заключается в том, что стереохимию превращения удастся предсказать без привлечения пространственных характеристик заместителей молекул.

Профессор Геворкян – автор более 300 публикаций и авторских свидетельств. На протяжении многих лет он читал спецкурс по нефтехимическому синтезу в ЕГУ. Он являлся членом спецсовета по присуждению ученых степеней при ИОХ НАН РА, научным консультантом Ереванского завода химреактивов, Витаминного завода, НПО “Парен” и т.д. А.А.Геворкян неоднократно выступал на научных форумах в различных странах с научными результатами собственных исследований. Он был членом проблемного совета АН СССР по тонкому органическому синтезу.

Профессор А.А.Геворкян непоколебим в своих научных замыслах, творческих планах и дерзаниях. Его и сегодня отличают высокая творческая энергия и стремление к познанию, дальнейшему выявлению закономерностей протекания сложных химических превращений в мире органического синтеза.

Редакция “Химического журнала Армении” поздравляет Александра Амбарцумовича со славным юбилеем, желает дальнейших творческих дерзаний.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

**ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В
РЕЖИМЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПРОПАНА**

А. А. МАНТАШЯН и Э. Р. МАРКАРЯН

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

Поступило 28 XII 2004

Изучено влияние добавок пропана на самовоспламенение метан-кислородных смесей. Эксперименты осуществлены в статических условиях при давлениях ниже атмосферного в интервале температур 450-540°C. Установлено, что добавки пропана снижают пределы самовоспламенения и способствуют направленному развитию процесса с образованием водорода и монооксида углерода, исключая образование сажи. Определены параметры, при которых наблюдаются максимальные выход и селективность процесса по этим продуктам. Показано, что саморазогревы в процессе превращения небольшие ($\Delta T = 20-25^\circ\text{C}$) и что самовоспламенение имеет цепную природу. На основе полученных экспериментальных результатов сделан вывод, что добавки пропана и продукты его окисления способствуют интенсификации процессов разветвления, участвуя также в элементарных актах продолжения цепей.

Рис. 3, табл. 7, библиограф. ссылок 5.

Как было показано в работе [1], добавки пропана стимулируют самовоспламенение метан-кислородных смесей и способствуют протеканию процесса с образованием водорода и монооксида углерода. Важно отметить, что наблюдаемое в [1] явление интенсификации каналов превращения метана является результатом воздействия на процесс не специальными катализаторами, а небольшими добавками пропана – такого же доступного природного углеводородного газа, что и метан. В связи с этим возникла необходимость более подробного исследования кинетических особенностей процесса в данном режиме,

т.к. превращение метана в полезные продукты, такие, как водород или смесь водорода с монооксидом углерода – "синтез-газ" представляет большой практический интерес [2, 3]. Следует отметить, что превращение метана в "синтез-газ" во взрывном – адиабатическом режиме обычно осуществляется при повышенных давлениях и в условиях, когда температура в реакторе-бомбе в результате саморазогрева превышает 1000°С [4]. При этом наблюдается также образование сажи, т.е. часть метана превращается в углерод. В отличие от этого самовоспламенение метан-кислородных смесей с добавками пропана наблюдается при достаточно низких давлениях (ниже атмосферного) [1]. Отмеченные обстоятельства выдвигают необходимость детального исследования механизма воздействия пропана на самовоспламенение и селективность превращения метан-кислородных смесей.

Методика эксперимента

Эксперимент проводился на вакуумной установке. Реактором служил термостатируемый кварцевый цилиндрический сосуд ($l=20$ см, $V=680$ см³) с электрообогревом. Реагирующие метан-кислород-пропановые смеси предварительно набирались в специальные стеклянные баллоны. Непосредственно перед экспериментом смесь в необходимом количестве перепускалась в гребенку, откуда затем подавалась в реактор. Эксперименты проводились в диапазоне температур 450-540°С. Давление в реакторе не превышало 350 *Torr* и измерялось ртутным манометром.

Хроматографический анализ CH_4 , H_2 , CO проводился на колонке, наполненной молекулярными ситами 5А при 80°С. В качестве газа-носителя использовался аргон ($Q=30$ мл/мин). Анализ C_2H_4 , CO_2 , C_3H_6 , C_3H_8 проводился хроматографически на колонке с полисорбон-І в качестве адсорбента при 80°С. Газ-носитель – гелий ($Q = 30$ мл/мин). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

CH_3OH и CH_3CHO анализировались хроматографически на колонке, наполненной полисорбон -І при 80°С с помощью детектора ионизационного пламени. Газ-носитель – гелий ($Q=60$ мл/мин).

CH_2O анализировался фотоколориметрически с использованием хроматоповой кислоты.

Результаты и их обсуждение

Иницирующее влияние добавок пропана на процесс окисления метана отчетливо видно из данных по зависимости давления самовоспламенения различных метан-кислород-пропановых смесей, полученных при различных температурах в диапазоне 450 – 540°С. Данные,

полученные для метан-кислородных смесей с различными содержаниями пропана, представлены в табл. 1. Следует отметить, что при 450°C предельное давление самовоспламенения метан-кислородных смесей высокое даже в присутствии добавок пропана, поэтому осуществлять процесс в кварцевом реакторе было невозможно, т.к. в результате самовоспламенения давление в реакторе могло превысить атмосферное и повести за собой разрушение реактора и установки в целом. Предельное давление самовоспламенения метан-кислородной смеси без добавок пропана высокое уже при 500°C. Как видно, с увеличением содержания добавок пропана предельное давление существенно снижается. Эта зависимость подчиняется эмпирическому уравнению следующего вида:

$$P_{np}\left(\frac{C_3H_8}{CH_4}\right) \approx ae^{b\frac{C_3H_8}{CH_4}} + ce^{d\frac{C_3H_8}{CH_4}} \quad (1)$$

В частности, для смесей $CH_4:O_2 = 1:1,5$ с различными добавками пропана коэффициенты a , b , c и d имеют значения, приведенные в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость предельного давления (T_{opp}) от состава метан-кислород-пропановых смесей при различных температурах

T, °C	450	475	500	520	540
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0$	—	—	304	260	236
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,1$	—	196	180	159	150
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$	—	175	155	137	127
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	207	166	141	124	113

Таблица 2

Зависимость коэффициентов a , b , c , d от температуры для смеси $CH_4:O_2 = 1:1,5$

T, °C	a , T_{opp}	b	c , T_{opp}	d
500	94,10	0,791	198,61	-9,324
520	91,68	0,403	162,06	-9,362
540	102,64	0,535	140,44	-9,798

Как видно из данных табл. 1, с повышением температуры предельные давления самовоспламенения для всех изученных смесей, включая смесь без добавок пропана, снижаются. Во всех случаях в результате самовоспламенения существенные саморазогревы не фиксируются.

Экспериментальные данные показывают, что предельное давление самовоспламенения зависит также от содержания кислорода. На рис. 1

приведена эта зависимость от соотношения O_2/CH_4 при постоянном соотношении $CH_4:C_3H_8 = 1:0,2$ в реагирующей смеси при $T = 500^\circ C$. Как видно, в исследованной области соотношения O_2/CH_4 эта зависимость практически линейная.

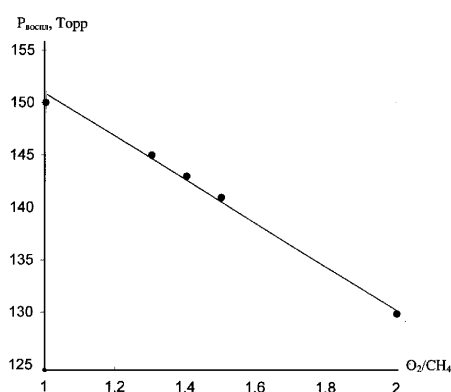


Рис. 1. Зависимость предельного давления воспламенения метан-кислород-пропановой смеси от соотношения O_2/CH_4 при $500^\circ C$ для соотношения $CH_4:C_3H_8 = 1:0,2$.

Таблица 3

Зависимость селективности выхода водорода и монооксида углерода от состава метан-кислород-пропановой смеси при различных температурах

$T, ^\circ C$		475	500	520	540	Se_{cp}
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0$	$Se_{H_2}, \%$	—	51,0	48,4	51,7	50,36
	$Se_{CO}, \%$	—	74,4	77,2	79,4	77
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,1$	$Se_{H_2}, \%$	72	69,6	72,8	71,3	71,5
	$Se_{CO}, \%$	64	68,8	64,1	61,4	64,41
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$	$Se_{H_2}, \%$	75,9	75,6	76,2	75,5	75,8
	$Se_{CO}, \%$	69,3	66,9	68,5	68,7	68,4
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	$Se_{H_2}, \%$	79,2	78,1	79,0	81,3	79,9
	$Se_{CO}, \%$	77,8	80,9	76,5	78,9	79

Анализ газовой смеси при самовоспламенении метан-кислородных смесей с добавками и без добавок пропана показывает, что основными продуктами превращения являются водород, монооксид и диоксид углерода, вода, этилен и сажа. Следует отметить, что только в определенных случаях в зависимости от параметров процесса (состав, давление) в продуктах обнаруживается этилен, сажа и непрореагировавший метан. Селективность выхода тех или иных продуктов сильно

зависит в основном от состава исходной смеси. В табл. 3 приведены селективности основных продуктов для изученных смесей – водорода и монооксида углерода (“синтез-газ”), рассчитанных на соответственно общий израсходованный водород и углерод, содержащихся в исходной углеводородной смеси. Для изученных метан-кислород-пропановых смесей другими продуктами самовоспламенения, кроме H_2 и CO , являются CO_2 и H_2O . В случае метан-кислородной смеси без добавок пропана обнаруживается этилен (~9% по израсходованному углероду). Во всех вышеприведенных случаях исходные реагенты (метан и пропан) расходуются полностью. Как можно видеть из табл. 3, с добавлением пропана селективность выхода водорода существенно возрастает, а селективность CO незначительно падает и затем увеличивается в случае наиболее богатой пропаном смеси. Следует отметить, что селективность выхода как водорода, так и монооксида углерода практически не зависит от температуры. Важным фактом является также то, что в случае самовоспламенения метан-кислородных смесей без добавок пропана селективность выхода H_2 существенно ниже селективности CO . С добавками пропана это отличие уменьшается. Равные селективности по выходу H_2 и CO фиксируются в наиболее богатой пропаном смеси. В этом случае достигаются также наивысшие значения селективности H_2 и CO (79-80%). Для выяснения вопроса, увеличивается ли выход водорода и монооксида углерода, образующихся непосредственно из метана с добавлением пропана, в табл. 4 приведены значения селективности, рассчитанные исходя из предположения, что пропан расходуется в эти продукты со 100% выходом (крайний случай), а общий рост селективности обеспечивается за счет превращения метана. Как видно из табл. 4, добавки пропана резко увеличивают селективное превращение метана в водород. Интересным фактом при этом является то, что в режиме медленного окисления метан-пропановых смесей (ниже предела самовоспламенения) количество и селективность образующегося водорода намного меньше. Как показывают результаты специально поставленных опытов, при превращении смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$ в режиме медленного окисления при $475^\circ C$ и $P = 173 \text{ Torr}$ ($P_{\text{воспл}} = 175 \text{ Torr}$) селективность выхода водорода (Se_{H_2}) составляет 7% ($P_{H_2} = 5,33 \text{ Torr}$), тогда как при $P = 175 \text{ Torr}$ в режиме самовоспламенения Se_{H_2} достигает 78,2% ($P_{H_2} = 132,1 \text{ Torr}$). Для CO эта разница не столь выраженная. В тех же условиях в режиме медленной реакции при $P = 173 \text{ Torr}$ селективность CO (Se_{CO}) – 46,9% ($P_{CO} = 22,47 \text{ Torr}$), а при $P_{\text{воспл}} = 175 \text{ Torr}$ Se_{CO} достигает 70,8% ($P_{CO} = 67,8 \text{ Torr}$). Таким образом, пропан, помимо иницирующего воздействия на

процесс самовоспламенения, изменяя предельное давление, влияет и на его направленность.

Таблица 4

Зависимость средней (по всем температурам) селективности выхода водорода и монооксида углерода, полученного непосредственно из метана (исходя из предположения, что из пропана эти продукты получают со 100% селективностью) от состава реагирующей смеси

	$Se_{H_2}^{cp}, \%$	$Se_{CO}^{cp}, \%$
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0$	50,36	77,00
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,1$	65,71	53,95
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$	68,53	54,10
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	71,61	66,06

На направленность и селективность процесса влияет не только содержание пропана в реагирующей смеси ($CH_4:C_3H_8$), но и кислорода. Увеличение соотношения O_2/CH_4 при постоянном соотношении CH_4/C_3H_8 отрицательно сказывается на селективности выхода как водорода, так и монооксида углерода (табл. 5). Так, для смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:2:0,2$ при $500^\circ C$ и $P_{воспл} = 130 \text{ Торр}$ селективность водорода составляет 57,7, а монооксида углерода – ~55,2%. Для смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1:0,2$ при той же температуре $500^\circ C$ ($P_{воспл} = 150 \text{ Торр}$), несмотря на уменьшение содержания кислорода вдвое, наблюдаются такие же невысокие значения селективности водорода и CO – 54,2 и 56,4%, соответственно, но при этом в продуктах реакции появляются сажа, этилен, этан, пропилен, а метан и пропан расходуются не полностью. Аналогичные результаты получаются для других смесей, обедненных кислородом. Например, в смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$. Наиболее благоприятной смесью из изученных является $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$. Однако, если процесс осуществлять при давлениях выше предельного давления самовоспламенения, например, для той же смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$, то наблюдается следующее. С повышением давления увеличивается степень конверсии метана, селективности водорода (до ~85%) и монооксида углерода (до ~ 70%), уменьшается выход таких побочных продуктов, как этилен и сажа (табл.6). Однако при этом конверсия метана не полная и достигает лишь некоторого предела (~88%). Аналогичные данные были получены для всех изучаемых смесей. Однако в случае смесей, более богатых кислородом (по сравнению с углеводородом), такое изменение показателей с ростом давления несущественно и лежит в пределах ошибки эксперимента.

Таблица 5

Зависимость $P_{\text{воспл}}$ и селективности выхода H_2 и CO от соотношения O_2/CH_4 при постоянном соотношении $CH_4:C_3H_8 = 1:0,2$ и $T = 500^\circ C$

	$P_{\text{воспл}}, \text{ Torr}$	$Se_{H_2}, \%$	$Se_{CO}, \%$
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:2:0,2$	130	57,7	55,2
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	141	74,7	76,2
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1:0,2$	150	54,2	56,4
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$	121	55,3	46,9

Таблица 6

Зависимость концентрации продуктов и исходных реагентов, а также феноменологических показателей окисления смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$ от давления в области самовоспламенения при $500^\circ C$

$P, \text{ Torr}$	121	125	131	147	165	178	181	204
$H_2, \text{ Torr}$	59,87	86,35	105,35	129,50	154,50	166,99	164,72	190,85
$CO, \text{ Torr}$	31,91	38,86	44,18	63,77	76,69	83,55	87,18	95,25
$CO_2, \text{ Torr}$	9,91	10,24	9,51	9,45	9,25	9,91	10,30	9,64
$C_2H_4, \text{ Torr}$	10,69	13,26	11,07	8,47	6,03	7,06	5,74	6,31
$Se_{H_2}, \%$	55,34	72,15	75,38	83,86	86,63	86,17	82,03	84,20
$Se_{CO}, \%$	46,89	52,32	52,32	68,76	72,00	71,97	72,58	70,29
Конверсия метана, %	56,23	64,47	80,87	81,66	85,01	85,48	87,59	87,88

Таким образом, полученные экспериментальные данные наглядно показывают зависимость интенсивности, глубины и направленности процесса от содержания кислорода в реагирующей смеси. В связи с этим были проведены опыты в режиме самовоспламенения и при давлениях выше предельных. Анализ совокупности экспериментальных данных при давлениях на пределе самовоспламенения и при давлениях выше предельных при $500^\circ C$ позволил получить зависимость селективности по выходу водорода от соотношения кислорода и водорода в исходной реагирующей смеси. На рис. 2 эти зависимости приводятся в координатах Se_{H_2} от соотношения O/H_2 . Как видно, зависимость селективности на пределе воспламенения проходит через максимум, тогда как зависимость максимальной селективности при повышенных давлениях растет с уменьшением O/H_2 , стремясь к некоторому пределу.

С целью установления роли добавленного пропана на возникновение и развитие процесса самовоспламенения были получены температурные зависимости пределов самовоспламенения для смесей различного состава. На рис. 3 приводится логарифмическая анаморфоза данных по температурной зависимости предельных давлений самовоспла-

менения для различных смесей в координатах $\ln(P_{\text{воспл}})$ от $1/T$. Учитывая, что предельное давление самовоспламенения обратно пропорционально скорости процесса, зависимость $P_{\text{воспл}}$ (*Torr*) от температуры (*K*) представлена в виде положительной экспоненты:

$$P_{\text{воспл}} = Ae^{\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

Где E – эффективная энергия активации процесса, *кал/моль*; R – универсальная газовая постоянная; T – температура процесса, *K*; A – предэкспоненциальный множитель, включающий параметры процесса, не зависящие от температуры, *Torr*.

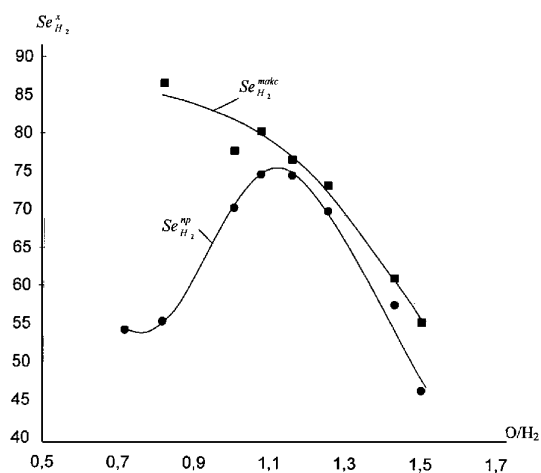


Рис. 2. Зависимость селективности выхода водорода от соотношения кислород/водород в исходной реагирующей смеси (O/H_2) при 500°C: $Se_{H_2}^{np}$ – селективность выхода водорода при предельных давлениях воспламенения; $Se_{H_2}^{makc}$ – селективность выхода водорода при повышенных давлениях, выше которых селективность не меняется.

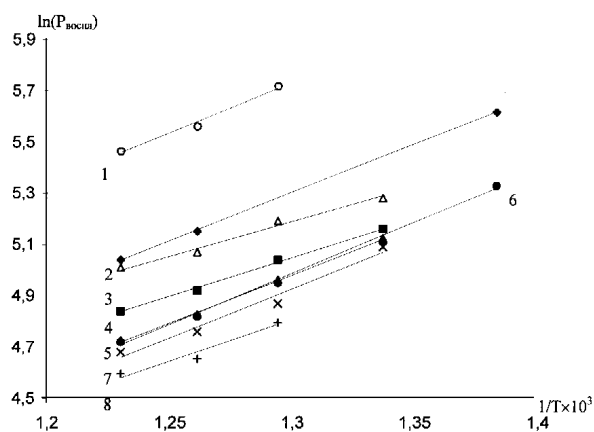


Рис. 3. Зависимость предельного давления воспламенения от температуры в координатах $\ln(P_{\text{воспл}}) - 1/T$ для смесей $CH_4:O_2:C_3H_8$: 1 – 1:1,5:0; 2 – 1:1,3:0,1; 3 – 1:1,5:0,1; 4 – 1:1,5:0,15; 5 – 1:1,4:0,2; 6 – 1:1,5:0,2; 7 – 1:2:0,2; 1:1,3:0,3.

Как видно, независимо от состава смесей все прямые имеют приблизительно один и тот же наклон (в пределах ошибок экспериментальных измерений). Это означает, что в приведенном уравнении (2) эффективная энергия активации процесса существенно не меняется с изменением состава смеси, в частности, с добавлением пропана, а в основном меняется предэкспоненциальный множитель. Полученные на основе данных рис. 3 значения величин E и A , рассчитанные также методом наименьших квадратов, для метан-кислородной смеси с добавками и без добавок пропана находятся в пределах $E = 6-8$ ккал/моль, $A = 1-3$ Торр.

Зависимость предельного давления от температуры хорошо описывается также уравнением вида:

$$P_{пр}(T) \approx AT^B e^{CT} \quad (3)$$

Для метан-пропановых смесей (табл. 1) коэффициенты A, B, C даны в табл. 7.

Таблица 7

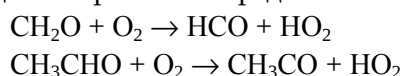
Зависимость коэффициентов A, B, C от состава метан-кислород-пропановой смеси

CH ₄ :O ₂ :C ₃ H ₈	$A, \text{Торр}$	B	C
1:1,5:0,1	$2,393 \times 10^{29}$	-10,46	0,00917
1:1,5:0,15	$1,570 \times 10^{43}$	-16,00	0,01549
1:1,5:0,2	$1,636 \times 10^{49}$	-18,33	0,01750

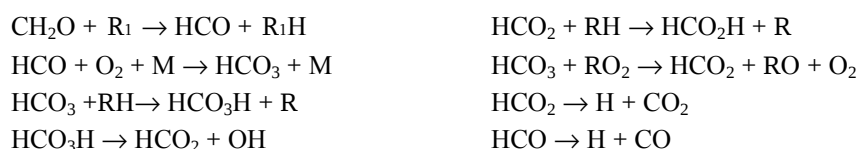
Факт слабой зависимости величины E от состава реагирующей смеси можно объяснить тем, что в случае окисления метана как с добавками, так и без добавок пропана сам процесс самовоспламенения обусловлен протеканием практически одних и тех же по сути процессов разветвления. Однако несмотря на то, что температурные зависимости предельных давлений воспламенения как метана, так и метан-кислород-пропановых смесей (рис.3) характеризуются практически одинаковыми эффективными энергиями активации (в пределах 6-8 ккал/моль), тем не менее наблюдается резкое падение $P_{воспл}$ с добавлением пропана (табл. 1). Наряду с этим измеренные разогревы газовой смеси при протекании процесса до момента самовоспламенения не превышали 10°C (в режиме самовоспламенения – 20-25°C), поэтому, очевидно, не могут оказывать существенное и решающее влияние на его динамику. Отсюда совокупность экспериментальных данных и полученных на их основе зависимостей свидетельствует о цепном характере самовоспламенения. Роль добавок пропана в понижении предельного давления воспламенения можно свести к тому, что пропан

при прочих равных условиях, сокращая период индукции и обеспечивая самовоспламенение при более низких давлениях, за счет генерации более активных промежуточных соединений, чем сам метан, быстрее приводит систему в критическое состояние. В присутствии добавок пропана, который, окисляясь, генерирует более активный ацетальдегид (разветвляющий агент), усиливается разветвление цепей, что интенсифицирует протекание процесса, тем самым в итоге влияя также на конкуренцию отдельных элементарных актов в развивающемся цепном процессе. Действительно, ацетальдегид является более активным соединением, приводящим к размножению активных центров – свободных радикалов, чем формальдегид, который образуется при окислении метана.

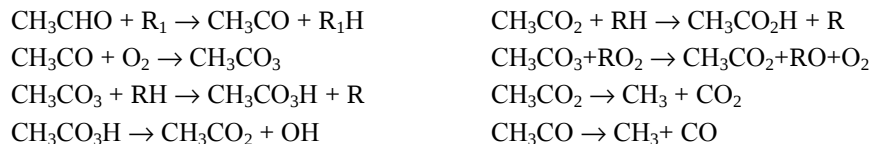
В классической Семеновской интерпретации вырожденного разветвления промежуточно возникающие соединения, в частности альдегиды, взаимодействуя с кислородом, приводят к образованию радикалов по реакциям:



При взаимодействии с радикалами эти альдегиды также могут приводить к разветвлению:



Аналогично ацетальдегид будет реагировать с радикалами, обеспечивая разветвления:



Однако ацетильные, ацетилперекисные радикалы, а также радикалы CH_3CO_2 , как и сам ацетальдегид, более активны в своих реакциях, чем формальдегид и соответствующие радикалы, возникающие при его превращении. В результате разветвляющее и, следовательно, ускоряющее процесс воздействие ацетальдегида более эффективно. Как видно из приведенных реакций, в действительности сам процесс разветвления является более сложным. Однако при этом, очевидно, нет противоречия с определением Н. Н. Семенова, что вырожденное разветвление является следствием реакций более активных, чем исходные реагенты, промежуточных стабильных продуктов окисления с образованием радикалов.

Таким образом, образование ацетальдегида при окислении пропана, добавленного к метан-кислородной смеси, должно оказывать дополнительное, весьма существенное ускоряющее воздействие на общий окислительный процесс, снижая пределы самовоспламенения и способствуя наиболее полному превращению исходных реагентов и промежуточных продуктов в развившемся процессе. В результате в присутствии добавок пропана цепное самовоспламенение будет более эффективным, что и наблюдается в эксперименте. Процесс в этом случае должен протекать под воздействием более сильных нелинейных эффектов. Синергический эффект медленного окисления метана с добавками пропана был обнаружен в работе [5] по изучению кинетических особенностей этой системы в режиме медленного окисления. Если следовать кинетическому уравнению Н. Н. Семенова для изменения концентрации активных центров в разветвленных цепных реакциях

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn, \quad (a)$$

где n_0 – скорость зарождения первичных активных центров; n – концентрация активных центров в цепном процессе; f – кинетический коэффициент, определяющий скорость разветвления цепей; g – кинетический коэффициент, определяющий скорость обрыва цепей, и по аналогии записать его для вырожденно-разветвленных реакций

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + hX - gn, \quad (b)$$

где X – концентрация промежуточного продукта реакции, ответственного за вырожденное разветвление; h – кинетический коэффициент, определяющий скорость вырожденного разветвления, то для нашего случая это же уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + h_1X_1 + h_2X_2 - gn, \quad (c)$$

где X_1 и X_2 – соответственно концентрации промежуточных продуктов, приводящих к разветвлению, возникающих при окислении метана с пропаном (формальдегид и ацетальдегид); h_1 и h_2 – соответственно кинетические коэффициенты, определяющие разветвления с участием формальдегида и ацетальдегида.

Очевидно, уравнение (с) будет включать более сильный эффект разветвлений (сумма $h_1X_1 + h_2X_2$), чем уравнение (b). Не исключено, что в режиме более быстрого развития вырожденно-разветвленного взрыва с нарастанием концентрации атомов водорода определенный удельный вес могут приобретать разветвления с участием этих атомов:

я



Таким образом, добавки пропана к метан-кислородным смесям снижают пределы воспламенения и интенсифицируют протекание процесса в режиме самовоспламенения, повышая его направленность в сторону образования H_2 и CO .

В данном режиме, при пониженных давлениях и отсутствии существенных саморазогревов, превращение метан-кислородных смесей протекает без образования сажи. Она появляется в следах лишь в смесях, богатых углеводородом по сравнению с кислородом. В результате процесс протекает с повышенной селективностью по целевым продуктам, исключая образование нежелательного продукта – сажи. Селективность по целевым продуктам в определенных условиях достигает величин: по водороду – 85%, по монооксиду углерода – 80%. Необходимо отметить, что соотношение H_2/CO , являющееся важным показателем с точки зрения получения “синтез-газа” для всех вышеприведенных метан-кислород-пропановых смесей колеблется от 1,8 до 2. В случае окисления метана без добавок пропана этот показатель равен ~1,3. Изменение параметров процесса (состав реагирующей смеси) позволяет изменять соотношение выходов H_2 и CO . Полнота превращения реагирующей смеси и селективность по целевым продуктам практически не зависят от температуры и предельного давления самовоспламенения, что позволяет реализовать процесс при пониженных стартовых температурах. Добавки пропана снижают предельное давление самовоспламенения и способствуют полноте и направленности превращения во взрывном режиме в результате активизации процессов разветвления цепей, участвуя в элементарных актах продолжения цепей.

ԻՆՔՆԱՐՈՑԱՎԱԾՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌՎԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՄԵԹԱՆ-ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՑՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպանի հավելումների ազդեցությունը մեթան-թթվածնային խառնուրդների ինքնաբոցավառման վրա: Փորձերը իրականացվել են ստատիկ պայմաններում, մթնոլորտից ցածր ճնշումների դեպքում, 450-540°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Հաստատված է, որ պրոպանի հավելումները իջեցնում են ինքնաբոցավառման սահմանները և նպաստում են ջրածնի և ածխածնի մոնօքսիդի առաջացման պրոցեսի ուղղորդված զարգացմանը՝ բացառելով մրի առաջացումը: Որոշված են այնպիսի պարամետրեր, որոնց դեպքում դիտվում են ըստ այս արգասիքների պրոցեսի առավելագույն ելքը և սելեկտիվությունը: Ցույց է տրված, որ փոխարկման պրոցեսում ինքնատաքացումները մեծ չեն ($\Delta T = 20 - 25^\circ C$) և որ ինքնաբոցավառումը ունի զուտ շղթայական բնույթ: Ստացված փորձնական արդյունքների հիման վրա արված է եզրակացություն, որ պրոպանի հավելումները և նրա օքսիդացման արգասիքները նպաստում են ճյուղավորման պրոցեսի ինտենսիվացմանը՝ նույնպես մասնակցելով շղթաների շարունակման տարրական ակտերում:

THE PECULIARITIES OF METHANE-OXYGEN MIXTURES TRANSFORMATION WITH PROPANE ADDITIVES IN THE SELF-IGNITION MODE

A. A. MANTASHYAN and E. R. MARKARYAN

The influence of propane additives on methane-oxygen mixtures self-ignition was studied. Experiments were carried out in static conditions under atmosphere-low pressures at 450-540°C temperatures. It was established that propane additives decrease self-ignition limits of methane-oxygen mixture. For example for mixture $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1.5$ it is 304 Torr at $T = 500^\circ\text{C}$, while in the presence of propane additives ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1.5:0.2$) the self-ignition limit decreases up to 143 Torr. Propane additives also facilitate to the process more directional development with formation of hydrogen and carbon monoxide ("syngas"), excluding soot formation. The dependence of H_2 and CO selectivity on mixture composition, temperature and pressure was studied. In certain conditions not complete methane consumption, soot and ethylene formation were observed. It was determined parameters, which the maximal yield and selectivity (80-85%) of H_2 and CO in the process are observed at. It was shown that self-heating in the reaction mixture transformation process is low and not high than $\Delta T = 20-25^\circ\text{C}$. Hence, it was consumed that self-ignition obviously has chain nature. On the basis of obtained experimental results was concluded that propane additives and products of its oxidation facilitate to the chain-branching processes intensification, participating at the same time in chain-propagation elementary acts as well.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, № 4, с.112.
- [2] *Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H.* // Cat. Today, 1995, v.23, p.3.
- [3] *Freni S., Calogero G., Cavallaro S.* // Journal of Power Sources, 2000, v.87, p.28.
- [4] *Troskin K.Ya., Vlasov P.A., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A.* Progress in Combustion and Detonation, 2004, p.253.
- [5] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №4, с. 7.

№ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИОКСИДА СЕРЫ НА ФЕНОМЕНОЛОГИЮ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. А. МАНТАШЯН и А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 10 II 2005

Изучено влияние добавок двуокиси серы SO_2 на цепную реакцию окисления водорода в области самовоспламенения. Эксперименты проводились в статических и струевых условиях для смесей составов $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$ в интервале $T=400-500^\circ\text{C}$. Установлено, что добавки SO_2 снижают верхний предел самовоспламенения по давлению, что объяснено участием SO_2 в реакции обрыва цепи $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ в роли третьей частицы (М). При этом тормозящее воздействие SO_2 оказывается более эффективным, чем молекулярного азота – N_2 . Осуществление реакции при параметрах $P=40 \text{ Torr}$ и $T=500^\circ\text{C}$ внутри полуострова самовоспламенения в присутствии добавок SO_2 в струевых условиях, при определенных скоростях газового потока (времена контакта 0,5(1,5 с) стабилизирует стационарное пламя желтоватого оттенка. При больших скоростях потока ($\tau_k < 0,5 \text{ с}$) наблюдается нестабильное колеблющееся пламя, а при малых ($\tau_k > 1,5 \text{ с}$) – воспламенение. Установлено, что в режиме пламени наблюдается значительный расход SO_2 , достигающий в определенных условиях до 58%, а в продуктах реакции обнаруживаются сероводород и сера. В то же время в струевых условиях над вторым пределом воспламенения при $P=150 \text{ Torr}$ и $T=500^\circ\text{C}$ в области медленной реакции заметного расхода SO_2 не наблюдается.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Цепная, сплошь разветвленная реакция окисления водорода является наиболее изученной и модельной для этого класса процессов. Основные элементарные процессы, обеспечивающие разветвление и развитие цепей в этой модельной реакции, имеют место практически во всех процессах газофазного горения. По этой причине важным представляются вопросы влияния тех или иных соединений на развитие данной модельной реакции, их взаимодействия с активными центрами, что может иметь общее значение для химии процессов горения.

В работах [1,2] изучалось влияние диоксида серы на высокотемпературное горение водорода. Важность этих исследований определяется также тем, что диоксид серы во многих случаях возникает при горении различных топлив с включениями серосодержащих соединений. В силу этого установление характера участия этого соединения в процессе горения имеет определяющее значение также с точки зрения управления ими на практике.

В данном исследовании поставлена цель изучить влияние добавок SO_2 на процесс низкотемпературного самовоспламенения водород-кислородных смесей, а также в области медленной реакции – над вторым пределом самовоспламенения.

Носителями цепей в процессе окисления водорода, как известно, являются атомы Н и О, а также радикалы ОН и HO_2 . Следовательно, воздействие добавок SO_2 должно быть обусловлено взаимодействием его с этими активными центрами. Над вторым пределом основными и накапливающимися в наибольших концентрациях являются радикалы HO_2 . Следовательно, в данном режиме окисление является хорошей средой для изучения реакций взаимодействия оксидов серы с радикалами HO_2 , а в режиме самовоспламенения – внутри полуострова с атомами Н и О, а также радикалами ОН. В работах [3-4] изучалось влияние диоксида серы на медленное (низкотемпературное) горение углеводородов (в основном, окисление метана [4]) и превращение его в этой среде.

В данном сообщении изучалось влияние добавок SO_2 на феноменологию низкотемпературного окисления водорода.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических и струевых условиях. Реагирующие смеси готовились в стеклянных емкостях, подключенных к общему коллектору, откуда смесь предварительно подавалась в перепускной объем, а из последнего – в реактор. Давление в коммуникациях, перепускном сосуде и реакторе измерялось с помощью ртутных манометров. Реактором служил кварцевый сосуд с $V=915 \text{ см}^3$ ($d=8 \text{ см}$, $l=18 \text{ см}$), помещенный в терморегулируемую электропечь. Печь была оснащена смотровым кварцевым окошком, позволяющим наблюдать за вспышками и свечениями в реакторе. Откачка реактора осуществлялась через присоединенную к нему систему ловушек, помещенных (при необходимости) в жидкий азот. На входе и выходе реактора были поставлены стеклянные вентили, позволяющие регулировать скорости и давление реагирующей смеси при осуществлении экспериментов в проточных (струевых) условиях.

Изучались смеси с различными соотношениями $\text{H}_2:\text{O}_2$ (2:1;6:1;8:1;10:1) и различными добавками SO_2 . Опыты проводились в интервале температур 400-500°C. Проводился хроматографический анализ на содержание SO_2 как в прореагировавшей, так и в исходной смесях. Анализ проводился на хроматографе “ЛХМ-8МД” с катарометром в качестве детектора (ток накала нити 150 мА). Параметры колонки: адсорбент – “Reoplex-400”, длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм. Газом-носителем служил гелий ($Q=25$ мл/мин).

Результаты и их обсуждение

Прежде всего изучались стехиометрические смеси $2\text{H}_2:\text{O}_2$ с добавками и без добавок SO_2 (10% от исходной водород-кислородной смеси) в интервале температур 400-500°C. Полученные результаты показывают, что добавки SO_2 практически не влияют на нижний предел самовоспламенения. Изучались различные смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2$, в которых варьировались соотношения $\text{SO}_2:\text{N}_2$. Однако смеси $2\text{H}_2:\text{O}_2$ как без добавок SO_2 , так и с добавками во всех случаях самовоспламенялись преждевременно уже в процессе напуска в реактор, и достигать давлений верхнего предела самовоспламенения не удавалось. В силу этого второй предел был получен для смесей, бедных кислородом и содержащих достаточно большие добавки азота ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$ и $8:1:0,9$). Смесей $\text{H}_2:\text{O}_2=10:1$ и $8:1$, не содержащие добавки азота, так же как и смеси $2\text{H}_2:\text{O}_2$, самовоспламенялись при напуске их в реактор. Подавляющее воздействие добавок азота на процесс, очевидно, можно связать с усилением реакции обрыва, обуславливающим второй (верхний) предел по давлению:

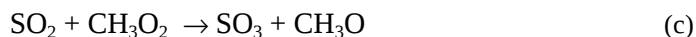


в котором азот играет более эффективную роль третьей частицы «М», чем молекулы исходных реагентов H_2 и O_2 . Как известно, второй предел определяется конкуренцией этой реакции с реакцией разветвления:



Как показывают эксперименты, добавки SO_2 оказывают более эффективное подавляющее воздействие на процесс самовоспламенения, снижая верхний предел, очевидно, обладая большим тушающим сечением, участвуя в реакции (а) в качестве третьей частицы «М» (рис. 1). Сплошная кривая описывает полуостров воспламенения в присутствии добавок SO_2 для смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$. Светлыми точками даны результаты, полученные с добавками азота ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$). Следует отметить, что при $T>410^\circ\text{C}$ смеси с добавками азота также воспламеняются уже при напуске реагирующей смеси в реактор, и поэтому

получить верхний предел для более высоких температур тоже не удалось. Следует отметить, что, хотя представленные данные демонстрируют подавляющее воздействие добавок SO_2 , вместе с тем, по данным работы [4], добавки этого газа к метан-кислородным смесям, наоборот, активизируют окисление. По выдвинутым в этих работах представлениям такое воздействие SO_2 связано с превращением относительно малоактивных перекисных радикалов CH_3O_2 и HO_2 в более активные в результате элементарных реакций:



Далее SO_2 , окисляясь перекисными радикалами по приведенным реакциям в SO_3 , одновременно вновь может восстанавливаться, реагируя с теми же радикалами:

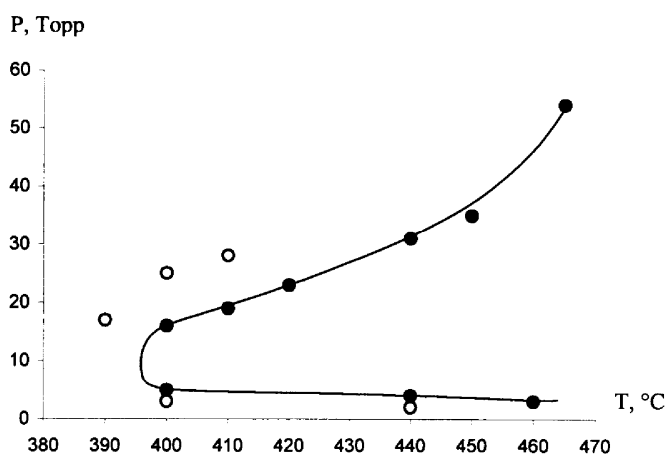
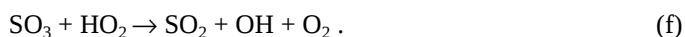
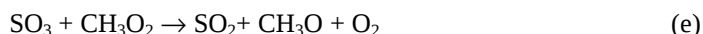


Рис. 1. Зависимость пределов самовоспламенения от температуры для смесей $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$ и $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$.

В результате добавленный SO_2 оказывает ускоряющее воздействие, мало расходуясь в общем окислительном процессе, и измеренные в этих работах накапливающиеся в процессе концентрации SO_3 не высокие и находятся в пределах величин $10^{15} \div 10^{16}$ *част/см³*.

В нашем случае над вторым пределом в области медленной реакции, где в наибольших концентрациях накапливаются радикалы HO_2 и их реакции с водородом являются лимитирующими стадиями, играя определяющую роль ($\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$), в процессе могут также реагировать с SO_2 по реакциям (d) и (f). Иначе говоря, добавки SO_2 , оказывая сильно подавляющее воздействие на процесс самовоспламенения водород-кислородных смесей, участвуя в реакции (a), в то же

время могут играть определенную активизирующую роль в области медленной реакции в результате их участия в реакциях (d) и (f).

Исходя из этого были поставлены опыты по воздействию добавок SO_2 в области медленной реакции в статических условиях. За превращением следили по изменению давления реагирующей смеси. Данные, полученные при 450 и 470°C в статических условиях, приводятся на рис. 2, соответственно. Изучались смеси $\text{H}_2:\text{O}_2=6:1$ без добавки и с добавкой SO_2 (10%). Как видно из представленных данных по изменению давления во времени, добавки SO_2 оказывают активизирующее воздействие на медленную реакцию окисления водорода. Хроматографический анализ в пределах ошибок измерений не показывал заметных изменений концентрации добавленного SO_2 до конца процесса. Наблюдаемый эффект действительно может быть следствием реакций (d) и (f), в результате которых малоактивные радикалы HO_2 могут переходить в более активные OH радикалы. Для константы скорости реакции (d) приводятся значения $K_d \leq 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$, не отмечая энергию активации. Она примерно такого же порядка (для наших температур), что и для реакции взаимодействия HO_2 с H_2 , т.е. и эта реакция такая же медленная. Относительно реакции (f) нет прямых данных, кроме предположения о возможном протекании такой реакции. Во всех случаях ускоряющее воздействие SO_2 в области медленной реакции, по данным рис. 2, очевидно.

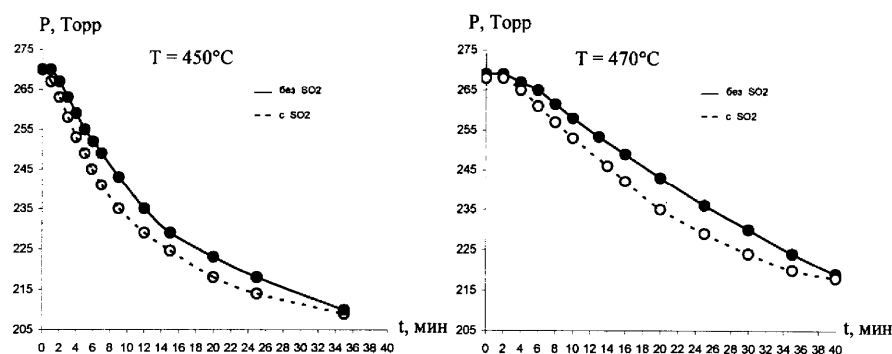


Рис. 2. Изменение давления реагирующей смеси при различных температурах для смеси $\text{H}_2:\text{O}_2=6:1$ с добавками и без добавок SO_2 (10%).

Установление истинной природы наблюдаемых эффектов по воздействию добавок SO_2 на окисление водорода над вторым пределом, очевидно, должно быть предметом отдельных исследований, что выходит за рамки поставленной в данной работе задачи.

С целью установления влияния добавок SO_2 на окисление водорода в области воспламенения были поставлены опыты в струевых (проточных) условиях осуществления процесса при давлениях ниже второго предела: $P=40 \text{ Torr}$ и $T=500^\circ\text{C}$. Опыты проводились в том же

реакторе, на входе и выходе из которого были поставлены стеклянные вентили, позволяющие регулировать скорость и давление потока. Были наблюдаемы следующие эффекты. При определенных скоростях потока в реакторе возникает и стабилизируется непрерывный пламенный режим протекания процесса. При этом стабилизированное пламя имеет желтоватый оттенок. Возникает и стабилизируется пламя в интервале времен контакта $\tau_k=0,5\div 1,5$ с. При больших временах контакта $\tau_k>1,5$ с смесь поступает в реактор и взрывается. При продолжении подачи реагирующей смеси она вновь взрывается. Очевидно, это режим последовательных вспышек.

Иначе ведет себя система при больших скоростях потока ($\tau_k<0,5$ с). Процесс протекает в колеблющемся по интенсивности пламенном режиме.

В режиме стабильного пламени был установлен факт значительного расхода SO_2 , что не наблюдалось в режиме медленного окисления в статических условиях. При этом в продуктах превращения в основном обнаруживаются сера и сероводород. Это говорит о превалировании восстановительных процессов в окисляющей среде, что является не тривиальным фактом. В данном режиме окисления водорода (внутри области самовоспламенения) ведущими активными центрами являются атомы водорода и кислорода, а также радикалы OH . Факт протекания восстановительных процессов превращения неорганических соединений под воздействием газофазных цепных реакций окисления был установлен ранее на примере сульфидов и оксидов металлов [5].

Как показывают результаты опытов по превращению SO_2 в режиме стабильного пламени, превращение добавленного диоксида серы зависит как от температуры, так и от количества добавки. Результаты этих опытов для температур 450, 470 и 500°C приводятся в таблице. Содержание SO_2 в исходной смеси варьировалось от 3 до 10%.

Таблица

Зависимость расхода (%) SO_2 от температуры для различных смесей

Состав	Температура, °C	Расход SO_2 , %
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=6:1:0,7$	450	39,4
	470	42,4
	500	40,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0,9$	450	—
	470	48,1
	500	45,8
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0,45$	450	47,1
	470	49,0
	500	51,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0,27$	450	58,3
	470	57,7
	500	—

Как видно из таблицы, доля превращенного SO_2 увеличивается (~58%) с понижением количества его в исходной смеси. Изучение наблюдаемых фактов должно стать предметом более подробных исследований.

ԾՄՄԲԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՖԵՆՈՄԵՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԻԱՆ և Ա. Ժ. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ծծմբի երկօքսիդի (SO_2) հավելումների ազդեցությունը ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի վրա ինքնաբոցավառման տիրույթում: Փորձերը իրականացվել են ստատիկ պայմաններում $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1.1$ և $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1.1$ խառնուրդների համար, $400\div 500^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում:

Հաստատված է, որ SO_2 -ի հավելումները իջեցնում են ինքնաբոցավառման վերին սահմանը ըստ ճնշման, որը բացատրվում է շղթայի խզման ռեակցիայում ($\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$) SO_2 -ի մասնակցությամբ՝ որպես երրորդ մասնիկ (M): Այդ դեպքում SO_2 -ի արգելակող ազդեցությունը ավելի արդյունավետ է, քան մոլեկուլային ազոտինը՝ N_2 : Ռեակցիայի իրականացումը ինքնաբոցավառման տիրույթում, SO_2 -ի հավելումների առկայությամբ, շիթային պայմաններում, $P=40\text{Torr}$ և $T=500^\circ\text{C}$ պարամետրերի և գազային հոսքի որոշակի արագությունների դեպքում (կոնտակտի տևողությունը $\tau_k = 0,5 \div 1,5$ վրկ) կայունանում է դեղնավուն երանգով հաստատուն բոց: Հոսքի մեծ արագությունների դեպքում ($\tau_k < 0,5$ վրկ) դիտվում է անկայուն տատանվող բոց, իսկ փոքրի դեպքում ($\tau_k > 1.5$ վրկ)՝ ինքնաբոցավառում:

Հաստատված է, որ հաստատուն բոցի ռեժիմում նկատվում է SO_2 -ի զգալի ծախս, որոշակի պայմաններում այն հասնում է մինչև 58%, իսկ ռեակցիայի արգասիքներում հայտնաբերվում են ծծմբաջրածին և ծծումբ: Միննույն ժամանակ շիթային պայմաններում ինքնաբոցավառման վերին սահմանից վերև $P=150\text{Torr}$ և 500°C դեպքում դանդաղ ռեակցիայի տիրույթում SO_2 -ի զգալի ծախս չի նկատվում:

INFLUENCE OF SULFUROUS GAS ON PHENOMENOLOGY OF HYDROGEN OXIDATION CHAIN REACTION

A. A. MANTASHYAN and A. G. MIKAYELYAN

Influence of SO_2 additives on hydrogen oxidation chain reaction in self-ignition area was studied. Experiments were carried out in static conditions for mixtures $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1.1$, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1.1$ in $T = 400\div 500^\circ\text{C}$ temperatures range.

It was established that SO_2 additives decrease self-ignition upper limit of pressure. This fact is explained by SO_2 participation in chain termination reaction $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ as the third-body (M). Moreover, termination of SO_2 turns out to be more effective than one of molecular nitrogen – N_2 . It was established that realization of the process at $P = 40 \text{ Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$ with SO_2 additives in flow conditions at certain velocities of gas flow (residence times $\tau_R = 0,5 \div 1,5 \text{ sec}$) allows to stabilize flame with yellowish tint. At more high flow velocities ($\tau_R < 0,5 \text{ sec}$), non-stable and oscillating flame is observed. At low flow velocities ($\tau_R > 1,5 \text{ sec}$), ignition is observed.

It was established that in flame mode takes place significant consumption of SO_2 , achieving in certain conditions 58%. H_2S and sulfur are detected in reaction products. In

the same time in flow conditions above the second self-ignition limit at $P = 150 \text{ Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$ (in slow reaction area) significant consumption of SO_2 is not observed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kallend A.S.* // Combustion and Flame, 1972, v. 19, p. 227.
- [2] *Michael R. Zachariah, Owen I. Smith* // Combustion and Flame, 1987, v. 69, №2, p. №5.
- [3] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, № 4, с. 130.
- [4] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т. 21, № 11, с. 33.
- [5] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, № v.15, 4, p.545.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, № 1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

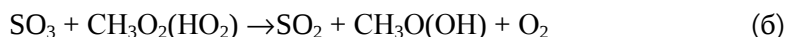
**ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ SO₂
В СТРУЕВЫХ УСЛОВИЯХ**

А. М. АВЕТИСЯН и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 10 II 2005

Изучена кинетика процесса окисления метана в струевых условиях при атмосферном давлении с различными добавками двуокиси серы. Процесс изучался в интервале температур 425÷500° С для реагирующих метан-кислородных смесей составов CH₄:O₂=1:1 и CH₄:O₂=1:1,5. Установлено, что добавки SO₂ ускоряют цепную реакцию окисления метана, увеличивают глубину превращения исходных реагентов, интенсифицируют процессы образования продуктов реакции. Показано, что при этом SO₂, активизируя развитие цепной реакции, сам окисляется до SO₃ и вновь восстанавливается в SO₂. Кинетическая кривая накопления SO₃ проходит через максимум, что объяснено в рамках предположений об одновременном протекании двух конкурирующих реакций SO₂ и SO₃ с перекисными радикалами:

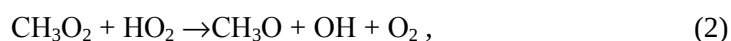
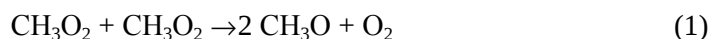


Установлено, что с уменьшением количества добавляемого в реагирующую смесь SO₂ доля образовавшегося SO₃, т.е. соотношение (SO₃)/(SO₂). Рис. 7, табл. 1, би.

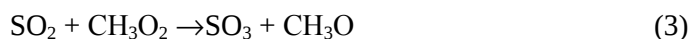
Рис. 7, табл. 1, библи. ссылок 3.

Ранее было изучено влияние двуоксида серы SO₂ на окисление метана в статических условиях [1,2]. Был установлен ускоряющий эффект добавок SO₂ на окисление метана и зафиксирован факт образования SO₃ на начальных стадиях процесса. При этом заметного изменения концентрации SO₂ в реагирующей системе по ходу процесса от начала до конца не наблюдалось. Эти результаты были интерпретированы следующим образом. Алкилперекисные радикалы CH₃O₂ и радикалы HO₂, накапливающиеся в наибольших концентрациях при

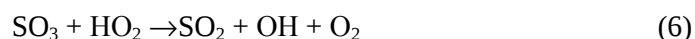
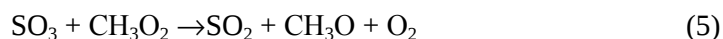
окислении метана, будучи малоактивными и переходящими в более активные радикалы CH_3O и OH в результате квадратичных реакций:



в присутствии SO_2 могут реагировать с SO_2 по реакциям:



также способствуя образованию более активных центров. В результате окислительный процесс будет активизироваться уже на начальных стадиях, когда концентрации перекисных радикалов еще низкие, и реакции (1) и (2) малоэффективны, а т.к. концентрации добавленного SO_2 значительно превышают концентрации радикалов (на много порядков), вклад реакций (3) и (4) в развитие процесса должен быть значительным. Тот факт, что SO_3 не накапливается как продукт окисления в конце процесса и обнаруживается лишь на начальных его стадиях, а концентрация SO_2 на протяжении всего процесса остается практически неизменной, был интерпретирован как результат дальнейшего превращения SO_3 по реакциям:



Действительно, можно предполагать, что SO_3 -газ должен быть не менее активным, чем SO_2 , поэтому реакции (5), (6) столь же вероятны, что и реакции (3), (4). В результате SO_2 , оказывая ускоряющее воздействие на окислительный процесс в целом, сам практически не будет расходоваться, одновременно окисляясь (реакции (3) и (4)) и восстанавливаясь (реакции (5) и (6)).

Следует отметить, что газофазные элементарные реакции с участием SO_2 и SO_3 мало изучены и в литературе прямых экспериментальных данных об их протекании нет. Между тем, серосодержащие соединения, а в конечном счете SO_2 , могут играть определенную роль при горении топлив с такими примесями. Исследования этих процессов представляются важными как с точки зрения химии горения, так и создания процессов утилизации SO_2 из отходящих промышленных газовых отходов путем окисления его в легкоулавливаемый SO_3 - газ.

В связи с отмеченными выше обстоятельствами в данной работе поставлена цель изучить окисление метана в присутствии добавок SO_2 в струевых условиях при малых временах контакта (на начальных стадиях процесса), что позволит, накапливая SO_3 , изучить кинетические особенности превращения SO_2 в SO_3 .

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в струевых условиях. Компоненты газовой реагирующей смеси брались непосредственно из стандартных металлических газовых баллонов, которые были снабжены газовыми редукторами и игольчатыми вентилями для обеспечения регулирования необходимого соотношения компонентов. Составы и расход компонентов реакционной смеси контролировались с помощью реометров. Для обеспечения однородности реакционной смеси газы предварительно поступали в два последовательно соединенных смесителя (цилиндрический и шаровой), помещенных до реактора. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд объемом $V = 400 \text{ см}^3$ ($d = 5 \text{ см}$, $l = 19 \text{ см}$), обогреваемый терморегулируемой электрической печью.

Опыты проводились в диапазоне температур $425 \div 500^\circ \text{C}$ для двух газовых смесей: $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1,5$ с различными добавками SO_2 ($0,125 \div 15\%$ от исходной метан-кислородной смеси). Пробы для газофазного анализа отбирались непосредственно на входе и выходе реактора. CH_4 , O_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_3OH и SO_2 анализировались хроматографически. С целью коррекции результатов хроматографического анализа газовых компонентов в реагирующую смесь добавлялся инертный газ – азот. Отношение значений пиков азота на хроматограммах на выходе из реактора и на входе являлось поправочным коэффициентом, учитывающим изменения мольного соотношения газов в результате реакции.

CH_4 , CO и H_2 анализировались на газовом хроматографе с комбинированным детектором, позволяющим анализировать как горючие компоненты (по тепловому эффекту их сгорания), так и негорючие газы (по эффекту теплопроводности). Колонка была заполнена активированным углем АГ-3. Газом-носителем служил аргон ($Q = 90 \text{ мл/мин}$) и воздух ($Q = 60 \text{ мл/мин}$).

Анализ метанола проводился на хроматографе “ЛХМ-72” с использованием ионизационно-пламенного детектора (ДИП). Газом-носителем служил азот ($Q = 60 \text{ мл/мин}$). Параметры колонки: адсорбент – “Порапак-Q”, длина 2,5 м, внутренний диаметр 3 мм, температура 120°C .

Хроматографический анализ O_2 , N_2 проводился также на газовом хроматографе “ЛХМ-72”, но в качестве детектора использовался катарометр (ток накала нити 150 мА). Параметры колонки: адсорбент – “Молекулярное сито”, длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм, $T = 25^\circ \text{C}$. Газом-носителем служил гелий ($Q = 60 \text{ мл/мин}$).

Сернистый газ SO_2 анализировали на хроматографе “ЛХМ-8МД” с катарометром в качестве детектора (ток накала нити 150 мА). Парамет-

ры колонки: адсорбент – “Reoplex-400”, длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм. Газом-носителем служил гелий ($Q = 25 \text{ мл/мин}$).

Для анализа формальдегида и перекисей установка была снабжена специальными ловушками, в которых вымораживались компоненты газовой смеси на выходе из реактора. К содержимому ловушек добавлялась вода, и полученные растворы анализировались.

Формальдегид и перекись водорода анализировались фотоколориметрическим методом на фотоколориметре “ФЭК-2”. Для анализа формальдегида использовалась хроматроповая кислота, а для анализа перекиси водорода – реактив титана.

С целью проведения анализа SO_3 выход реактора соединялся с дефлегматором со сборником, заполненным 90% раствором изопропилового спирта, где собирался конденсат. Улавливание SO_3 имело место в барбатерах с 80% водным раствором изопропилового спирта с целью ингибирования окисления SO_2 , улавливаемого вместе с SO_3 . Растворы из сборника дефлегматора и барбаторов смешивались, затем бралась проба для анализа SO_3 .

Серный ангидрид SO_3 анализировали с использованием реактива на SO_4^{2-} ионы (солянокислый раствор BaCl_2) нефелометрическим методом.

Результаты и их обсуждения

Окисление метана на проточной установке изучалось как с добавками SO_2 , так и без добавок при атмосферном давлении реагирующей смеси. Наиболее подробно процесс изучался при 500°C и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$. Как и в статических условиях осуществления процесса [1,2], добавки SO_2 в струевых условиях ускоряют процесс, увеличивая глубину превращения уже на начальных стадиях при малых временах контакта (малых временах прохождения реагирующей газовой смеси через реактор). В таблице приводятся результаты, полученные при времени контакта $\tau = 20 \text{ с}$.

Таблица

**Влияние добавок SO_2 на расход CH_4 и O_2 при времени контакта 20 с. Реагирующая смесь-
 $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$, при атмосферном давлении
($P = 650 \text{ Торр}$), $T = 500^\circ \text{C}$**

	Добавки SO_2 в % от метан-кислородной смеси						
	0	0,125	0,25	0,5	1	4	7
Расход CH_4 , (%)	4	19	22	23	26	22	23
Расход O_2 , (%)	7	37	40	42	46	47	42

Как видно из таблицы, добавки SO_2 даже в незначительных количествах (всего лишь 0,125% от метан-кислородной смеси) оказы-

вают существенное ускоряющее воздействие. Так, расход метана при малых временах контакта (20 с), т. е. на начальных стадиях развивающегося процесса, в результате добавок SO_2 увеличивается от 4 до 19, а кислорода – от 7 до 37%. При добавках даже в 1% при этом времени контакта процесс развивается настолько интенсивно, что расход кислорода достигает практически ~ 50, а метана ~ 26%. Дальнейшее увеличение SO_2 в исходной реагирующей смеси мало влияет на интенсивность процесса на конечных стадиях его протекания, очевидно, из-за существенного расхода кислорода, т.к. в данной смеси содержание кислорода вдвое меньше против стехиометрической.

Кинетика процесса по расходу реагентов и накоплению продуктов в широком диапазоне времен контактов изучалась с добавками SO_2 и без при 500°C на примере смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$. Содержание добавленного SO_2 составляет 10% от метан-кислородной смеси. Экспериментальные данные приводятся на рис. 1-3.

Ускоряющее воздействие SO_2 видно при сравнении кинетических кривых как расхода исходных реагентов, так и накопления продуктов окисления для смесей с добавкой и без добавки SO_2 . Добавки SO_2 сокращают период индукции, обеспечивая 2,5-3% расхода CH_4 и O_2 уже при времени контакта 10 с, тогда как при этом времени контакта в отсутствие добавки SO_2 ни метан, ни кислород не расходуются (рис. 1). Заметный расход метана (~ 1,5%) и кислорода (~ 5%) в этом случае начинает наблюдаться только при $\tau = 15$ с. В то же время в смеси с добавкой SO_2 при $\tau = 15$ с расход CH_4 достигает ~ 20, а O_2 ~ 40÷45%. С дальнейшим увеличением времени контакта (рост глубины превращения уменьшается как в смеси с SO_2 , так и без. Очевидно, это замедление или своеобразное торможение для смесей как с добавкой SO_2 , так и без, как отмечалось выше, связано с расходом кислорода в реагирующей смеси.

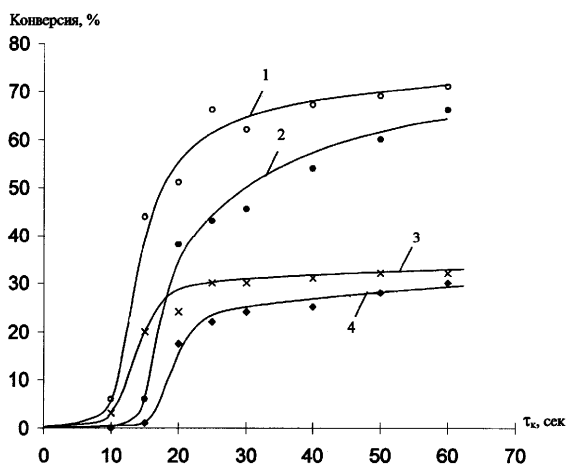


Рис. 1. Кинетика расхода кислорода (1), (2) и метана (3), (4) при 500°C для смесей, %: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$.

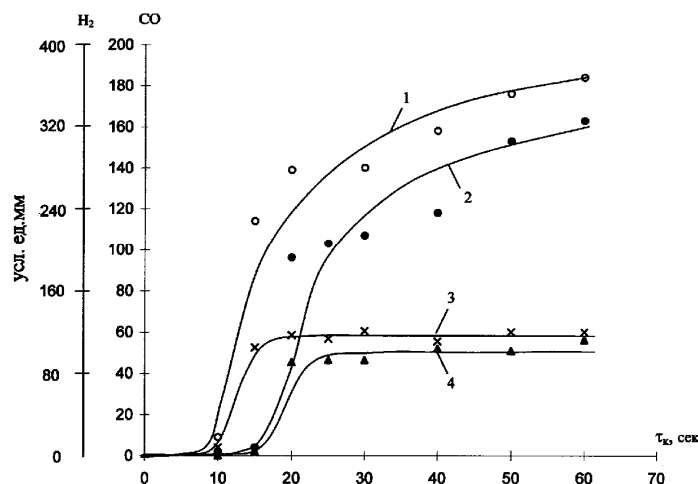


Рис. 2. Кинетика накопления монооксида углерода (1), (2) и водорода (3), (4) при $T=500^{\circ}\text{C}$ для смесей: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$.

Аналогичные кинетические зависимости наблюдаются и для накопления продуктов реакции – CO , H_2 (рис. 2). Если добавки SO_2 сокращают период индукции их образования и увеличивают выход по сравнению со смесью, не содержащей SO_2 , при одних и тех же временах контакта, то на выход метилового спирта CH_3OH оказывают отрицательное воздействие (рис. 3). Концентрация метилового спирта проходит через максимум, т.к. будучи более активным промежуточным продуктом, наряду с образованием имеет место и его дальнейшее окисление. Однако следует отметить, что с увеличением добавки SO_2 максимальная концентрация этого продукта несколько уменьшается, смещаясь в сторону малых времен контакта. На рис. 3 приведены также концентрации CH_3OH , измеренные и для других количеств SO_2 (5 и 15%). Экспериментально измеренные значения получены при постоянном времени контакта $\tau = 25\text{ c}$, при котором достигается максимальная концентрация при окислении метана без добавок SO_2 . С увеличением содержания SO_2 в реагирующей смеси концентрация CH_3OH уменьшается. Этот эффект и смещение максимумов кинетических кривых накопления CH_3OH в сторону малых времен контакта наблюдались и в работе [2] при изучении процесса в статических условиях. Нам не удалось методом фотоколориметрии проанализировать другой промежуточный продукт реакции – формальдегид, накапливаемый вместе с другими продуктами в ловушке на выходе из реактора. Наличие растворенного SO_2 в конденсате мешало такому анализу.

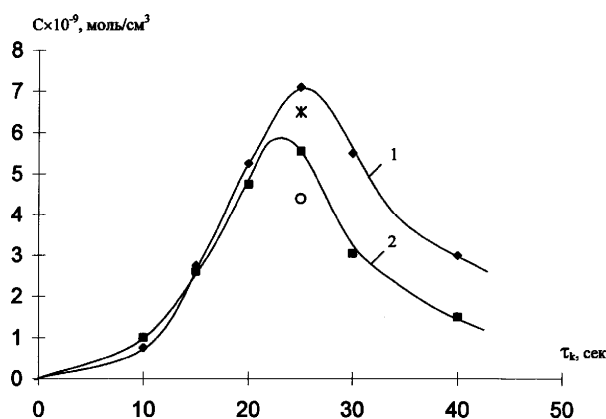


Рис. 3. Кинетика накопления метанола при 500° С для смесей: (1) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$; (2) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,2:0,2$ (*) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,1:0,3$; (o) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,3:0,1$.

На рис. 4 приводится кинетика накопления SO_3 – продукта окисления SO_2 . Она получена для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$. Содержание добавленного SO_2 в этом случае также составляет 10% от метан-кислородной смеси. Кинетическая кривая SO_3 проходит через максимум, что характерно для кинетики накопления промежуточного продукта. Это обстоятельство свидетельствует о том, что, как и предполагалось в работе [2], SO_3 образуется и расходуется по ходу окисления метана. Максимальная концентрация SO_3 достигается при времени контакта 20 с и не превышает величины $\sim 10^{15}$ част./см³. Время достижения максимальной концентрации SO_3 согласуется с кинетическими данными по расходу исходных реагентов и накоплению продуктов реакции окисления метана, следуя кинетике окислительного процесса в целом.

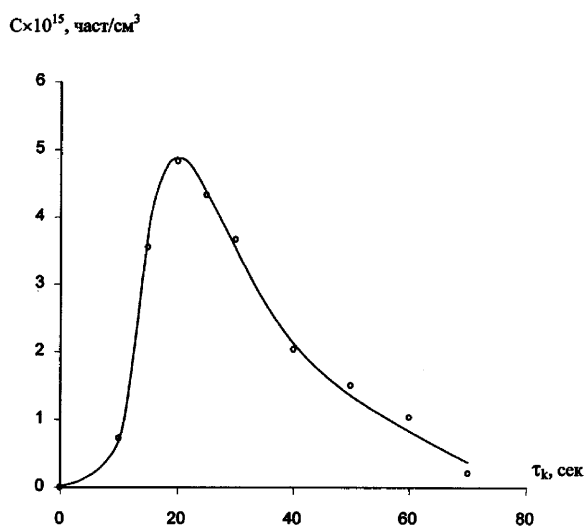


Рис. 4. Кинетика накопления SO_3 при 500° С для смеси: $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$.

Вместе с тем, во всем изученном диапазоне времен контакта в процессе окисления заметных изменений концентрации SO_2 (в пределах ошибок измерений) не наблюдается. Этот результат, естественно, связан с тем, что концентрация SO_3 существенно ниже концентрации добавленного в реагирующую смесь SO_2 , и в данном эксперименте отношение концентрации SO_3 к концентрации исходного SO_2 составляет всего 0,7%. Эти небольшие изменения действительно находятся в пределах точности измерений концентрации SO_2 хроматографическим методом, поэтому существенные изменения концентрации не обнаруживаются, и складывается впечатление, что SO_2 не расходуется.

Прохождение кинетической кривой SO_3 через максимум, т.е. образование и расход его по ходу процесса, и ускоряющее воздействие на окислительный процесс добавленного SO_2 действительно говорят в пользу выдвинутых представлений о протекании реакций (3)–(6), в которых SO_2 окисляется и вновь восстанавливается, переводя менее активные радикалы CH_3O_2 и HO_2 в более активные CH_3O и OH , тем самым активизируя окисление метана в целом. Динамика процесса образования и восстановления SO_3 может быть представлена дифференциальным уравнением:

$$\frac{d(SO_3)}{dt} = k_3(SO_2)(CH_3O_2) + k_4(SO_2)(HO_2) - k_5(SO_3)(CH_3O_2) - k_6(SO_3)(HO_2) =$$

$$[k_3(CH_3O_2) + k_4(HO_2)](SO_2) - [k_5(CH_3O_2) + k_6(HO_2)](SO_3),$$

из которого следует также, что эта зависимость в свою очередь является функцией распределения концентраций радикалов CH_3O_2 и HO_2 в окислительном процессе по ходу его протекания. В эксперименте при каждом времени контакта в реакторе будет устанавливаться квазистационарный режим с определенными средними концентрациями радикалов.

Кинетический анализ методом математического моделирования механизма окисления метана (состоящего из 43 элементарных актов [3]), дополненного реакциями (3)–(6), показывает, что при определенных значениях констант скоростей этих элементарных реакций концентрация SO_3 действительно может проходить через максимум.

Активизирующее воздействие SO_2 на окисление метана наблюдается во всем изученном диапазоне температур $425 \div 500^\circ \text{C}$. На рис. 5 и 6 приводятся данные для смеси $CH_4:O_2:SO_2:N_2 = 1:1,5:0,25:0,5$. Добавленный SO_2 в этом случае также составлял 10% в исходной реагирующей смеси. При всех температурах опыты проводились при одном и том же постоянном, однако большом времени контакта 2 мин, т.к. при низких температурах скорость окисления метана понижается и периоды индукции увеличиваются. Как видно из рисунков, глубина расхода метана и кислорода при всех температурах в присутствии SO_2

больше, чем в отсутствие. Представленные кривые температурных зависимостей имеют одинаковый характер и создают впечатление, что добавки SO_2 в основном активизируют реакции продолжения цепи, а не разветвления. Однако эти вопросы требуют постановки специальных исследований.

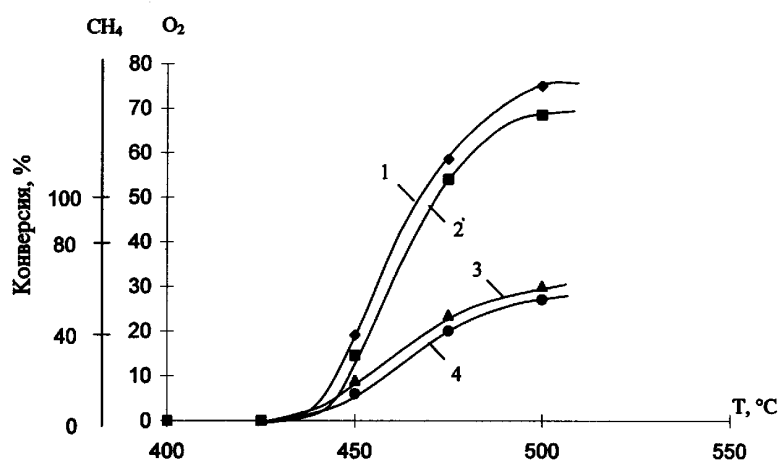


Рис. 5. Зависимость степени превращения кислорода (1), (2) и метана (3), (4) от температуры при времени контакта 2 мин для смесей: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,25:0,5$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,75$.

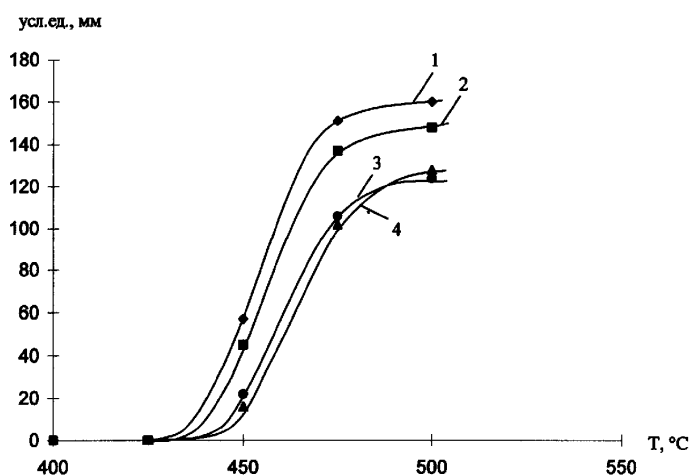


Рис. 6. Зависимость выхода монооксида углерода (1), (2) и водорода (3), (4) от температуры при времени контакта 2 мин для смесей: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,25:0,5$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,75$.

Эксперименты с различными добавками SO_2 в реагирующую смесь показывают, что, несмотря на возрастание активизирующего воздействия, с увеличением концентрации добавленного SO_2 максимальная концентрация образовавшегося SO_3 меняется незначительно. Однако вследствие этого с уменьшением концентрации SO_2 в исходной смеси увеличивается процент превращенного SO_2 в SO_3 . На рис. 7 пред-

ставлены данные, полученные при добавлении в исходную смесь $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ различных количеств SO_2 . Опыты проводились при 500°C и постоянном времени контакта 20 с.

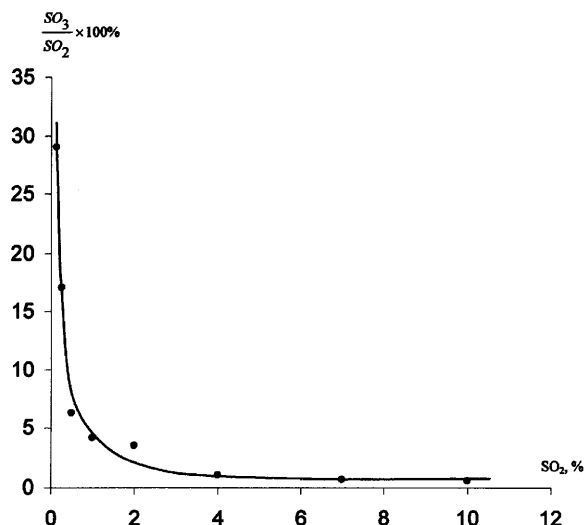


Рис. 7. Зависимость соотношения $[\text{SO}_3]/[\text{SO}_2]_0$ в процентах от начальной концентрации SO_2 при 500°C и времени контакта 20 с для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$.

Как видно, с понижением содержания SO_2 в исходной смеси процент превращенного SO_2 в SO_3 возрастает нелинейно: от 0,7 при содержании SO_2 10% в исходной смеси до 29 при содержании SO_2 0,125%. Полученная зависимость описывается эмпирическим уравнением

$$Y = 4,1 \cdot X^{-1,04},$$

где $Y - (\text{SO}_3/\text{SO}_2)$, %, а X – содержание SO_2 в реагирующей смеси, %.

Эти результаты показывают, что на практике при утилизации SO_2 из отходящих производственных газов данным путем процент превращенного SO_2 в SO_3 будет тем больше, чем меньше содержание сернистого газа в этих газовых выбросах.

Таким образом, полученные результаты показывают, что сернистый газ SO_2 в среде цепной реакции окисляется в SO_3 и вновь восстанавливается. В результате концентрация SO_3 проходит через максимум и не достигает больших величин. Однако оба эти процесса (окисления и восстановления оксидов серы) переводят малоактивные пероксидные радикалы CH_3O_2 и HO_2 в более активные радикалы CH_3O и OH (реакции (3)-(6)), активизируя развитие процесса. Эти результаты могут представлять интерес для понимания химии процессов горения топлив, содержащих серу или ее соединения. Очевидно, наличие SO_2 может оказать влияние на пределы и времена задержки самовоспламенения в целом, на полноту горения и химический состав продуктов сгорания.

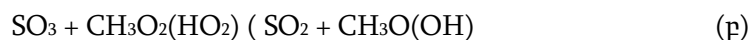
В итоге полученные результаты вскрывают новые аспекты реакций оксидов серы и выдвигают необходимость количественного изучения элементарных реакций оксидов серы со свободными радикалами. Эти новые вопросы реакционной способности могут иметь общее значение для теории химического превращения. С практической точки зрения применение цепного процесса окисления природного газа в струевых условиях позволит окислить SO_2 в SO_3 , улавливая и утилизируя его в поглотителях в виде олеума.

Выражаем особую благодарность Э.М.Макарян за помощь в проведении экспериментов.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ SO_2 -Ի ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՇԻԹԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման պրոցեսի կինետիկան շիթային պայմաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ ծծմբի երկօքսիդի տարբեր հավելումներով: Պրոցեսը ուսումնասիրված է $425 \div 500^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$ և $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1,5$ բաղադրությամբ մեթան-թթվածին խառնուրդների համար: Հաստատված է, որ SO_2 -ի հավելումները արագացնում են մեթանի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան, մեծացնում են ելանյութերի փոխարկման խորությունը, ինտենսիվացնում են ռեակցիայի արգասիքների առաջացման պրոցեսները: Ցույց է տրված, որ SO_2 -ը այդ դեպքում, ակտիվացնելով շղթայի զարգացումը, ինքը օքսիդանում է մինչև SO_3 և կրկին վերականգնվում է SO_2 -ի: SO_3 -ի կուտակման կինետիկական կորը անցնում է մաքսիմումով, որը բացատրվում է պերօքսիդային ռադիկալների հետ SO_2 -ի և SO_3 -ի մրցակցող երկու ռեակցիաների միաժամանակյա ընթացքով:

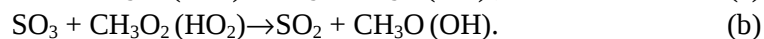
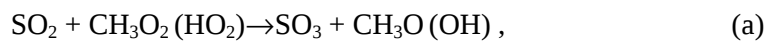


Հաստատված է, որ փոխազդող խառնուրդին ավելացվող SO_2 -ի քանակի փոքրացմանը զուգընթաց առաջացող SO_3 -ի պարունակությունը՝ այսինքն $(\text{SO}_3)/(\text{SO}_2)$ հարաբերությունը, աճում է ոչ գծայնորեն:

OXIDATION OF METHANE WITH SO_2 ADDITIVES IN FLOW CONDITIONS

A. M. AVETISYAN and A. A. MANTASHYAN

The kinetics of methane oxidation in flow conditions under atmosphere pressure with different additives of SO_2 was studied. The process was carried out at $T = 425 - 500^\circ\text{C}$ for reactive methane-oxygen mixtures $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ and $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1,5$. It was established that SO_2 additives accelerate chain reaction of methane oxidation, increase the transformation depth of initial reagents, and intensify the processes of reaction products formation. It was shown that in this case SO_2 , activating development of chain reaction, oxidizes itself to SO_3 and again reduces to SO_2 . Kinetic curve of SO_3 accumulation passes over maximum. It is explained in the context of assumption about simultaneous occurrence of two competitive reactions of SO_2 and SO_3 with peroxy radicals:



It was also established that with decreasing of SO₂ content (adding to initial reactive mixture), yield of SO₃, i.e. SO₃/ SO₂ ratio increases nonlinearly.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 130.
- [2] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с. 5.
- [3] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A.* // Chem. Phys. Reports, 2000, v. 19, №2, p. 419.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №1-2, 2005** Химический журнал Армении

УДК 536.46 : 546.281.261

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ BN-B₄C
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

Г. Л. ХАЧАТРЯН

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

Поступило 28 XII 2004

Изучены возможности синтеза композиционных порошков BN-B₄C в режиме горения. Выявлено, что данный композит не может быть получен непосредственно из элементов. С этой целью использовался метод активированного горения, при котором в качестве активного компонента использовались неорганический окислитель и меламина (играющий роль карбидизирующего и азотирующего агента). Установлено, что плотность исходного образца оказывает решающее воздействие на параметры горения, а также на состав получаемых продуктов. Продукты сгорания подвергались рентгенофазовому, химическому и микроскопическому анализам. Оценено влияние газифицирующихся компонентов на средний характерный размер частиц продукта.

Рис. 7, библи. ссылок 3.

С 90-х годов прошлого века значительно расширились области применения нитрида бора в различных областях современной техники благодаря его неординарным химическим, механическим, оптическим и электрическим свойствам. Указанные свойства сохраняются в широком температурном диапазоне, где нитрид бора проявляет высокую стойкость (в инертном и восстановительном средах – до 1800, в вакууме – до 1400 и в окислительной среде – до 1100°C).

Карбид бора относится к числу самых твердых веществ по шкале Мооса: располагается после алмаза и кубического нитрида бора. При температуре 1300°C его твердость больше, чем у алмаза, и при этом он обладает высокой стойкостью. Можно ожидать, что сочетание нитрида и карбида бора (в виде композита BN-B₄C) позволит совместить также их физико-механические и химические свойства. Композит BN-B₄C выделяется своими термоизоляционными и термостойкими свойствами, благодаря чему он может выдержать прямое воздействие жидких

металлов, солей и сплавов [1]. Благодаря этому композит BN-B₄C широко применяется для изготовления электроизоляторов, пленок, термостойких прокладок и т.д. [1-3].

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления. Для осуществления реакции из заранее хорошо смешанной смеси порошков изготавливаются цилиндрические образцы диаметром 20-55 мм, высотой 40-50 мм, относительной плотностью 0,3-0,4 и инициируется горение в азоте или аргоне при давлении от 10 до 70 атм. Для приготовления исходной шихты применялись: полиборид магния (MgB₁₂) с размером частиц менее 25 мкм (для 50%: $\mu_{\text{MgB}_{12}} < 5$ мкм), аморфный бор (характеристические размеры частиц меньше 8 мкм (для 50%: $\mu_{\text{B}} < 2,3$ мкм), порошкообразный политетрафторэтилен ((C₂F₄)_n) марки “ФТ-4”, порошкообразный меламин (C₃H₆N₆) и нитрат аммония. Максимальные температуры горения (T_г) измерялись вольфрам-рениевой термопарой толщиной 0,1 мм. Среднее значение линейной скорости горения (U_г) определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Горение образца инициировалось с верхнего торца с помощью вольфрамовой спирали. Сгоревшие образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

Результаты и их обсуждение

Известно, что нитрид бора можно получить при непосредственном взаимодействии элементов. Согласно термодинамическим расчетам, при взаимодействии бора с азотом развиваются высокие адиабатические температуры горения (>3000°C), превосходящие температуру диссоциации нитрида бора (T_{дис.} = 2500°C). Очевидно, что при таких условиях синтез нитрида бора практически невозможен. Для снижения температуры горения применялся метод термического разбавления. В качестве разбавителя применялся нитрид бора, которой и является конечным продуктом.

В отличие от системы B-N₂, взаимодействие между бором и углеродом характеризуется слабой экзотермичностью, что не обеспечивает самораспространяющийся режим протекания реакции горения. В этом случае максимальная адиабатическая температура горения не превосходит 600°C. Можно предположить, что, совмещая реакции B+N₂ и B+C, можно получить композит BN-B₄C, где вторая реакция осуществляется за счет тепла первой, поскольку она имеет большую экзотермичность.

Термодинамические анализы, проведенные в системе В-N-C, показали, что большие количества азота приводят к азотированию карбида бора, в результате чего образуется нитрид бора и свободная сажа. Согласно тем же анализам, взаимодействие карбида бора с азотом также высокоэзотермичное, и адиабатическая температура горения превышает 2800°C. Эти данные были подтверждены экспериментально: при азотировании смеси В-nC образовались только нитрид бора и свободная сажа. Как показали химические анализы, конечные продукты содержат столько связанного азота, сколько соответствует полному азотированию бора. Карбид бора не образуется в широких диапазонах температуры и скорости горения. Параметры горения изменялись с помощью изменения давления, диаметра образца, содержания разбавителя и т.д.

Чтобы контролировать количество проникающего в пористый образец азота (фильтрация), проводились эксперименты, в которых вместо азота была применена газовая смесь Ar/N_2 . Однако, как показали эксперименты, таким путем также невозможно получить композит $\text{BN-B}_4\text{C}$.

Другой подход для решения задачи – это применение азотсодержащего органического вещества. Для уточнения этого предположения проводился предварительный термодинамический анализ для выяснения возможности горения в системах В(применился в виде MgB_{12})- $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ ($\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ – меламина, уротропин, дициандиамида и т.д.) и получения целевого композита. Основываясь на эти расчеты, в качестве наиболее подходящего реагента был выбран меламин. При использовании последнего в качестве карбидизирующего и азотирующего реагента в исходную смесь было также введено некоторое количество нитрата аммония, что обеспечивало высокие температуры и благоприятствовало образованию нужного композита.

Предварительные эксперименты подтвердили правомерность подобного подхода. С помощью химического и рентгенофазового анализов продуктов сгорания было показано, что конечный продукт представляет собой смесь карбида и нитрида бора. Причем на поперечных обломках образцов четко прослеживается слоистая структура (поочередное расположение черных и белых слоев), и каждый слой имеет толщину порядка 0,5-2 мм. Толщины и взаимное расположение этих слоев в значительной степени определяются плотностью исходного образца.

Чтобы оценить влияние нитрата аммония, изучались закономерности горения образцов с различными содержаниями этого вещества (рис.1). Как видно от рисунка, с повышением количества нитрата аммония температура горения медленно повышается, а скорость горения имеет тенденцию быстрого нарастания. Такое воздействие про-

тора позволяет представить приблизительный механизм горения. Выяснилось, что нитрат аммония оказывает двойное воздействие.

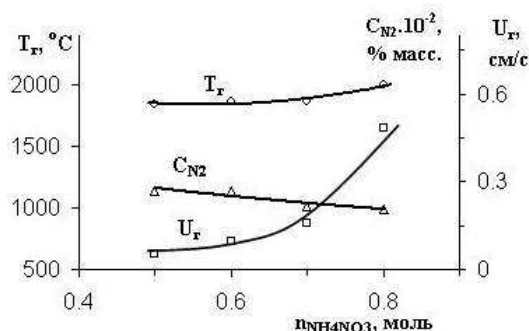


Рис. 1. Зависимость параметров горения системы $\text{MgB}_{12} + 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + n\text{NH}_4\text{NO}_3$ от количества нитрата при $P_{\text{At}} = 25 \text{ атм.}$

Во-первых, при взаимодействии избытка меламина с нитратом аммония выделяется большое количество тепла, которое нагревает образец, и дальнейший процесс карбидизации и азотирования бора протекает в предварительно подогретом образце. Одновременно оставшийся меламина разлагается, выделяя азот (аммиак), благодаря чему процесс протекает по схеме твердое+газ. Низкотемпературное разложение меламина четко регистрируется на профилях горения (рис. 2).

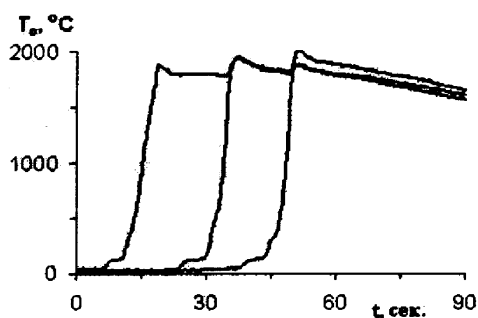


Рис. 2. Температурные профили сгорания системы $\text{MgB}_{12} - 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ при $P_{\text{At}} = 25 \text{ атм.}$

В качестве доказательства вышеуказанной очередности протекания процесса можно отметить появление предела горения при повышении плотности: при больших плотностях газификация меламина затрудняется, поэтому инициировать процесс горения при высоких плотностях не удастся.

Проведенные исследования показали, что при малых количествах нитрата аммония горение не инициируется, а большие количества нежелательны, поскольку процесс протекает очень бурно и давление резко повышается. Поэтому на основе экспериментальных данных было выбрано определенное оптимальное количество нитрата аммония.

Оценка влияния плотности исходного образца проводилась на основе исследования зависимостей параметров горения от плотности образца. Согласно экспериментам, повышение плотности оказывает отрицательное воздействие на однородность конечных продуктов: в них начинает доминировать черная фракция, а на поперечных обломках образцов видны черные кружки. В отличие от этого при малых плотностях получается довольно однородный белый продукт. При постепенном повышении плотности появляется предел горения (рис. 3).

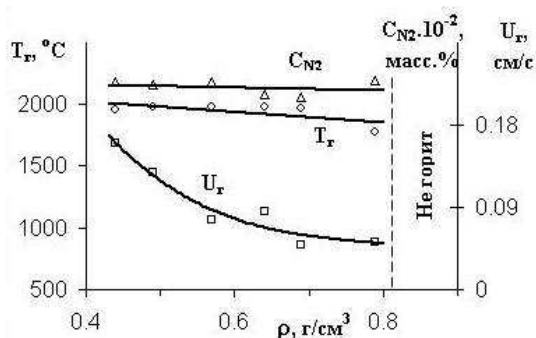


Рис. 3. Зависимость параметров горения системы $\text{MgB}_{12} + 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 0,5\text{NH}_4\text{O}_3$ от плотности исходной таблетки при $P_{\text{At}} = 25 \text{ атм.}$

Чтобы выявить соотношение фаз в пределах каждого слоя, они бережно разделялись друг от друга и подвергались рентгенофазовому анализу. Согласно полученным данным, белый слой содержит смесь BN и B_4C (рис. 4а), черный слой содержал только нитрид бора (рис. 4б), а рефлексy, соответствующие карбиду бора, полностью отсутствовали. В этом случае черный цвет, по-видимому, обусловлен наличием свободного углерода (в виде сажи).

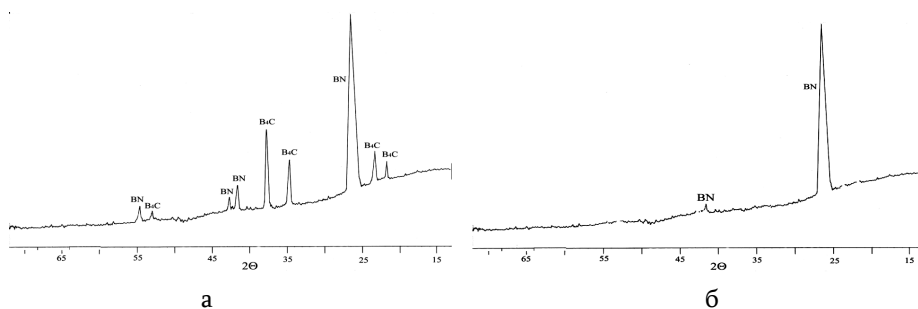


Рис. 4. Рентгенограммы продукта сгорания системы $\text{MgB}_{12} + 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 0,5\text{NH}_4\text{O}_3$: а) белый слой; б) черный слой.

Согласно рентгенофазовому анализу, выбросы, сопровождающие горение (в основном образуются перед фронтом горения), содержат меламина, нитрид бора с большим содержанием бора ($\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$) и свободный бор. Как показали рентгенофазовые анализы закаленных

образцов, в промежуточных стадиях в основном образуются оксид магния, нитрид бора с большим содержанием бора, малые количества карбидов бора ($(B_{0.9}C_{0.1})_{45.7}$, $B_{13}C$), свободный бор, а также некоторое количество нитрида бора (рис. 5). Следовательно, можно предположить, что азотирование бора начинается во фронте горения и заканчивается в зоне вторичного структурообразования. На этом этапе образуется также карбид бора.

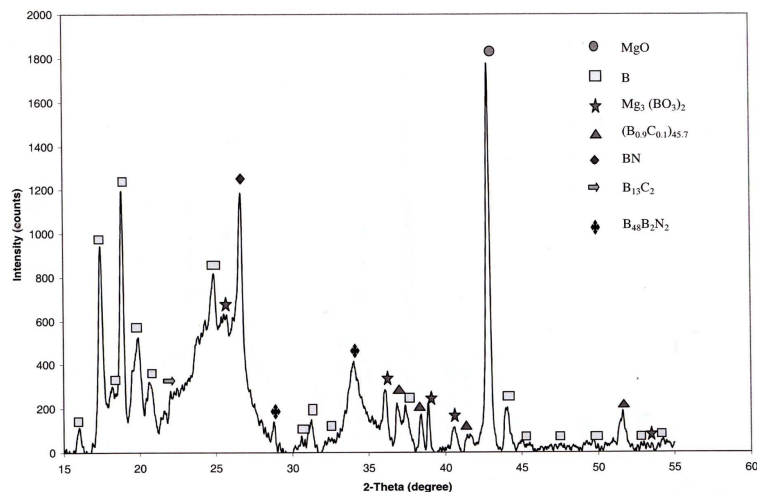


Рис. 5. Рентгенограмма закаленного продукта сгорания системы $MgB_{12}+0,8C_3H_6N_6+0,5NH_4O_3$.

Согласно микроскопическим анализам, в белых слоях присутствуют четко выраженные ромбоэдрические кристаллы (по всей вероятности, B_4C , поскольку нитрид бора имеет слоистую структуру и гексагонален), которые окружены боле мелкими зернами (рис. 6).

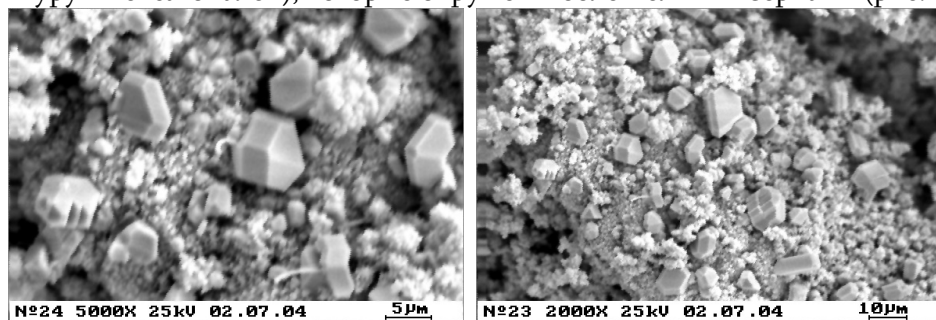


Рис. 6. Микроструктура продукта сгорания системы $MgB_{12}+0,8C_3H_6N_6+0,5NH_4O_3$ (белый слой).

Согласно вышеупомянутому механизму горения и фазообразования, повышение давления аргона должно оказать благоприятное воздействие на процесс горения, поскольку оно препятствует удалению

продуктов разложения меламина. Это предположение было подтверждено экспериментально, согласно которому, при повышении давления скорость горения увеличивается, а температура почти не изменяется (рис. 7). Учитывая изменения параметров горения и качественный состав получаемых продуктов, дальнейшие опыты проводились при давлении аргона 25 атм.

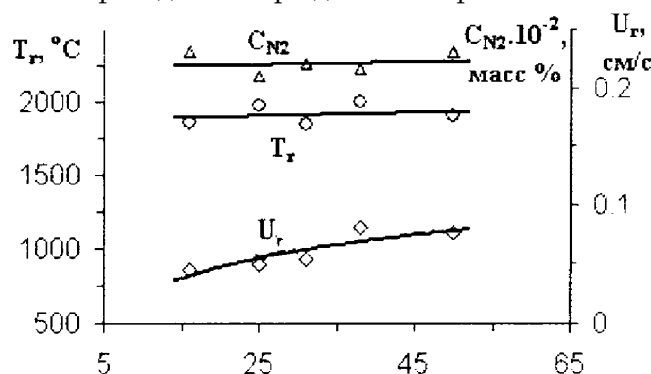


Рис. 7. Зависимость параметров горения системы $MgB_{12} + 0,8C_3H_6N_6 + 0,5NH_4O_3$ и количества связанного азота от давления аргона.

Чтобы выяснить роль азота из меламина и нитрата аммония, проводились некоторые эксперименты, в которых исключалась возможность участия азота от нитрата аммония. Для этого нитрат аммония был заменен смесью $Mg-(C_2F_4)_n$, которая вводилась в исходную смесь в таком количестве, чтобы обеспечить выделение такого же количества тепла, сколько выделялось в случае взаимодействия нитрата с меламином. Следует подчеркнуть, что при этом количество введенной смеси (по массовому проценту) не должно превышать количество для случая нитрата аммония. В случае использования смеси $Mg-(C_2F_4)_n$ композит BN- B_4C не получается. Аналогичный результат был получен и при замене меламина на уротропин. Проведенные эксперименты позволили заключить, что азот, входящий в состав меламина и нитрата аммония, действуют совместно.

Таким образом, мы пришли к следующим выводам. Синтез композита BN- B_4C при непосредственном взаимодействии элементов невозможен. При сгорании смеси B+C в атмосфере азота образуется только нитрид бора. При использовании меламина в качестве источника углерода и азота горение не инициируется. Это возможно осуществить только при введении нитрата аммония в исходную смесь. Установлено, что для синтеза керамических композиционных порошков BN- B_4C необходимо участие в процессе азотирования азота как от меламина, так и нитрата аммония. При применении органических реагентов они сначала разлагаются и газифицируются, а затем образовавшиеся газы взаимодействуют с бором, приводя к образованию нитрида и карбида

бора. Определены оптимальные условия синтеза целевых композиционных материалов по составу исходной шихты и давлению инертного газа.

BN-B₄C ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ

Հ. Լ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են այրման ռեժիմում բորի նիտրիդ – բորի կարբիդ կոմպոզիցիոն նյութի ստացման հնարավորությունները: Հաստատվել է, որ այրման ռեժիմում նշված կոմպոզիտը հնարավոր չէ ստանալ տարրերի անմիջական փոխազդեցության միջոցով: Օգտագործվել է ակտիվացված այրման եղանակը, որի դեպքում որպես ակտիվ բաղադրիչ օգտագործվել է թթվածին պարունակող անօրգանական հավելանյութ, իսկ որպես կարբիդացնող և ազոտացնող բաղադրիչ՝ մելամինը: Հաստատվել է, որ ելային նմուշների խտությունը մեծ ազդեցություն է ունենում այրման պարամետրերի ու ստացվող վերջանյութերի բաղադրության վրա: Այրման վերջանյութերը ենթարկվել են ռենտգենաֆազ, քիմիական, միկրոսկոպիկ անալիզների: Գնահատվել է վերջանյութերի մասնիկների միջին բնութագրական չափսի վրա գազաֆիկացվող բաղադրիչների ազդեցությունը:

COMBUSTION SYNTHESIS OF BN-B₄C COMPOSITE CERAMIC MATERIALS

H. L. KHACHATRYAN

The possibilities for synthesizing the BN-B₄C composite under the combustion mode are studied. It is revealed that this composite can not be obtained by immediate interaction between elements. For this purpose activated combustion approach is applied involving an inorganic oxidizer as an active component and melamine as an agent for carbidization and nitridation. It is established that the sample's density is of crucial importance in combustion parameters, as well as in the composition of products obtained. The products are subjected to X-ray, chemical and microscopic examinations. The influence of gasifying components on the average characteristic particle size of products is also estimated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Самсонов Г.В., Ерошенко А.И., Островерхов В.И., Крат В.А., Дубовик Т.В. // Порошковая металлургия, 1972, т.12, №12, с.46.
- [2] Kalss W., Haubner R., Lux B. // Int. J. of Refrac. Met.& Hard Mat., 1998, v.16, p.233.
- [3] Weissenbacher R., Haubner R. // Int. J. of Refrac. Met.& Hard Mat., 2002, v.20, p.135.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.127.546.261.883.26

КИНЕТИКА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБИДИЗАЦИИ ТАНТАЛА

А. Г. КИРАКОСЯН

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

Поступило 28 XII 2004

Изучены кинетические закономерности химического тепловыделения при высокотемпературной карбидизации тантала в среде метана в изотермических и не изотермических условиях. Исследования проводились электротермографическим методом (ЭТМ). Температурно-временной интервал исследований ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0,01-15\text{ c}$) включает в себя условия синтеза карбидов тантала методом СВС. Показано, что процесс высокотемпературной карбидизации тантала в среде метана в изотермических условиях описывается параболическим законом. Определены также вид функции тепловыделения и его параметры при не изотермическом (линейном) режиме нагрева образцов.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 6.

С точки зрения получения карбидов тантала методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1] представляет интерес исследование кинетических закономерностей карбидизации тантала в высокотемпературной области. Этому вопросу посвящены работы [2-3], в которых исследования проводились при продолжительном реагировании в изотермических условиях. При этом первые измерения проводились через нескольких секунд после начала взаимодействия, а самые начальные стадии взаимодействия, характеризующиеся сильной не изотермичностью и высокими скоростями взаимодействия, остаются неисследованными.

В данной работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей химического тепловыделения при высокотемпературной карбидизации тантала в среде метана в изотермических и не изотермических условиях. Выбор температурно-временного интервала исследований ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0,01-15\text{ c}$) был сделан с учетом условий синтеза карбидов тантала методом СВС.

Методика эксперимента

Исследования проводились электротермографическим методом (ЭТМ), суть которого заключается в нагреве тонких металлических нитей (диаметром 50-200 мкм) в среде газообразного реагента прямым пропусканием электрического тока через образец [3-5]. В опытах использовались танталовые нити марки ТВЧ (ТУ 95.353-82) диаметром 100 мкм. Источником углерода служил метан высокой чистоты (>99.9% об.) при давлении 10 Торр, что, согласно данным [2], обеспечивал диффузионный режим протекания процесса. Электротермографическая установка управлялась компьютером, который обеспечивал нагрев образцов по заранее заданному температурному режиму, а также запись и дальнейшую обработку данных с использованием разработанной специально для этой цели программы. Основные измеряемые параметры процесса – скорость химического тепловыделения, толщины карбидных слоев, а также изменение массы (привес) образцов. Измерение скорости химического тепловыделения позволяет следить за процессом практически с самого начала взаимодействия, что невозможно осуществить на основе гравиметрических и металлографических измерений. Для реализации изотермического нагрева образцы скачкообразно нагревались до определенной температуры, которая в дальнейшем поддерживалась постоянной. Неизотермический режим карбидизации соответствовал линейному нарастанию температуры с 1000°C до необходимой (максимальной) температуры (в наших опытах 2800°C). Скорость нагрева варьировалась от 10 до $3 \cdot 10^4$ °C/с.

Одно из достоинств ЭТМ заключается в возможности прямого экспериментального *in situ* измерения скорости химического тепловыделения практически с самого начала процесса и определения вида кинетической функции тепловыделения (dq/dt) в рамках одного эксперимента (одного образца) при любом температурном режиме нагрева. Для этого образец дважды нагревается в идентичных условиях, причем первый нагрев продолжается до практически полного прекращения тепловыделения. Второй нагрев протекает без химического тепловыделения. Скорость тепловыделения определяется на основе нестационарного уравнения теплового баланса металлической нити с окружающей средой как разность электрических мощностей, выделяемых на нити при первом – реакционном ($W_1(t)$), и втором – инертном ($W_2(t)$) нагревах. Так, при первом нагреве (с химическим тепловыделением) имеем:

$$c_p \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_1(t) + \left(\frac{dq}{dt} \right)_{хим.} - q(T)$$

При втором – инертном нагреве:

$$c_p \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_2(t) - q(T)$$

Для скорости химического тепловыделения получается (вычитанием вышеприведенных уравнений):

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{хим.} = W_2(t) - W_1(t)$$

При проведении изотермических экспериментов электрическая мощность $W(t)$ фактически равна теплоотдаче $q(T)$ от поверхности нагретой нити в окружающую среду.

Результаты и их обсуждение

Металлографическим анализом установлено, что с самого начала взаимодействия тантала с метаном как при изотермическом нагреве, так и в случае линейного нарастания температуры образуется двухслойная диффузионная зона, состоящая из карбидов тантала – Ta_2C и TaC (рис. 1). Этот факт подтвердился также рентгенофазовым анализом. Как видно из рисунка (на котором изображен фрагмент поперечного сечения образца), образовавшие карбидные слои имеют компактную микроструктуру.

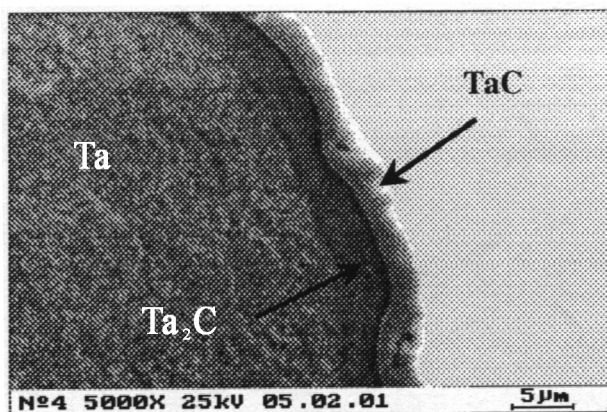


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поперечного сечения реагировавшей танталовой нити, $V_H=300^\circ C/c$, $t=5$ с.

На рис. 2 приведены кинетическая кривая тепловыделения (а) и ее спрямление в параболических координатах для определения закона химического тепловыделения при изотермическом взаимодействии.

Из приведенного спрямления следует, что кинетика карбидизации на начальной (быстропротекающей) стадии взаимодействия описывается параболическим законом:

$$dq/dt = K_q / \sqrt{t},$$

где t – время взаимодействия (с); K_q – параболическая константа скорости химического тепловыделения ($\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$). Выполнение параболических временных зависимостей позволяет делать заключение, что высокотемпературная карбидизация тантала на самых начальных стадиях протекает в диффузионно-контролируемом режиме и реализуется граничное условие первого рода [6].

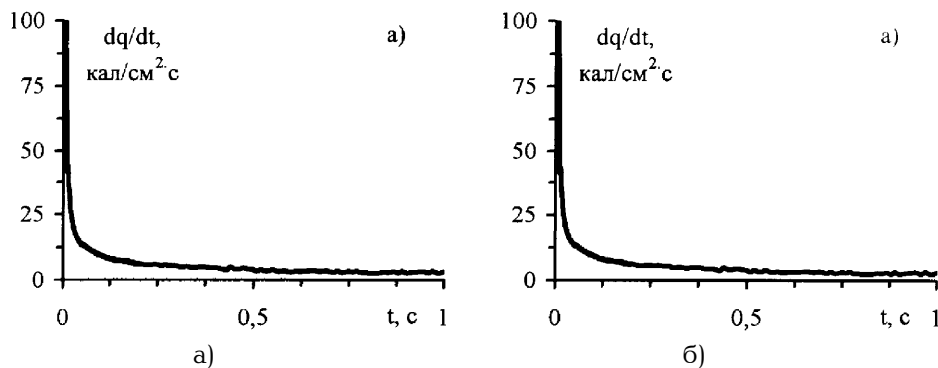


Рис. 2. Кинетическая кривая тепловыделения (а) и соответствующее параболическое спрямление (б) для скорости химического тепловыделения. $T=2400^\circ\text{C}$; $P_{\text{CH}_4}=10 \text{ Torr}$.

Таблица

Значения параболической константы тепловыделения при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800
$K_q, \text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	1,04	1,3	1,7	1,8	2,3	2,7	3,2	3,65	4,6	4,7

Определены значения параболической константы скорости химического тепловыделения в широком температурном диапазоне (табл.), и как видно из рис. 3, ее температурная зависимость с удовлетворительной точностью описывается уравнением Аррениуса:

$$K_q = 2,10^2 \cdot \exp(-22,800/RT), \text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}.$$

В работе исследовалось также влияние скорости нагрева на кинетику химического тепловыделения. Измерения при различных значениях скорости нагрева показали, что тепловыделение имеет место как на стадии нарастания температуры (неизотермические условия), так и после установления максимальной температуры (рис. 4). При относительно низких скоростях нагрева основное изменение функции тепловыделения происходит на стадии линейного роста температуры (рис. 4а). Из полученных данных видно, что с повышением величины

скорости нагрева функция тепловыделения перемещается в область максимальной (постоянной) температуры (рис. 4б,в) и приближается к таковой для изотермического реагирования (рис. 2).

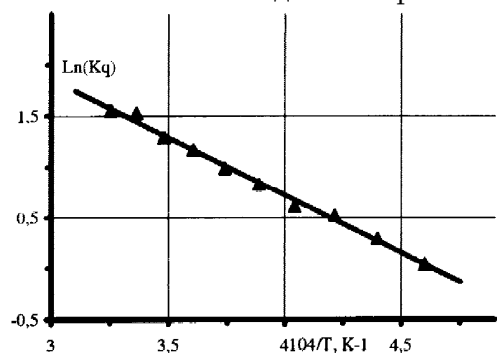


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости химического тепловыделения.

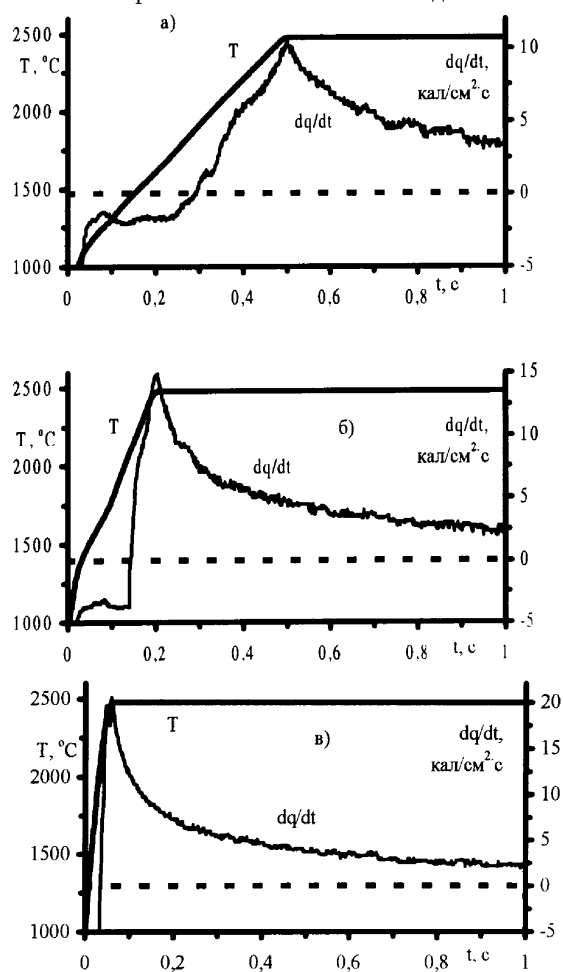


Рис. 4. Кинетические кривые скорости химического тепловыделения в условиях линейного нарастания температуры. $V_n = 3000^\circ\text{C}/\text{c}$ (а), $7500^\circ\text{C}/\text{c}$ (б), $30000^\circ\text{C}/\text{c}$ (в).

На рис. 5 приведена зависимость максимального значения скорости тепловыделения от скорости нагрева образцов. Видно, что с ростом скорости нагрева наблюдается значительное увеличение максимального значения скорости тепловыделения.

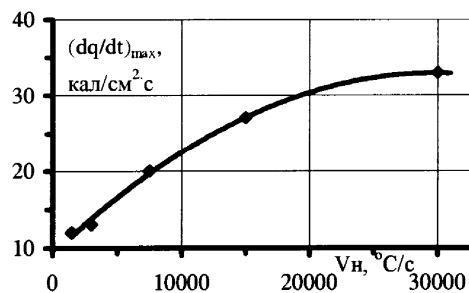


Рис. 5. Зависимость максимального значения скорости химического тепловыделения от скорости нагрева.

Установлено, что при скоростях нагрева более 30000°C/с карбидизация тантала протекает практически в изотермических условиях (здесь применимы законы изотермического реагирования). Следовательно, более высокие скорости нагрева не оказывают значительного влияния на функцию тепловыделения.

Из вышесказанного сделаны выводы. Установлено, что высокотемпературная карбидизация тантала на самых начальных стадиях протекает в диффузионно-контролируемом режиме и описывается параболическим временным законом. Определены значения параболических констант скорости тепловыделения в широком диапазоне температур. При достаточно высоких скоростях нагрева взаимодействие происходит практически в изотермических условиях.

ՏԱՆՏԱԼԻ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՋԵՐՄԱՆՁԱՏՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ Ա. Ղ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մեթանի միջավայրում իզոթերմ և ոչ իզոթերմ պայմաններում տանտալի բարձր ջերմաստիճանային կարբիդացման պրոցեսի քիմիական ջերմանջատման կինետիկական օրինաչափությունները: Հետազոտությունները իրականացվել են էլեկտրաթերմոգրաֆիկ մեթոդով (ԷԹՄ): Հետազոտություններում ջերմաստիճանա-ժամանակային տիրույթները ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0,01-15$ վրկ) ամբողջությամբ ներառում են ԲԻՄ եղանակով տանտալի կարբիդների սինթեզի պայմանները: Ցույց է տրված, որ մեթանի միջավայրում տանտալի բարձր ջերմաստիճանային կարբիդացման պրոցեսն իզոթերմ պայմաններում նկարագրվում է պարաբոլիկ օրենքով: Որոշվել են ջերմանջատման ֆունկցիայի տեսքը և պարամետրերը նմուշների ոչ իզոթերմ (զծային) տաքացման պայմաններում:

THE KINETICS OF HEAT RELEASE AT HIGH TEMPERATURE CARBIDIZATION OF TANTALUM

A. G. KIRAKOSYAN

Kinetic laws of chemical heat release during high temperature carbidization of tantalum in methane medium are studied under the isothermal and non-isothermal conditions. The experiments were conducted using Computer Assisted Electrothermographical (CAE) method. The temperature-temporal ranges of studies ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0.01-15\text{ s}$) include conditions of tantalum carbide synthesizing by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. It was shown that the process of tantalum high-temperature carbidization in methane at isothermal conditions is described by a parabolic law. Also the heat release function and its parameters at non-isothermal (linear) conditions of heating regime were determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нерсисян Г.А., Харатян С.Л.* // Хим. ж. Армении, 1983, т.36, №1, с.49.
- [2] *Харатян С.Л., Асатрян К.В., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1990, т. 9, №8, с. 1111.
- [3] *Kharatyan S.L., Kirakosyan A.G.* // CIMTEC-2002, 3-rd Forum on New Materials – Part II: 2-nd Int. Conference “Mass and Charge Transport in Inorganic Materials”, Florence, Italy, 2002, p.73.
- [4] *Мержанов А.Г., Григорьев Ю.М., Харатян С.Л.* // ФГВ, 1975, №4, с. 536.
- [5] *Kharatyan S.L.* // Int. J. of SHS, 1998, v.7, №4, pp.439.
- [6] *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. М., Металлургия, 1985, с.25.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 536.54:54-386:547.294

ВЛИЯНИЕ ИОНА Mg^{2+} НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ С
n-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. М. АРУТЮНЯН и В. Т. ПАНИЮШКИН

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Поступило 20 VII 2004

Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) и иона Mg^{2+} с *n*-масляной кислотой при их совместном и раздельном присутствии в водных растворах при 298,15 К, pH 5,00 и ионной силе 1,0 моль/л KCl. Зафиксировано влияние ионов магния на термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов с *n*-масляной кислотой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 15.

Интерес к системам с совместным присутствием редкоземельных элементов (РЗЭ) и ионов магния в водных растворах вызван их нахождением в био- и геохимически важных объектах [1-3]. Среди работ данной тематики можно отметить результаты, представленные в работах [4-5], где определены константы устойчивости комплексных соединений только для состава 1:1 при разных условиях проведения эксперимента. Методами pH-метрического титрования и ЯМР 1H спектроскопии было установлено уменьшение констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ с анионами уксусной, пропионовой и *n*-масляной кислот в присутствии ионов Mg^{2+} . Отмечено, что константы устойчивости монокарбоксилатных комплексов ионов Mg^{2+} уменьшаются в присутствии РЗЭ. Однако энтальпии комплексообразования были определены только для ацетатов [6]. В настоящее время в литературе отсутствуют данные по энтальпиям комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой.

Цель настоящей работы – определение из экспериментальных данных калориметрического титрования констант и энтальпий реакций комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой в водном растворе.

Методика эксперимента

В работе использованы хлориды калия, магния и РЗЭ (Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) марки «х.ч.», *H*-масляная кислота марки «ч.». Масляная кислота предварительно подвергнута перегонке ($t_{\text{кип}} = 436,6 \text{ K}$, $n_D = 1,3966$). Концентрации ионов металлов установлены комплексонометрическим титрованием. Концентрация *H*-масляной кислоты определена кислотно-основным титрованием с крезоловым красным. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Рабочие растворы *H*-масляной кислоты предварительно были доведены до pH 5,00 концентрированным бескарбонатным раствором гидроксида калия, приготовленным по обычной методике [7]. Измерения pH растворов проведены в термостатированной ячейке при температуре $298,15 \pm 0,5 \text{ K}$ на иономере универсальном “ЭВ-74” с использованием комбинированного электрода “Вольта-pH-3002” (Санкт-Петербург, СПбГУ, ПО “Потенциал”): комбинированный хлорсеребряный 3 М KCl и стеклянный электрод с точностью измерения $\pm 0,01$ ед. pH. Калибровка иономера проводилась стандартными буферными растворами с pH 1,86; 6,86; 9,18.

Термограммы калориметрического титрования получены на изопериболическом калориметре с непрерывным вводом титранта и автоматической записью кривой температура-время при $298,15 \text{ K}$. Калориметром служил сосуд Дьюара рабочей емкостью 25 мл с термисторным датчиком температуры. Автоматическая схема регулирования обеспечивала точность поддержания температуры оболочки калориметра не ниже $0,005 \text{ K}$. Изменение температуры в калориметре регистрировали с помощью электрической мостовой схемы. Чувствительность термометрической схемы составляла $5 \cdot 10^{-4} \text{ K}$ на 1 мм шкалы микроампермилли-вольтметра “Н-37”, включенного в ее диагональ.

В качестве тестовой реакции для калибровки калориметра была выбрана стандартная реакция нейтрализации соляной кислоты. Рекомендованное IUPAC значение энтальпии протонизации гидроксид-ионов при $298,15 \text{ K}$ составляет $55,81 \text{ кДж/моль}$ [8]. Полученные нами значения в пределах ошибки эксперимента совпадают с рекомендованными.

Изменение теплоемкости системы в ходе калориметрического титрования как следствие изменения объема учитывали в соответствии с рекомендациями IUPAC [9], путем проведения электрической калибровки ячейки до и после опыта. Относительная инструментальная погрешность калибровочных опытов составляла 0,5%.

Проведены серии опытов по определению теплоты взаимодействия *H*-масляной кислоты с каждым из катионов металлов. В калориметрическую ячейку помещали раствор масляной кислоты с заданным

значением pH и ионной силы 1,0 моль/л, создаваемой KCl. Концентрации рабочих растворов *n*-масляной кислоты – 0,1 и LnCl_3 – 1,1-1,7 моль/л.

При определении теплот взаимодействия *n*-масляной кислоты для систем с совместным присутствием ионов РЗЭ и Mg^{2+} в качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты, содержащие катионы магния $C_{\text{HBut}}:C_{\text{Mg}^{2+}}=10:1$.

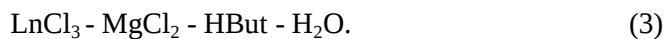
Подача титранта (LnCl_3) в калориметр осуществлялась пропорциональным программным микронасосом со скоростью порядка $3 \cdot 10^{-3}$ л/с с точностью не менее 0,8%. Перед поступлением в калориметр раствор титранта термостатировался. Масса добавленного в ходе каждого опыта титранта не превышала 0,5 г.

Обработку получаемых термограмм калориметрического титрования проводили методом отрезков [10-11]. Для отдельных (j) участков главного периода термограммы, отвечающих определенным количествам добавленного LnCl_3 , определяли теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы (Q_{mix}). Дополнительно измеряли теплоты взаимодействия раствора хлорида самария с раствором фонового электролита с соответствующими значениями pH и ионной силы (Q_{dil}).

Численные значения логарифмов констант и энтальпий устойчивости комплексных соединений *n*-масляной кислоты с ионом самария при каждом значении ионной силы рассчитывали как среднее из 6-7 независимых измерений. Погрешность определяли как вероятное отклонение среднего арифметического при доверительном интервале вероятности 0,95.

Результаты и их обсуждение

Исследованы процессы комплексообразования в следующих системах:



В рамках метода калориметрического титрования исследование равновесия (1) не зафиксировало комплексообразования магния с *n*-масляной кислотой, что свидетельствует о низких значениях констант и энтальпий комплексообразования, сопоставимых с погрешностью измерений. При обработке данных калориметрического титрования на основе спектрофотометрических измерений принимали, что в водных растворах *n*-масляная кислота взаимодействует с ионами РЗЭ с образованием комплексов составов 1:1, 1:2 и 1:3 [12]:



где $n=1\div 3$.

Сумму теплот реакций (4) на каждом участке (j) термограммы (Q_{sum}) определяли как

$$Q_{\text{sum}}(j) = Q_{\text{mix}}(j) - Q_{\text{dil}}(j) - Q_{\text{dis}}(j) = \sum Q_n, \quad (6)$$

$$Q_{\text{dis}}(j) = \Delta H_{\text{dis}} \cdot ([\text{H}^+]_{\text{нач}} - [\text{H}^+]_j) \cdot V, \quad (7)$$

$$Q_n = \Delta_f H_n \cdot [\text{SmBut}_n^{(3-n)+}] \cdot V, \quad (8)$$

где Q_n , $\Delta_f H_n$ – теплоты и энтальпии образования комплексов 1:1, 1:2, 1:3; $Q_{\text{dis}}(j)$, ΔH_{dis} – теплота и энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты; $[\text{H}^+]_{\text{нач}}$, $[\text{H}^+]_j$ – концентрация H^+ до проведения опыта и после добавления j порции титранта; V – объем реакционной системы.

Энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты при ионной силе 1,0 моль/л KCl была определена в работе [13] и составила $2,02 \pm 0,30$ кДж/моль.

Процесс гидролиза ионов РЗЭ и магния в водном растворе при pH 5,00 не протекает [14], и, следовательно, вкладом этого процесса в суммарный тепловой эффект можно пренебречь. Процессы образования хлоридных комплексов РЗЭ [15] учтены проведением холостых опытов по определению теплоты разбавления растворов хлоридов металлов при pH 5,00 в растворах фоновых электролитов.

Установлено, что теплоты взаимодействия *n*-масляной кислоты для систем, содержащих совместно присутствующие ионы РЗЭ и магния, смещены в эндотермическую область относительно теплот взаимодействия для систем, содержащих только ионы РЗЭ. Концентрационные зависимости теплот взаимодействия в системах (2)–(3) были обработаны с использованием статистического принципа максимального правдоподобия. Одновременно рассчитаны ступенчатые константы и энтальпии реакций (2)–(3). Рассчитаны также ΔG и ΔS комплексообразования. Результаты расчетов представлены в таблице.

Эндотермический характер полученных энтальпий образования монобутиратных комплексов РЗЭ можно объяснить образованием преимущественно электростатической связи между высокозаряженными ионами РЗЭ и сильно отрицательными атомами кислорода карбоксильной группы, а положительное изменение энтропии в ходе реакции – замещением молекул воды из гидратной оболочки акваиона РЗЭ карбоксилатными анионами. Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод, что образование комплексных соединений состава 1:2 определяется энтальпийным фактором, а образование комплексов составов 1:1 и 1:3 – энтропийным. Инверсию знаков термодинамических функций при образовании комплексов разных составов можно объяснить следующим образом.

Термодинамические характеристики комплексообразования *n*-масляной кислоты для систем (2)-(3), рассчитанные по данным калориметрического титрования (рН 5,00, I=1,0 моль/л (KCl), 298,15 К)

Системы	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	Δ _r H ₁	Δ _r H ₂	Δ _r H ₃
	<i>кДж/моль</i>					
Ce ³⁺ +But ⁻	2,77 ± 0,25	1,76 ± 0,17	1,25 ± 0,12	9,19 ± 0,15	-6,88 ± 0,18	15,10 ± 0,21
Ce ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,06 ± 0,18	1,36 ± 0,15	1,10 ± 0,11	15,05 ± 0,20	-13,00 ± 0,16	13,45 ± 0,17
Nd ³⁺ + But ⁻	2,92 ± 0,27	1,92 ± 0,21	1,19 ± 0,15	12,65 ± 0,18	-11,80 ± 0,15	20,45 ± 0,28
Nd ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,14 ± 0,24	1,73 ± 0,19	0,42 ± 0,12	11,14 ± 0,14	-8,20 ± 0,10	25,04 ± 0,30
Sm ³⁺ + But ⁻	2,95 ± 0,29	1,76 ± 0,18	1,10 ± 0,16	15,79 ± 0,24	-14,12 ± 0,17	26,69 ± 0,20
Sm ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,42 ± 0,19	1,88 ± 0,16	1,00 ± 0,14	9,16 ± 0,19	-9,01 ± 0,16	30,35 ± 0,24
Gd ³⁺ + But ⁻	2,92 ± 0,30	2,00 ± 0,25	0,94 ± 0,18	16,64 ± 0,17	-16,34 ± 0,20	31,96 ± 0,47
Gd ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,24 ± 0,26	1,26 ± 0,18	0,69 ± 0,10	7,88 ± 0,10	-10,42 ± 0,15	23,05 ± 0,81
Ho ³⁺ + But ⁻	2,01 ± 0,18	1,49 ± 0,12	0,54 ± 0,09	27,65 ± 0,30	-23,27 ± 0,31	17,83 ± 0,19
Ho ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	1,64 ± 0,15	1,26 ± 0,14	0,21 ± 0,16	29,74 ± 0,31	-27,77 ± 0,28	19,66 ± 0,83
Er ³⁺ + But ⁻	2,36 ± 0,28	1,38 ± 0,16	0,86 ± 0,10	18,16 ± 0,25	-16,58 ± 0,18	20,14 ± 0,20
Er ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	1,96 ± 0,20	1,20 ± 0,13	0,64 ± 0,08	15,41 ± 0,19	-14,57 ± 0,17	23,28 ± 0,29
Yb ³⁺ + But ⁻	2,44 ± 0,24	1,55 ± 0,12	1,13 ± 0,13	16,72 ± 0,18	-13,86 ± 0,16	21,54 ± 0,18
Yb ³⁺ +But ⁻ (Mg ²⁺)	2,02 ± 0,22	1,00 ± 0,12	0,89 ± 0,10	9,99 ± 0,12	-7,00 ± 0,10	19,49 ± 0,16

Продолжение таблицы

Системы	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G_3$	$T\Delta S_1$	$T\Delta S_2$	$T\Delta S_3$
	$кДж/моль$					
$Ce^{3+} + But^-$	$15,77 \pm 1,42$	$10,02 \pm 0,97$	$7,11 \pm 0,68$	$26,74 \pm 0,43$	$3,14 \pm 0,29$	$22,21 \pm 0,21$
$Ce^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$11,72 \pm 1,02$	$7,74 \pm 0,85$	$6,26 \pm 0,63$	$26,77 \pm 0,31$	$-5,26 \pm 0,26$	$19,71 \pm 0,19$
$Nd^{3+} + But^-$	$16,62 \pm 1,54$	$10,93 \pm 1,20$	$6,77 \pm 0,85$	$29,27 \pm 0,32$	$-0,87 \pm 0,36$	$27,22 \pm 0,27$
$Nd^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$12,18 \pm 1,37$	$9,85 \pm 1,08$	$2,39 \pm 0,68$	$23,32 \pm 0,41$	$1,65 \pm 0,33$	$27,43 \pm 0,22$
$Sm^{3+} + But^-$	$16,84 \pm 1,66$	$10,05 \pm 1,03$	$6,28 \pm 0,91$	$32,63 \pm 1,68$	$-4,07 \pm 1,04$	$32,97 \pm 0,93$
$Sm^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$13,77 \pm 1,48$	$10,70 \pm 1,12$	$5,69 \pm 0,72$	$22,93 \pm 0,48$	$1,69 \pm 0,56$	$36,04 \pm 0,54$
$Gd^{3+} + But^-$	$16,62 \pm 1,71$	$11,38 \pm 1,42$	$5,35 \pm 0,51$	$33,25 \pm 0,51$	$-4,96 \pm 0,42$	$35,88 \pm 0,22$
$Gd^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$12,75 \pm 1,48$	$7,17 \pm 1,02$	$3,93 \pm 0,57$	$20,63 \pm 0,44$	$-3,25 \pm 0,31$	$28,40 \pm 0,18$
$Ho^{3+} + But^-$	$11,44 \pm 1,02$	$8,48 \pm 0,85$	$3,07 \pm 0,51$	$39,08 \pm 0,32$	$-16,10 \pm 0,31$	$20,90 \pm 0,17$
$Ho^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$9,33 \pm 0,85$	$7,17 \pm 0,97$	$1,19 \pm 0,34$	$39,07 \pm 0,27$	$-19,29 \pm 0,27$	$20,85 \pm 0,12$
$Er^{3+} + But^-$	$13,43 \pm 1,59$	$7,85 \pm 0,91$	$4,89 \pm 0,57$	$31,59 \pm 0,48$	$-8,72 \pm 0,28$	$25,03 \pm 0,18$
$Er^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$11,16 \pm 1,14$	$6,83 \pm 0,74$	$3,64 \pm 0,45$	$26,56 \pm 0,34$	$-7,74 \pm 0,23$	$26,92 \pm 0,16$
$Yb^{3+} + But^-$	$11,50 \pm 1,13$	$8,82 \pm 0,68$	$6,43 \pm 0,74$	$30,61 \pm 0,34$	$-5,04 \pm 0,21$	$27,97 \pm 0,23$
$Yb^{3+} + But^-(Mg^{2+})$	$9,33 \pm 1,02$	$5,69 \pm 0,68$	$5,07 \pm 0,57$	$21,48 \pm 0,30$	$-1,31 \pm 0,21$	$24,55 \pm 0,18$

Известно, что монокарбоксилат-анионы координируются с акваионами РЗЭ моно- и бидентатно. При образовании монобутиратов РЗЭ имеет место бидентатная координация аниона. При этом энергия десольватации акваиона преобладает над энергией образования координационной связи, приводя к эндотермической энтальпии комплексообразования. Соответствующее изменение энтропии будет значительным за счет основного вклада трансляционных энтропий двух замещенных молекул воды из координационной сферы акваиона РЗЭ.

INFLUENCE OF Mg^{2+} ION ON THERMODYNAMIC PARAMETERS OF LANTHANIDE ION COMPLEXATION WITH N-BUTYRIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. M. ARUTUNYAN and V. T. PANYUSHKIN

Thermodynamic parameters of complexation were determined from data of calorimetric titration of $LnCl_3$ – HBut – Mg^{2+} and $LnCl_3$ - HBut systems (HBut is n-butyric acid, and Ln - Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) at 298.15 K and ionic strength 1.0 mol/l KCl. The Mg^{2+} ions were found to influence thermodynamic parameters of the lanthanide ion complexation with HBut.

When analyzing data of calorimetric titration, it was assumed that HBut reacts with the Ln ions in aqueous solutions and forms the 1:1, 1:2, and 1:3 complexes. The concentration dependences of the heats of interactions in systems were analyzed using statistical maximum likelihood principle. The stepwise complexation constants and stepwise enthalpies of complexation were calculated.

The thermodynamic parameters of complexation between the Ln ions and n-butyric acid was found to be affected by the Mg^{2+} ions. These parameters differ from those determined for the formation of complexes in the case when the cations are simultaneously contained in the reaction mixture.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Elbanowski M., Mkowska B.* // Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 1996, v. 99, p. 85.
- [2] *Wood S.* // Engineering Geology, 1993, v. 34, p. 229.
- [3] *Byrne R., Li B.* // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, v. 59, 22, p. 4575.
- [4] *Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnall D.W.* // J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, 3, p. 3011.
- [5] *Panyushkin V.T., Sukhno I.V., Arutyunyan M.M.* // J. Mol. Liq., 2001, v. 92/3, p. 235.
- [6] *Zanonato P., Di Bernardo P., Bismondo A., Rao L., Choppin G. R.* // J. Solution Chemistry, 2001, v. 30, 1, p. 1.
- [7] *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Мир, 1983, 360 с.
- [8] *Hepler L.G., Woolley E.M.* Hydration effects and acid – base equilibria. In: Water, a comprehensive treatise. Plenum Press: New York – London. 1973, v. 3 (Franks, F., ed.), p. 145.
- [9] *Wadsø I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem., 2001, v. 73, 10, p. 1625.

- [10] *Grime Y.K.* Fundamentals of analytical solution calorimetry. Chem. Anal.: New York, 1985, 310p.
- [11] Экспериментальные методы химии растворов: спектроскопия и калориметрия. /И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. / М., Наука, 1995, 380 с.
- [12] *Панюшкин В.Т., Стороженко Т.П., Зеленов В.И., Арутюнян М.М.* // Журнал физической химии, 2002, т. 76, №6, с. 1142.
- [13] *Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Климова В.А.* // Журнал физической химии, 2004, т.78, 7, с. 1262.
- [14] *Фиштик И.Ф., Ватаман И.И.* Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев, Штиинца, 1988, 340с.
- [15] *Мионов В.Е., Авраменко Н.И., Копырин А.А., Блохин В.В., Эйке М.Ю., Исаев И.Д.* // Координационная химия, 1982, т. 8, вып. 5, с. 636.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК.541.183:546.284

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАКРОПОРИСТЫХ АДсорбЦИОННО-ЕМКИХ SiO₂-
НОСИТЕЛЕЙ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН и К. Б. ОГАНЕСЯН

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

Поступило 6 XI 2003

Изучена структура кремнезема, полученного на основе водных растворов Na₂SiO₃·9H₂O и NH₄Cl, и предусматривающая выпаривание системы гидрогель-маточный раствор при температуре t=50÷150°C до воздушно-сухого состояния осадка с последующим отмыванием от солей натрия. Получен аморфный диоксид кремния с $S = 25 \div 140 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{ср}} = 1,3 \div 2,20 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{ср}} = 50 \div 500 \text{ нм}$, зернением 1÷2 мкм и меньше.

Предложен механизм формирования макропористых структур, в основе которого лежат длительное термальное старение гидрогеля и армирование объема кристаллической фазой.

Рис. 4, табл.1, библи. ссылок 16.

КПД любого носителя (допустимая нагрузка на 1 г сорбента) находится, помимо прочего, в прямой зависимости от объема пор и доступности в это поровое пространство [1]. И если диаметр пор можно изменить в любом направлении, то объем пор формируется в процессе синтеза и в дальнейшем слабо поддается увеличению [2-4]. Большинство носителей имеют объем пор порядка 0,2 ÷ 0,6 см³/г, несколько больше у аэросилов [5], однако последние характеризуются некоторой "жесткостью" поверхности, что связано со способом их получения и негативно сказывается при иммобилизации, в частности, лекарственных препаратов [6].

Разработка высокоэффективных SiO₂-носителей с большим объемом пор, развитой макропористой структурой и тонкодисперсным зернением имеет большое практическое значение. Такие носители крайне необходимы в ферментативном катализе, биотехнологии, хрома-

тографии, для иммобилизации различных органелл, лекарственных препаратов пролонгированного действия и т.д. [1, 7-11].

Известно, что при синтезе SiO_2 основная усадка объема происходит под действием капиллярных сил сжатия на стадии созревания, отмывки и, особенно, высушивания гидрогеля. Любое противодействие этим силам, например, старение или уменьшение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, уменьшает степень усадки объема пор гидрогеля [3, 4].

Цель настоящей работы – получение макропористых, с большим объемом пор, SiO_2 -носителей, для чего исследуется процесс принудительного армирования объема гидрогеля кристаллической фазой. Последняя может выделяться из интермицеллярной жидкости (маточный раствор) на определенном этапе выпаривания.

Образцы аморфного SiO_2 были получены в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Использование в качестве осадителя аммонийной соли позволяет получать SiO_2 в виде тонкодисперсионного порошка, так называемого кремнезема [3]. К 2М водному раствору $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ сразу и при непрерывном перемешивании вводилось эквимолекулярное количество 5М водного раствора NH_4Cl . Образовавшуюся взвесь по возможности отделяли от маточного раствора. Осадок, точнее сильно обводненную систему (Ж:Т(3:1), выпаривали при $50\div 150^\circ\text{C}$ до воздушно-сухого состояния (20 масс.% влаги) в сушильном шкафу (в слое толщиной 3 см), отмывали от натрия (до отрицательной реакции на Cl^- ионы), высушивали при комнатной температуре, а затем при 150°C [12]. Параллельно был получен контрольный образец, синтезированный по общепринятой методике – гидрогель вначале отмывали от натрия, а затем высушивали также в два этапа. Полученные образцы были исследованы методами адсорбции, электронной микроскопии и фракционного анализа.

Величину удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывали по БЭТ из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона [13]; объем пор – ($V_{\text{ср}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по поглощению паров бензола до насыщения; диаметр пор ($d_{\text{ср}}$, нм) рассчитывали из соотношения $d_{\text{ср}} = 4 \cdot V_{\text{ср}} / S$ [14]. Электронно-микроскопические исследования проводили просмотром реплик, полученных по методике [15]. Фракционный состав дисперсной системы определяли с помощью 16-канального анализатора марки «Каультер Т2А». Результаты исследования приведены в таблице и на рис. 1-4.

Контрольный образец имеет показатели S , $V_{\text{ср}}$ и $d_{\text{ср}}$ пор, характерные для кремнезема, синтезированного при $\text{pH} \sim 7$ [3, 4]. Все остальные образцы имеют меньшую поверхность. При этом сокращение S тем больше, чем выше t выпаривания системы. Напротив, V пор при этом увеличивается, достигая максимума при 80°C у образца 4.

Последующее повышение t выпаривания до 100°C приводит к меньшему увеличению V пор, а при 150°C даже к его сокращению по сравнению с контрольным образцом (табл.).

Таблица

Структурные характеристики образцов кремнезема

	Условия выпаривания		Остаточная влажность, масс. %	Поверхность, $S, \text{ м}^2/\text{г}$	Объем пор, $V_{\text{ср}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	
	Температура, $t, ^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, $\tau, \text{ ч}$				$d_{\text{ср}}$	$d_{\text{э.м}}$
1	Контрольный		–	265	0.95	14	–
2	50	38	21.8	147	1.30	35	10 - 50
3	70	26	20.3	86	2.05	95	50 - 125
4	80	22	18.4	74	2.24	120	100-500
5	100	14	14.0	52	1.47	110	100-300
6	150	7	12.5	25	(0.48)	(70)	100-200

Как видно из рис. 1а, контрольный образец имеет характерное для аморфной двуокиси кремния однородное глобулярное строение скелета с $D_{\text{гл}} = 5 \div 15 \text{ нм}$. Длительное выпаривание системы при 50°C способствует получению кремнезема с рыхлоупакованной структурой. Глобулы размером $10 \div 30 \text{ нм}$, стянутые в микрообъемы, образуют би-дисперсную структуру: поры между глобулами внутри микрообъемов и макропоры сечением до (200 нм) между микрообъемами (рис. 1б).

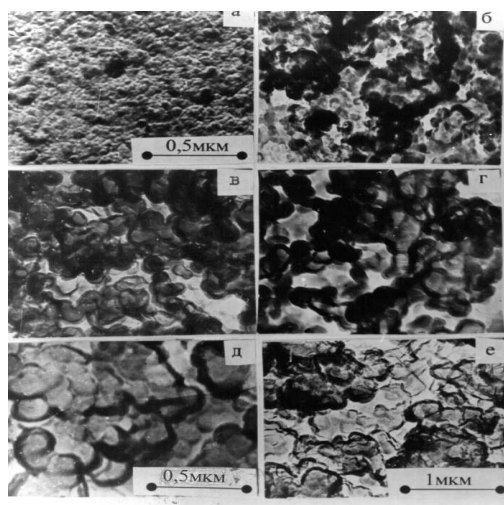


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов кремнезема – контрольного (а) и полученных в результате выпаривания системы при: (б) – 50°C , (в) – 70°C , (г) – 80°C , (д) – 100°C и (е) – 150°C . Увеличение: (а – д)

Образцы 3 и 4 имеют во многом схожее строение скелета (рис. 1 в, г). Частицы сферической формы размером $40 \div 80 \text{ нм}$, состоящие из нескольких первичных глобул, сгруппированы в цепочки и образуют ажурный каркас. При этом образец 4 имеет более открытую взаимосвязанную систему макропор с $d = 100 \div 500 \text{ нм}$. Для образца 5

(выпаривание при 100°C; рис. 1 д) характерна плотная упаковка. Корпускулы размером 100÷500 нм срослись по всей линии контакта. В плоскости снимка видны извилистые поры, в том числе и бутылочной формы. Повышение t выпаривания до 150°C приводит к образованию неоднородной структуры (рис.1е), состоящей из микрообъемов агрегированных частиц, фрагментов ажурной структуры, корпускул-агрегатов и участков плотной бесструктурной массы со следами-отпечатками четырехгранной формы. В центре снимка видна пора – пустота сечением до 1000 нм и протяженностью до 4000 нм. В таких порах, по существу плоскостях, пары бензола, конденсируясь, образуют лишь пленку без заполнения всего объема поры [3]. По-видимому, это также является причиной столь низкого показателя $V_{\text{пор}}$ у этого образца.

При обезвоживании системы гидрогель–маточный раствор отмечается комкование массы, особенно сильно выраженное при $t \geq 100^\circ\text{C}$. При отмывании гидрогеля комки и спекы разрушаются. Комкование имеет место и на стадии окончательной сушки отмытого кремнезема при 150°C. При растирании комки легко и быстро разрушаются, образуя мягкий, пластичный порошок, напоминающий аэросил, а точнее, тальк. И он мало изменяется при переходе к образцу 3 (рис.2). Заметное укрупнение частиц порошкообразной системы отмечается при повышении t выпаривания до 100°C. Возрастает общее количество частиц размером $>1,8$ мкм (кр. 3). В образце 6, полученном в результате выпаривания системы при 150 °C, более 80 масс.% частиц имеют размер 2,2÷2,4 мкм. Огрубление дисперсной системы происходит за счет уменьшения количества частиц (1мкм (рис. 2, кр. 4).

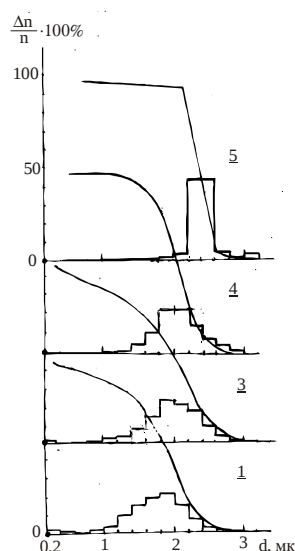


Рис. 2. Кривые распределения частиц по размерам образцов кремнезема – контрольного (1) и полученных в результате выпаривания системы при: (2) – 80, (3) – 100 и (4) – 150° С.

Обезвоживание системы гидрогель–маточный раствор – это старение гидрогеля, причем интенсивное, т.к. протекает в солевом растворе и в термальных условиях. Это способствует более быстрому огрублению скелета гидрогеля [3, 4].

Концентрация раствора зависит от времени и температуры выпаривания и, возрастая, на определенном этапе достигает пересыщения. В таком состоянии становится возможным образование и последующий рост кристаллической фазы в межчастичном и поровом пространстве гидрогеля. Серия микрофотографий проб (рис. 3 а, б), взятых из системы на разных стадиях выпаривания при 80°C, наглядное тому подтверждение. Сильно обводненные образцы перед снятием реплик "замораживались" жидким азотом.

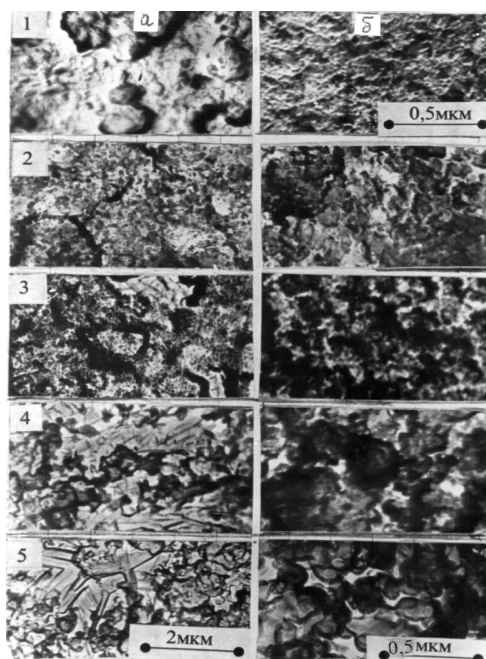


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки (а) – неотмытых и (б) – отмытых образцов кремнезема – контрольного (1) и полученных после выпаривания системы при 80°C в течение: (2) – 3, (3) – 7, (4) –

В исходном состоянии неотмытый гидрогель представляет собой сплошную массу – твердое состояние солевого раствора, в объеме которого находится силикатная составляющая пробы (рис. 3, 1а). По мере выпаривания влаги толщина слоя уменьшается, что проявляется в постепенном увеличении его дискретности (ср. рис. 3.1а-3а). На микрофотографии пробы, взятой после 7 ч выпаривания системы, наблюдаются «просветы» – участки, свободные от покровного слоя, на которых видны мелкокристаллические скопления (рис. 3,3а – в верхней части снимка, проходит под слоем до нижнего правого угла). Здесь солевой раствор уже находится в пересыщенном состоянии. На следующем снимке, относящемся к пробе, взятой спустя еще 7 ч

(рис. 3, 4а), просматриваются дендритные образования, «прошивающие» крупнокорпускулярный скелет гидрогеля. Солевое наслоение в явном виде не просматривается. Продолжение выпаривания способствует укрупнению кристаллических образований. Дисперсность корпускулярного скелета при этом не изменяется (рис. 3, 5а). Аналогичное строение скелета имел образец, высушенный до воздушно-сухого состояния (~18,4 масс.% ост. влажность).

Сопоставление микрофотографий этих же проб, но отмытых от натрия, позволяет проследить этапы перестройки структуры исходного гидрогеля (рис. 3, 16-56). Это укрупнение глобул, постепенное их срастание и образование грубодисперсной, рыхлоупакованной структуры, где диаметры макропор соизмеримы с поверхностью, которую прежде занимали кристаллические образования.

Кривые зависимости S и V пор образцов кремнезема от продолжительности выпаривания системы гидрогель – маточный раствор при 80°C (рис. 4), а также результаты электронно-микроскопического исследования позволяют подразделить процесс перестройки исходной структуры гидрогеля на три этапа. Первый – старение гидрогеля, а именно, растворение мелких глобул и переосаждение кремневых кислот на поверхности крупных и, прежде всего, в местах отрицательной кривизны. Это способствует укрупнению первичных глобул от 10 до ~25 нм. Кремнезем, полученный после отмытки этой пробы, имеет, как и следовало ожидать [3, 4], тот же объем пор (при сокращении S до 147 м²/г), что и контрольный образец. Второй этап – это совместное протекание двух процессов: образование и рост кристаллической фазы (рис. 3, 3а-5а) при продолжающемся укрупнении элементов скелета силикатной составляющей. По динамике изменения показателей S и V пор (рис. 4) можно утверждать, что увеличение объема пор связано с образованием кристаллической фазы. При этом капиллярным силам сжатия противостоят давление растущих кристаллов, а также «прошивка» объема гидрогеля более жесткой субстанцией – кристаллической фазой. Объем пор в начале этого этапа составляет 1,18, в конце – 1,96 см³/г. На третьем этапе поверхность и объем пор практически неизменны (для двух последних проб: 70 и 74 м²/г и 2,20, 2,24 см³/г, соответственно). Это свидетельствует о незначительном массопереносе вещества через паровую фазу (в начале этапа ост. влажность системы – 41,2, в конце 18,4 масс.%). В таких условиях из-за высокой гигроскопичности NaCl возможно лишь укрупнение кристаллов NaCl, в основном на поверхности частиц порошка, за счет их «подпитки» мелкими кристаллитами [16]. На этом этапе скелет силикатной составляющей приобретает окончательную и необратимую жесткость [2, 12].

Наиболее емкие макропористые кремнеземы были получены в процессе выпаривания системы при $70\div 100^{\circ}\text{C}$, предпочтительно при 80°C (табл., рис.1г). По-видимому, в этом случае наилучшим образом сочетаются первый и второй этапы, а именно, рост и прорастание кристаллов сквозь уже огрубевший, но еще эластичный скелет гидрогеля. При 100°C скорость всех процессов заметно ускоряется (рис. 4). Увеличение растворимости SiO_2 при этой температуре и интенсивное перераспределение больших количеств кремневых кислот приводит к плотной компоновке элементов структуры и меньшему увеличению V пор по сравнению с предыдущим образцом.

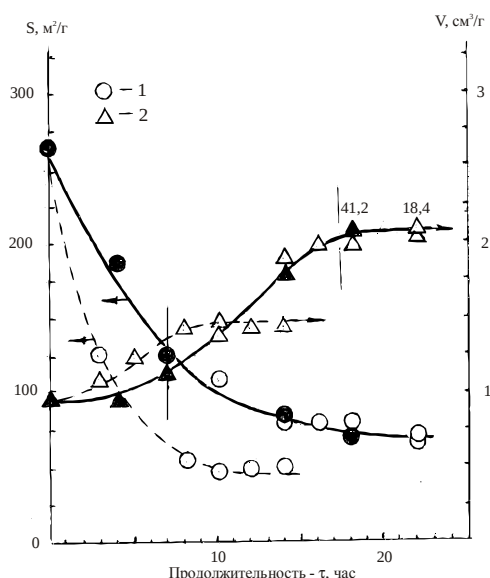


Рис. 4. Кривые зависимости S , V_{cp} (2) образцов от продолжительности выпаривания системы при 80°C (сплошные линии) и при 100°C (пунктирные линии).

На формирование определенного типа структуры существенное влияние оказывает форма выделения кристаллической фазы. Так, при 80°C происходит постепенное образование и направленное наращивание кристаллической фазы (постепенное увеличение концентрации солевого раствора, рис.3). При 150°C система гидрогель – маточный раствор быстро вскипает, что приводит к быстрому и значительному пересыщению солевого раствора, а потому к спонтанной кристаллизации. На рис. 1е видно множество разобренных отпечатков кристаллов NaCl . Обезвоживание системы протекает с такой скоростью, что, по-видимому, первый и второй этапы практически совмещаются и ни одна из стадий перестройки структуры не завершается. Это приводит к формированию неоднородной структуры. На рис. 1е четко просматриваются все возможные структурные мотивы, характерные для предыдущих образцов, а также участки плотной бесструктурной массы. Локальные участки подобной структуры просматриваются и на снимке образца 5 (рис. 1г; в нижней левой четверти). Образование такой массы может быть следствием осаждения кремневых кислот в

вязкой форме, которая, блокируя поверхность кристаллов, препятствует их росту. С этим, по-видимому, связано и срастание частиц порошка зернением $<1 \text{ мкм}$ при $t=100^\circ\text{C}$.

Таким образом, получены адсорбционно-емкие носители ($S=50-80 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=1,4-2,2 \text{ см}^3/\text{г}$) с нанометрической дисперсностью элементов структуры полимерного каркаса кремнезема (размер корпускул и сечение пор порядка 100 нм). Дальнейшее системное исследование, предусматривающее изучение морфологии и химии поверхности полученных SiO_2 -носителей, позволит определить наиболее перспективные области применения.

я

ՄԱԿՐՈՍԱԿՈՏԿԵՆ ԱՂՍՈՐԲՑԻՈՆ-ՏԱՐՈՂՈՒՆԱԿ SiO_2 -ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ և Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ համակարգում ուղիղ սինթեզի պայմաններում, որի ժամանակ նախատեսվում է ոչ լվացված հիդրոգելի չորացումը $50-150^\circ\text{C}$, ստացվել են մեծածավալ կրողներ ($S=25-140 \text{ մ}^2/\text{գ}$, $V=1,3-2,2 \text{ սմ}^3/\text{գ}$, $d_{\text{սրբ}}=50-500 \text{ նմ}$ և ֆրակցիոն բաղադրություն $1-2 \text{ մկ}$): Առաջարկվում է այդպիսի SiO_2 -կրողների կառուցվածքակազմավորման մեխանիզմը, որի հիմքում գտնվում են երկու գույքահեռ ընթացող գործընթացներ: Հիդրոգելի ծավալի ամրացումը, բյուրեղային ցանցի միջոցով առաջանում է սինթեզեզային հեղուկից և կորպուսկուլյար կմախքի ծերացումը, որը զգալիորեն արագանում է աղային լուծույթի միջավայրում և ջերմության բարձրացման ժամանակ:

SYNTHESIS AND STRUCTURE RESEARCH OF MACROPOROUS ADSORPTION-CAPACIOUS SiO_2 -CARRIERS

E. B. HOVHANNISYAN, S. S. KARAKHANYAN and K. B. HOVHANNISYAN

The structure of adsorption-capacious SiO_2 -carriers generated in the $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system under conditions foreseeing steaming of cinerensis liquid from the volume of pores on the stage of their ageing under $50-150^\circ\text{C}$ was looked into applying the method of adsorption, electronic microscopy and fractional analysis. Carrier with $S=25-140 \text{ m}^2/\text{g}$, $V=1,3-2,2 \text{ sm}^3/\text{g}$, $d_{\text{av}}=50-500 \text{ nm}$ and graining of $1-2 \text{ mk}$ were obtained. The mechanism of formation of tracery porous structures is proposed. Two simultaneously proceeding processes underlie the mechanism: reinforcement of the volume of hydrogel by crystalline phase generated during oversaturation of salty solution which reduces the shrinkage of pores' volume during drying and washing; ageing of hydrogel accompanied by coarsening of the skeleton – enlargement of corpuscles, their consolidation and increase in pores' diameter.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М., Мир, 1980, 245 с.
- [2] *Киселев А.В., Лукьянович В.М., Никитин Ю.С., Оганесян Э.Б., Сарахов А.И.* // Коллоидный журнал, 1969, т. 31, вып. 3, с. 388.
- [3] *Айлер Р.* Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т. 1, 2 сс. 572, 660, 712, 720, 733.

- [4] *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. М., Наукова думка, 1982, с.с. 18, 26, 115.
- [5] *Бибрис Н.К., Киселев А.В., Никитин Ю.С., Оганесян Э.Б.* // Коллоидный журнал, 1978, т. 40, вып. 1, с. 10.
- [6] *Власова Н.Н., Давиденко Н.К.* // Журнал физической химии, 1993, т. 67, №10, с. 217.
- [7] *Баранник Г.Б.* Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск, Наука, 1995, ч. 2, с. 134.
- [8] *Березин И.В., Клячко Н.Л.* Имобилизованные ферменты. Биотехнология. М., Высшая школа. 1987, вып. 7, с. 41.
- [9] *Яскович Г.А., Яковлева Е.П.* // Прикладная биохимия и микробиология, 1999, т. 35, №2, с. 146.
- [10] Пат. 5585115 США / Scherwood Bod E., Hunter Edvard – Оpubл. 17.12.96; НКИ 424/489.
- [11] *Коваленко Г.А., Ленская В.М.* // Прикладная биохимия и микробиология, 1998, т. 34, №6, с. 632.
- [12] *Оганесян Э.Б., Овсепян Г.Ш., Оганесян К.Б., Габриелян Ж.В.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №1, с. 15.
- [13] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, М., МГУ, 1973, 446 с.
- [14] Курс физической химии / Под ред. С.Я. Герасимова, М., Госхимиздат, 1963, 514 с.
- [15] *Оганесян Э.Б., Караханян С.С., Оганесян К.Б.* // Зав. лаб., 1997, №1, с. 27.
- [16] *Peters S.G., Ewing G.E.* // J. Phys. Chem., 1997, v. 101, №50, s. 10880.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547. 855

РЕЦИКЛИЗАЦИИ 2-(ПИРАЗОЛ -1'- ИЛ)-4-МЕТИЛ-5-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРИМИДИНОВ,
СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЗАМЕЩЕНИЕМ АТОМА УГЛЕРОДА ПИРИМИДИНОВОГО
КОЛЬЦА

Г. Г. ДАНАГУЛЯН и А. Д. МКРТЧЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 X 2004

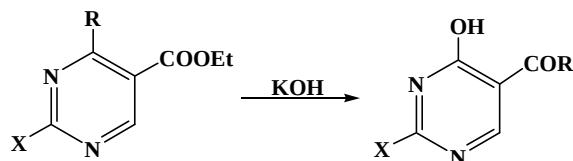
Конденсацией в этаноле этилового эфира этоксиметиленацитоуксусной кислоты с (пиразол-1'-ил)формамидами синтезированы 2-(пиразол -1'- ил)- 4-метил-5-этоксикарбонилпиримидины. Полученные этоксикарбонилпроизводные в растворах щелочей при комнатной температуре в течение нескольких минут перегруппировываются в соответствующие 2-(пиразол-1'- ил)-4-окси-5-ацетилпиримидины. Попытка рециклизации 2-(3',5'- диметилпиразол-1'- ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидина под действием гидрата гидразина привела к 2-гидразино-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидину. Предложена схема рециклизации.

Табл. 2, библи. ссылок 11.

Из нуклеофильных рециклизаций пиримидинов наиболее изученными являются перегруппировки Димрота [1] и Коста-Сагитуллина [2-6], сопровождающиеся заменой гетероатома кольца находящимся в α — положении экзоциклическим атомом азота, в первом случае, и углерода – во-втором. Предлагаемое сообщение посвящено изучению еще одного рециклизационного превращения пиримидинов, в котором замещается атом углерода гетероцикла. Подобная перегруппировка была отмечена в ряду 2-замещенных-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов, которые при нагревании в растворе этилата натрия превращались в соответствующие 2-замещенные-4-окси-5-ацетилпиримидины [7].

В нашем предыдущем сообщении [8] было показано, что замещенные 4-амино-5-этоксикарбонилпиримидины при обработке щелочью превращаются в соответствующие 4-окси-5-карбамоилпиримидины. Было также доказано, что описанная в работе [7] трансформация 4-

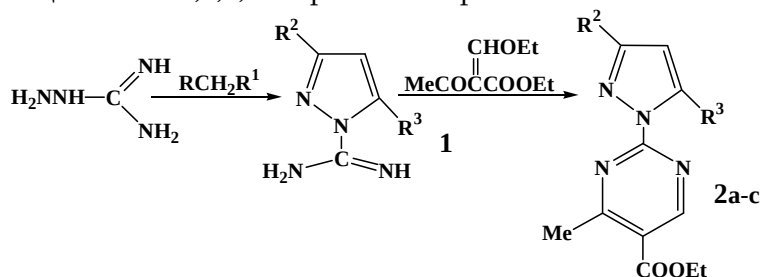
метил-5-этоксикарбонилпиримидинов фактически реализуется лишь при обработке реакционной массы водой, т. е. под действием образующегося в растворе гидроксид-иона.



- a) R = CH₃, X = OH; b) R = CH₃, X = SH; c) R = CH₃, X = NH₂ [7]
d) R = NH₂, X = OH; e) R = NH₂, X = SH; f) R = NH₂, X = Bn [8].

Отмеченные перегруппировки по признаку протекающего в гетероцикле замещения являются С-С рециклизациями и протекают за счет замещения атома углерода С-4 экзоциклическим атомом углерода, путем включения атома углерода сложноэфирной группы во вновь образуемое пиримидиновое кольцо.

В продолжение этих работ мы изучили возможность проведения подобных перегруппировок в ряду неконденсированных бициклических пиримидинов, в частности, производных 2-(пиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов. Модели исследуемых соединений синтезированы конденсацией в этаноле этоксиметиленацитоуксусного эфира с системами, содержащими амидиновый фрагмент, а именно, (пиразол-1'-ил)формамидами, полученными взаимодействием аминоганидина с ацетилацетоном, бензоилацетоном и 1,1,3,3-тетраметоксипропаном.



R = R¹ = COMe; R = COMe, R¹ = CPh; R = R¹ = CH(OMe)₂.

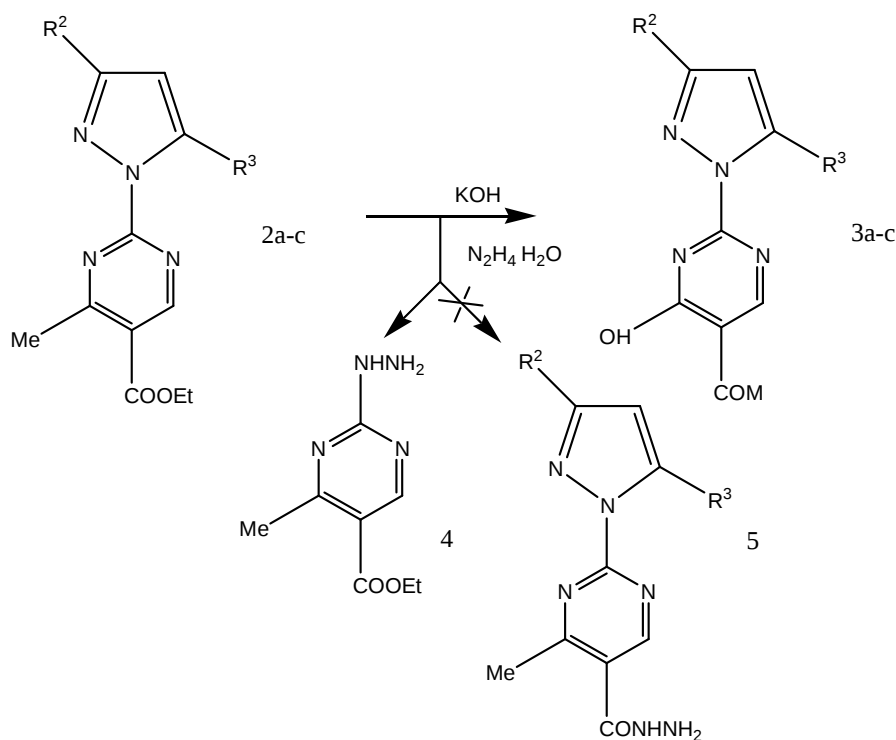
a) R² = R³ = H; b) R² = R³ = Me; c) R² = Me, R³ = Ph.

Строение всех соединений, в том числе и наличие в образующемся пиримидиновом кольце этоксикарбонильной и метильной групп (т. е. протекание конденсации за счет ацетильного и этоксиметиленового фрагментов этоксиметиленацитоуксусного эфира), подтверждено методом спектроскопии ЯМР.

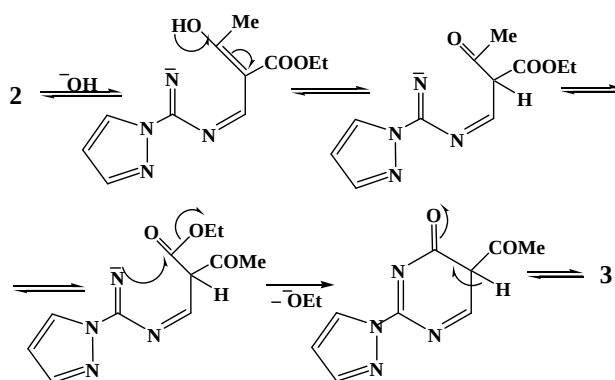
Перегруппировка 2-(пиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов **2a-c** в 2-(пиразол-1'-ил)-4-окси-5-ацетилпиримидины **3a-c** происходит в течение нескольких минут уже при комнатной температуре. В спектрах ЯМР ¹H продуктов рециклизации отсутствуют сигналы протонов сложноэфирной группы, характерные для исходных пиразо-

лилпиримидинов и появляется уширенный сигнал протона гидроксильной группы в области 12,0-13,8 м.д.. Спектры ЯМР ^{13}C конечных продуктов трансформации отличаются от спектров исходных веществ и соответствуют ожидаемым.

Попытка осуществить рециклизацию соединения **2b** под действием гидрата гидразина привела к 2-гидразино-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидину **4**, причем важно отметить, что нами не замечено образования не только 5-ацетилпроизводного (продукта перегруппировки), но и гидразида пиримидинил-5-карбоновой кислоты **5**.



Предлагаемая схема рециклизационной перегруппировки этоксикарбонилпроизводных **2** в ацетилпроизводные **3** приведена ниже:



По-видимому, в процессе рециклизации под действием гидроксид-иона происходят разрыв связи N(3)-C(4) пиримидинового кольца, последующее вращение вокруг одинарной C(5)-C(6) связи и повторная циклизация, в результате чего углеродный атом сложноэфирной группы вовлекается во вновь образованное пиримидиновое кольцо, тогда как атом углерода C-4 пиримидина оказывается вне гетероцикла.

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 ^{13}C . В качестве растворителя использовался DMSO- d_6 (соединения **1** и **3a-c**) и CDCl_3 (соединения **2a-c** и **4**). Температура образцов 303 К. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре «МК-1321» с прямым введением образца в ионный источник 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. Препаративное деление проводили колоночной хроматографией на силикагеле (Silica gel L 5/40 Мк).

(Пиразол-1'-ил)формаимидин азотнокислый (1a). Смесь 7 г (0,05 моля) азотнокислого аминогуанидина и 8,2 г (0,05 моля) 1,1,3,3-тетраметоксипропана кипятят в 25 мл 20% соляной кислоты 3 ч. После частичного удаления растворителя образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном и получают 7,6 г (88%) желтоватых кристаллов соединения **1a** (табл. 1). Лит: т.пл. 165-6 °С [9]. Я Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), γ , м.д., J (Гц): 6,64 д.д (1H, J=2,8 и 1,7, 4-H); 7,96 д (1H, J=1,7, 5-H); 8,78 д (1H, J=2,8, 3-H); 9,49 уш.с (3H, NH и NH_2). Я

(3',5'-Диметилпиразол-1'-ил)формаимидин азотнокислый (1b). Смесь 7 г (0,05 моля) азотнокислого аминогуанидина и 5 г (0,05 моля) ацетилацетона кипятят в 30 мл 70% этанола 5-6 ч. После удаления большей части растворителя образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном и получают 6,8 г (68%) белых кристаллов соединения **1b** (табл. 1). Лит: т.пл. 166-168 °С [10].

(3'-Метил-5'-фенилпиразол-1'-ил)формаимидин азотнокислый (1c). Смесь 7 г (0,05 моля) азотнокислого аминогуанидина и 8,1 г (0,05 моля) бензоилацетона кипятят в 30 мл 70% этанола 14-16 ч. После частичного удаления растворителя отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают их ацетоном и спиртом. Получают 6,4 г (49%) белых кристаллов соединения **1c** (табл. 1). Лит: т.пл. 185 °С [11].

Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , я.м.д., J (Гц): 2,64 с (3H, CH_3); 6,82 с (1H, 4-H); 7,41 м (3H, 3',4' и 5'-H); 7,91 м (2H, 2' и 6'-H); 9,39 уш.с (3H,

NH и NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), γ, м.д.: 12,33 (CH₃); 108,84 (C₍₄₎); 126,03 (C₍₃₎ и C₍₅₎); 128,29 (C_(2') и C_(6')); 128,89 (C_(4')); 130,72 (C_(1')); 143,82 (C₍₃₎); 153,38 (C₍₅₎); 171,98 (NH₂-C=NH).

2-(Пиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидин (2a). К раствору этилата натрия, приготовленному из 0,23 г (0,01 моля) металлического натрия и 10 мл абс. этанола, прибавляют 1,73 г (0,01 моля) амидина **1a** и перемешивают 30 мин. Далее при комнатной температуре к смеси приливают 1,86 г (0,01 моля) этилового эфира этоксиметиленацитоуксусной кислоты и кипятят 3-4 ч. Образовавшийся после охлаждения осадок соли отфильтровывают, промывают 15 мл этанола. Из фильтрата досуха отгоняют спирт, а остаток делят на колонке (элюент – бензол:ацетон, 10:1). Получают 1,6 г (69 %) соединения **2a**. Перекристаллизовывают из гексана (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			Т. пл., °C	R _f	Выход, %
		Вычислено, %					
		C	H	N			
1a	C ₄ H ₆ N ₄ ·HNO ₃	27,60	4,13	40,73	136-138	—	88
		27,75	4,08	40,45			
1b	C ₆ H ₁₀ N ₄ ·HNO ₃	35,68	5,46	34,73	165-166	—	68
		35,82	5,51	34,81			
1c	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ ·HNO ₃	50,34	4,88	26,51	206-208	—	49
		50,19	4,98	26,60			
2a	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂	56,81	5,32	23,94	60-61	0,64 ^a	69
		56,89	5,21	24,12			
2b	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₂	59,72	6,28	21,44	62-63	0,62 ^a	88
		59,99	6,20	21,52			
2c	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂	67,31	5,53	17,49	144-145	0,76 ^a	92
		67,07	5,63	17,38			
3a	C ₉ H ₈ N ₄ O ₂	52,88	4,03	27,65	238-240	0,76 ^b	82
		52,94	3,95	27,44			
3b	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂	56,78	5,24	24,33	240-242	0,66 ^b	79
		56,89	5,21	24,12			
3c	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	65,46	4,83	19,11	248-250	0,56 ^b	80
		65,30	4,79	19,04			
4	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₂			28,18	168-170	0,5 ^c	82
				28,55			

Системы: ^a – толуол-ацетон, 1:1. ^b – этанол. ^c – толуол-ацетон, 1:2.

2-(3',5'-Диметилпиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидин (2b). К раствору этилата натрия, приготовленному из 0,23 г (0,01 моля) металлического натрия и 15 мл абс. этанола, прибавляют 2 г (0,01 моля) азотнокислого амидина **2b** и перемешивают 30 мин. Далее к реакционной смеси добавляют 1,86 г (0,01 моля) этилового эфира этоксиметиленацитоуксусной кислоты и кипятят 10 ч. Осадок отфильтро-

выывают, промывают 15 мл абс. спирта. Из фильтрата досуха отгоняют спирт, остаток делят на колонке (элюент – бензол:ацетон, 10:1). Получают 2,3 г (88 %) светло-желтых кристаллов соединения **2b**. Перекристаллизовывают из гексана (табл. 1 и 2). Масс-спектр соединения **2b**, m/z ($I_{\text{отн.}\%}$): 260 (M^+ , 100), 232 (26), 215 (19), 95 (17), 94 (27), 80 (11), 68 (21), 54 (16), 43 (26), 28 (22).

Таблица 2

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C пиримидинов 2 и 3

Соединение	Спектры ЯМР ^1H , δ , м.д., J (Гц)	Спектры ЯМР ^{13}C , δ , м.д.
2a	1,42 т (3H, J=7,1, CH_2CH_3); 2,90 с (3H, 4- CH_3); 4,41 к (2H, J=7,1, OCH_2); 6,51 д.д (1H, J=2,8 и 1,7, 4'-H); 7,85 д (1H, J=1,7, 5'-H); 8,64 д (1H, J=2,8, 3'-H); 9,15 с (1H, 6-H).	14,34 (CH_2CH_3); 24,85 (CH_3); 61,73 (CH_2); 109,31 ($\text{C}_{(4')}$); 121,0 ($\text{C}_{(5)}$); 129,97 ($\text{C}_{(5')}$); 144,62 ($\text{C}_{(3')}$); 156,11 ($\text{C}_{(2)}$); 161,32 ($\text{C}_{(6)}$); 164,41 ($\text{C}_{(4)}$); 171,98 ($\text{C}=\text{O}$).
2b	1,42 т (3H, J=7,1, CH_2CH_3); 2,37 с (3H, 5'- CH_3); 2,71 с (3H, 3'- CH_3); 2,88 с (3H, 4- CH_3); 4,42 кв (2H, J=7,1, OCH_2); 6,08 с (1H, 4'-H); 9,18 с (1H, 6-H).	14,05 (CH_2CH_3); 14,37 (5'- CH_3); 15,89 (3'- CH_3); 24,87 (4- CH_3); 61,60 (CH_2); 111,33 ($\text{C}_{(4')}$); 111,39 (C_{ipso}); 119,88 ($\text{C}_{(5)}$); 144,02 ($\text{C}_{(3')}$); 152,61 ($\text{C}_{(2)}$); 161,03 ($\text{C}_{(6)}$); 164,64 ($\text{C}_{(4)}$); 171,22 ($\text{C}=\text{O}$).
2c	1,43 т (3H, J=7,1, CH_2CH_3); 2,79 с (3H, 3'- CH_3); 2,91 с (3H, 4- CH_3); 4,42 кв (2H, J=7,1, OCH_2); 6,61 с (1H, 4'-H); 7,41 м (3H, 3'', 4'' и 5''-H); 7,91 м (2H, 2'' и 6''-H); 9,23 с (1H, 6-H).	14,35 (CH_2CH_3); 16,06 (3'- CH_3); 24,84 (4- CH_3); 61,67 (CH_2); 108,53 ($\text{C}_{(4')}$); 120,25 ($\text{C}_{(5)}$); 126,58 ($\text{C}_{(3'')}$ и $\text{C}_{(5'')}$); 128,59 ($\text{C}_{(2'')}$ и $\text{C}_{(6'')}$); 128,78 ($\text{C}_{(4'')}$); 132,36 ($\text{C}_{(1'')}$); 140,38 ($\text{C}_{(5')}$); 144,66 ($\text{C}_{(3')}$); 154,22 ($\text{C}_{(2)}$); 161,17 ($\text{C}_{(6)}$); 164,55 ($\text{C}_{(4)}$); 171,22 ($\text{C}=\text{O}$).
3a	2,84 с (3H, CH_3); 6,52 д.д (1H, J=2,8 и 1,7, 4'-H); 7,77 д (1H, J=1,7, 5'-H); 8,61 д (1H, J=2,8, 3'-H); 9,12 с (1H, 6-H); 13,21 уш (1H, OH).	23,97 (CH_3); 108,23 ($\text{C}_{(4')}$); 121,06 ($\text{C}_{(5)}$); 129,13 ($\text{C}_{(5')}$); 143,08 ($\text{C}_{(3')}$); 155,21 ($\text{C}_{(2)}$); 160,68 ($\text{C}_{(6)}$); 164,98 ($\text{C}_{(4)}$); 170,60 ($\text{C}=\text{O}$).
3b	2,26 с (3H, 5'- CH_3); 2,63 с (3H, 3'- CH_3); 2,83 с (3H, COCH_3); 6,02 с (1H, 4'-H); 9,09 с (1H, 6-H); 13,01 уш (1H, OH).	13,20 (5'- CH_3); 14,84 (3'- CH_3); 23,90 (COCH_3); 110,04 ($\text{C}_{(4')}$); 120,14 ($\text{C}_{(5)}$); 142,34 ($\text{C}_{(5')}$); 150,06 ($\text{C}_{(3')}$); 156,81 ($\text{C}_{(2)}$); 160,22 ($\text{C}_{(6)}$); 165,18 ($\text{C}_{(4)}$); 169,86 ($\text{C}=\text{O}$).
3c	2,78 с (3H, 3'- CH_3); 2,83 с (3H, CH_3CO); 6,63 с (1H, 4'-H); 7,41 м (3H, 3'', 4'' и 5''-H); 7,91 м. (2H, 2'' и 6''-H); 9,18 с (1H, 6-H); 13,13 уш (1H, OH).	14,87 (3'- CH_3); 23,93 (COCH_3); 110,08 ($\text{C}_{(4')}$); 120,11 ($\text{C}_{(5)}$); 126,57 ($\text{C}_{(3'')}$ и $\text{C}_{(5'')}$); 128,59 ($\text{C}_{(2'')}$ и $\text{C}_{(6'')}$); 128,75 ($\text{C}_{(4'')}$); 132,33 ($\text{C}_{(1'')}$); 142,36 ($\text{C}_{(5')}$); 150,08 ($\text{C}_{(3')}$); 156,83 ($\text{C}_{(2)}$); 160,20 ($\text{C}_{(6)}$); 165,19 ($\text{C}_{(4)}$); 169,84 ($\text{C}=\text{O}$).

2-(3'-Метил-5'-фенилпиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидин (2c). К раствору этилата натрия, приготовленному из 0,14 г (0,006 моля) металлического натрия и 15 мл абс. этанола, прибавляют

1,6 г (0,006 моля) азотнокислого амидина **1с** и перемешивают 30 мин. Далее приливают 1,2 г (0,006 моля) этилового эфира этоксиметиленацетоуксусной кислоты. После 10 мин перемешивания наблюдается образование новых кристаллов, которые отфильтровывают и промывают раствором ацетон-вода, 5:1. Получают 1,8 г (92%) белых кристаллов соединения **2с** (табл. 1 и 2).

Перегруппировка 2-(пиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов (2а-с) в 2-(пиразол-1'-ил)-4-окси-5-ацетилпиримидины (3а-с). Спиртовой раствор едкого кали, приготовленный из 1,12 г (0,02 моля) КОН и 10 мл этанола, приливают к горячему спиртовому раствору 0,008 моля соответствующего 5-этоксикарбонилпиримидина **2**. Мгновенно наблюдается образование кристаллов, которые отфильтровывают через 10-15 мин. Выделенную калиевую соль оксипиримидина растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют разбавленным раствором HCl до pH 6. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона (табл. 1 и 2).

Масс-спектр соединения **3б**, m/z ($I_{\text{отн.}}$): 232 (M^+ , 100), 231 (18), 217 (12), 138 (13), 95 (18). Масс-спектр соединения **3с**, m/z ($I_{\text{отн.}}$): 294 (M^+ , 100), 293 (45), 217 (20), 191 (19), 182 (25), 167 (12), 158 (32), 157 (23), 128 (28), 77 (30).

2-Гидразино-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидин (4). Смесь 0,13 г (0,5 ммоль) пиримидина **2б**, 0,1 г (1,2 ммоль) 60% гидрата гидразина и 5 мл этанола кипятят в течение 30 мин. После охлаждения отфильтровывают образовавшиеся кристаллы и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,08 г (82%) белых кристаллов соединения **4** (табл. 1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д., J (Гц): 1,39 т (3H, J=7,1, CH_2CH_3); 2,71 с (3H, 4- CH_3); 2,89 уш (2H, NH_2); 4,37 кв (2H, J=7,1, OCH_2); 6,84 уш (1H, NH); 8,87 с (1H, 6-H). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$): 196 (M^+ , 100), 169 (10), 168 (45), 151 (16), 150 (19), 139 (57), 122 (17), 106 (12), 95 (18), 81 (16), 77 (16), 68 (25), 29 (81).

**2-(ՊԻՐԱԶՈՒԼ-1'- ԻԼ)-4-ՄԵԹԻԼ-5-ԷԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ՌԵՑԻԿԼԻԶԱՅԻԱՆ, ՈՐՆ
ՈՒՂԵԿՑՎՈՒՄ Է ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԱՅԻՆ
ՕՂԱԿԻ ԱԾԽԱԾՆԻ ԱՏՈՄԻ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՄԲ**

Գ. Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Ա. Ղ. ՄԿՐՏՁՅԱՆ

Էթօքսիմեթիլենացետոքացախաթթվի էթիլ էսթերի և (պիրազոլ-1'- իլ)ֆորմամիդինների կոնդենսացիայից էթանոլում սինթեզվել են 2-(պիրազոլ-1'- իլ)-4-մեթիլ-5-էթօքսիկարբոնիլպիրիմիդիններ: Ստացված էթօքսիկարբոնիլ ածանցյալների վրա հիմքի լուծույթ ավելացնելիս, արագ, մի քանի րոպեների ընթացքում սենյակային ջերմաստիճանում տեղի է ունենում վերախմբավորում, որը բերում է համապատասխան 2-(պիրազոլ-1-իլ)-4-հիդրօքսի-5-ացետիլպիրիմիդինների ստացմանը: Հիդրազինհիդրատի ազդեցությամբ իրականացված 2-(3',5'-դիմեթիլպիրազոլ-1'- իլ)-4-մեթիլ-5-էթօքսիկարբոնիլպիրիմիդինի ռեցիկլիզացիայի փորձը հանգեցրել է 2-հիդրազինա-4-մեթիլ-5-էթօքսիկարբոնիլպիրիմիդինի առաջացմանը: Առաջարկվել է ռեցիկլիզացիոն փոխակերպման սխեման:

RECYCLIZATIONS OF 2-(PYRAZOLE-1'-YL)-4-METHYL-5-ETHOXYCARBONYLPYRIMIDINES ACCOMPANIED BY SUBSTITUTION OF A PYRIMIDINE RING CARBON ATOM

G. G. DANAGULYAN and A. D. MKRTCHYAN

By condensation in ethanol of ethyl ethoxymethyleneacetoacetic ester with (pyrazole-1'-yl) formamidines were synthesized 2-(pyrazole-1'-yl)-4-methyl-5-ethoxycarbonylpyrimidines. The obtained ethoxycarbonyl derivatives in alkali solutions at room temperature within a few minutes rearrange into corresponding 2-(pyrazole-1'-yl)-4-hydroxy-5-acetylpyrimidines. An attempt to recyclize 2-(3, 5'-dimethylpyrazole-1'-yl)-4-methyl-5-ethoxycarbonylpyrimidines under the action of hydrazine hydrate resulted in 2-hydrazino-4-methyl-5-ethoxycarbonylpyrimidine. The recyclization scheme has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Brown D.J. Mechanisms of Molecular Migrations. // New-York, J. Wiley., 1968, v. 1, p. 209.
- [2] Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G. // Tetrahedron Letters, 1978, №43, P. 4135.
- [3] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н. // ХГС, 1999, №11, с. 1572.
- [4] Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Katritzky A.R., Denisenko S.N. // Heterocycles, 2000, v. 53, №2, p. 419.
- [5] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Паносян Г. А. // ХГС, 2001, №3, с. 351.
- [6] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г. // ХГС, 2004, №3, с. 395.
- [7] Вартанян Р.С., Казарян Ж.В., Вартанян С.А. // ХГС, 1982, №11, с. 1558.
- [8] Данагулян Г.Г., Мкртчян А.Д. // ХГС, 2003, № 11, с. 1735.
- [9] Bredereck H., Effenberger F., Hajek M. // Chem. Ber., 1965, 98, 10, S. 3178.
- [10] Bannard R.A., Casselmann A.A., Cockburn W.F., Brown G.M. // Can. J. Chem., 1958, v. 36, 1541.
- [11] De S.C., Rakshit P.C. // J. Indian. Chem. Soc., 1936, v. 13, P. 509 (C. A., 1937, v.31, 1404²).

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.292'26+547.36

СИНТЕЗ (Z)-7- ДОДЕЦЕНИЛ- И (Z)-9- ТЕТРАДЕЦЕНИЛАЦЕТАТОВ – ФЕРОМОНОВ
ЧЕШУЕКРЫЛЫХ

Ж. А. ЧОБАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 X 2004

Разработаны препаративные методы получения половых феромонов чешуекрылых *Trichoplusia ni*, *Spodoptera frugiperda* и *Adoxophyes fasciata* на основе бутилацетилена.

Табл. 1, библи. ссылок 12.

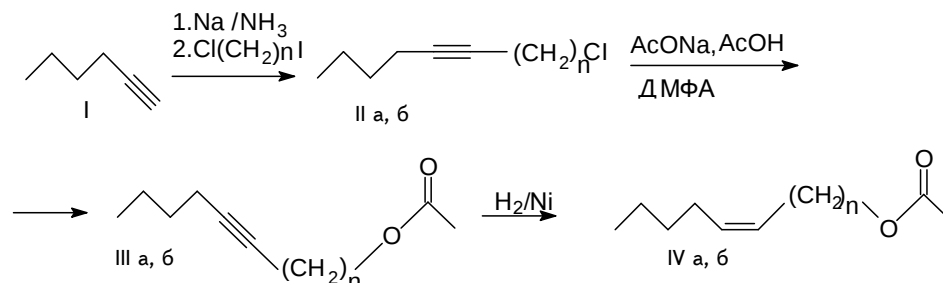
Известно, что большинство феромонов чешуекрылых (*Lepidoptera*) относится к моноеновым ацетатам, спиртам и альдегидам. Данное исследование посвящено синтезу (Z)-7- додеценил- и (Z)-9- тетрадеценилацетатов.

(Z)-7- Додеценилацетат – половой феромон *Trichoplusia ni*, впервые получен Бергером [1]. Шафер и др. в ключевой стадии синтеза этого соединения использовали электролиз Кольбе [2], а Мэйджи и Рамани предложили метод с применением алеуритовой кислоты [3]. Следует отметить, что (Z)-7- додеценилацетат входит в состав половых аттрактантов чешуекрылых – многокомпонентных систем, где каждый из компонентов играет определенную роль [4]. В частности, вышеуказанный ацетат идентифицирован как минорная составляющая экстрактов из самок некоторых совок (в том числе *Agrotis Segetum*) и листоверток (включая *Autographa Jessica Butter*) [5].

(Z)-9- Тетрадеценилацетат найден в феромонах *Spodoptera frugiperda* [6], *Adoxophyes fasciata* [7] и некоторых других насекомых. Этот ацетат является также активной составляющей феромонов большой черной, озимой, грязно-бурой совок и ряда других чешуекрылых. Впервые синтез (Z)-9- тетрадеценилацетата был осуществлен Секулом и Спарксом с использованием в качестве исходного метил (Z)-9- тетрадеценоата с последующим восстановлением и ацетилированием [6]. Известны также способы синтеза на основе превращений ацетиленовых соединений [8]

и реакции Виттига [9]. Сообщается и о селективном расщеплении диметилгидразонов в карбонильные соединения с использованием силикагеля [10]. В литературе приводится и общий способ получения обоих искомым родственных ацетатов из бутандиола [11].

Нами предложен метод синтеза вышеуказанных моноеновых ацетатов с использованием бутилацетилена в качестве исходного соединения по общей стратегической схеме $C_6 + C_n$.



где в IIa, IIIa, IVa $n=6$, IIб, IIIб, IVб $n=8$

Схема предполагает построение Z- алкенового фрагмента из ацетиленовых хлоридов II. На начальной стадии бутилацетилен вводился в реакцию с 1-хлор-6-йодгексаном и 1-хлор-8-йодоктаном, приводя к образованию ацетиленовых хлоридов II(a,б). Трансформация 1-хлор-7-додецина IIa и 1-хлор-9-тетрадецина IIб в ацетаты III(a,б) проводилась ацетатом натрия в диметилформаиде при кипении реакционной смеси. Следующая стадия целевого синтеза заключалась в восстановлении полученных ацетатов III молекулярным водородом в присутствии ацетата никеля, обработанного этилендиамином и боргидридом натрия [12]. Продуктами восстановления оказались целевые (Z)-7- додеценил- и (Z)-9-тетрадеценилацетаты с исключительной Z- двойной связью.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре "Varian VXR-300" с рабочей частотой 300 МГц, ИК спектры – на "UR-20". ГЖХ анализ осуществлен на приборе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детек-тором, стеклянная капиллярная колонка 25 м (0,2 мм, с жидкой фазой SE-30, газ-носитель – азот, скорость газа 30 мл/мин.

1-Хлор-7-додецин (IIa) и 1-хлор-9-тетрадецин (IIб). К амиду натрия, полученному из 3,45 г (0,15 моля) натрия, 0,5 л жидкого аммиака в течение 10 мин при -60°C прибавляют 12,8 г (0,15 моля) бутилацетилена и перемешивают 3 ч. Далее прикапывают (0,15 моля) йодхлоралкана в течение 2 ч, перемешивают еще 3 ч и прекращают охлаждение. После испарения аммиака к остатку добавляют 200 мл сухого эфира и

реакционную массу перемешивают при температуре кипения смеси 3 ч. После охлаждения приливают слабый раствор соляной кислоты (рН 3) и экстрагируют (3(50 мл) эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором тиосульфата натрия и высушивают над сульфатом магния. Перегонкой получают 15,6 г (52%) 1-хлор-7-додецина Па с т.кип. 80-84°/ 1 мм рт ст и 15,4 г (45%) 1-хлор-9-тетрадецина Пб с т.кип. 91-94°/ 1 мм рт ст.

7-Додецинил-(IIIa) и 9-тетрадецинилацетаты (IIIб). К смеси 1,64 г (0,02 моля) ацетата натрия, 10 мл уксусной кислоты в 50 мл сухого диметилформамида прибавляют 0,02 моля хлорацетилену II. При температуре кипения реакционную смесь перемешивают 10 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 15 мл воды и экстрагируют (3(50 мл) эфиром. Эфирный экстракт промывают водой до рН 7, сушат над сульфатом магния. Эфир удаляют и разгонкой в вакууме получают 3,36 г (75%) 7-додецинилацетата IIIa с т.кип. 95°/ 2 мм рт ст и 3,5 г (70%) 9-тетрадецинилацетата IIIб с т.кип. 93°/ 1 мм рт ст. Физические константы и спектральные данные совпадают с имеющимися в литературе [6,11] (табл.).

Таблица

Спектральные характеристики соединений III-IV

Соединение	Спектр ИК, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
IIIa	2210 1745	0,93т (3H, J=7,1, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,29-1,35м (10H, CH_2) 1,9-2,15м (4H, $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 1,85с (3H, COCH_3), 4,1т (2H, J=6,8, OCH_2)
IIIб	2215 1750	0,89т (3H, J=7, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,22-1,31м (14H, CH_2) 2,02-2,25м (4H, $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 1,92с (3H, COCH_3), 4,29т (2H, J=6,8, OCH_2)
IVa	1745, 730, 1652	0,87т (3H, J=7,1, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,25-1,32м (10H, CH_2) 1,5-2м (6H, $\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 2,01с (3H, COCH_3), 4,25т (2H, J=6,8, OCH_2), 5,1-5,37м (2H, J=11,5, CH=CH)
IVб	1750, 730, 1652	0,88т (3H, J=7, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,20-1,31м (14H, CH_2) 2,00-2,25м (6H, $\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 1,9с (3H, COCH_3), 3,95т (2H, J=6,8, OCH_2), 5,25-5,3м (2H, J=11,5, CH=CH).

(Z)-7-Додецинил- (IVa) и (Z)-9-тетрадецинилацетаты (IVб). В колбу помещают 0,32 г $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл абсолютного этанола и продувают водородом, затем по порциям (три раза) добавляют 1,4 мл 1 М спиртового раствора боргидрида натрия. К полученному раствору прибавляют 0,18 г (0,003 моля) сухого этилендиамина и 0,0076 моля моноиновых ацетатов III, перемешивают при 20°С в токе водорода. По окончании гидрирования отфильтровывают катализатор, фильтрат упаривают, разбавляют 20 мл воды и продукт извлекают эфиром

(3x50 мл). Экстракт промывают 10 мл воды, сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель и получают 1,23 г (72%) (Z)-7-додеценилацетата IVa с т.кип. 110-112°/6 мм рт.ст. и 1,3 г (68%) (Z)-9-тетрадеценилацетата IVб с т.кип. 105-107°/5 мм рт.ст. Физические константы и спектральные данные совпадают с имеющимися в литературе [6,11] (табл.).

ԹԵՓՈՒԿԱԹԵՎԱՎՈՐՆԵՐԻ ՖԵՐՈՄՈՆՆԵՐ (Z)-ԴՈԴԵՑԵՆԻԼ- ԵՎ (Z)-9-ՏԵՏՐԱԴԵՑԵՆԻԼԱՅԵՏՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Մշակվել է Trichoplusia ni, Spodoptera frugiperda և Adoxophyes fasciata բզեզների սեռական ֆերոմոնների ստացման նոր եղանակներ՝ բուտիլացետիլենի հիման վրա:

**THE SYNTHESIS OF (Z)-7-DODECENYL- AND (Z)-9-TETRADECENYL ACETATES
PHEROMONES OF LEPIDOPTERA**

J. A. Chobanyan

Novel methods for the synthesis of sex pheromones *Trichoplusia ni*, *Spodoptera frugiperda* and *Adoxophyes fasciata* from butylacetylene have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Berger R.S. // Ann.Entomol.Soc.Am.,1966, Bd 90, p.767.
- [2] Knolte J., Schafer H.J. // Chem. Ber., 1977, Bd110, p. 3544.
- [3] Īajee R.N., Ramani R. // J.Indian Chem. Soc., 1997, v.74, №9, p.727.
- [4] Jacobson M, Alder V.E., Kishaba A.N., Prizener E. // Experientia, 1976, №32, p. 964
- [5] Ando T. // Agric. and Biol Chem., 1981, №45, p.362.
- [6] Sekul A.A., Sparks A.N. // J.Econ.Entomol., 1967, №60, p.1270.
- [7] Tamaki Y., Noguchi H., Yushima T. // Appl.Ent..Zool., 1971, №6, p.139.
- [8] Warten D. // J.Med.Chem., 1968, №11, p. 371.
- [9] Bestman H.J., Range P., Kunstmann R. // Chem.Ber., 1971, Bd 65, p.104
- [10] Mitra R.B., Reddy G.B. // Synthesis, 1989, №9, p. 694.
- [11] Medarde M., Gordaliza M., Castro M.A., Salinero M.A., San Feliciano A., Miguel del Corral J.M. // Bol.San.Veg.Plagas, 1988, v.14, №2, p.313.
- [12] Adams J., Milette S., Rokach., Zamboni R. // Tetrahedron Lett., 1984, v. 25, p. 2179.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.722.2.07

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛПИРАЗОЛИНОВ

**Г. Т. САРГСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, А. А. ДЖАНИНЯН,
Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 2003

Конденсацией 3-диметиламино-5-гексен-2-онов с бензальдегидом получены 4-диметиламино-1,6-гексадиен-3-оны, взаимодействие которых с гидразингидратом приводит к образованию производных 3-диметиламинометилпиразолинов с хорошими выходами.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Из известных методов синтеза пиразолинов и их производных наибольший интерес представляют взаимодействие винилкетонов или β -дикарбонильных соединений с гидразином [1,2], циклоприсоединение гидразина к ацетиленовым соединениям [2], нагревание четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-бутильную или 3-хлор-2-бутильную группу, с гидразином [3]. Известен также метод синтеза пиразолинов, основанный на взаимодействии активированных олефинов, например, сопряженных диенов или α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с алифатическими диазосоединениями [2]. Следует отметить, что пиразолины и их производные, кроме органического синтеза, нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов (антипирин, пиримидин, анальгин, орисул), красителей, люминесцентных и флюоресцентных веществ и т.д. [2].

Настоящее сообщение посвящено синтезу замещенных 3-диметиламинометилпиразолинов вовлечением замещенных α -диметиламинокетонов Ia-в [4] в альдольную конденсацию с бензальдегидом [5], приводящую к образованию соответствующих замещенных аминометилвинилкетонов, которые с гидразингидратом с высокими выходами образуют ожидаемые производные пиразолинов.

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа замещенных винилкетонов II а-в и производных пиразолинов III а-в

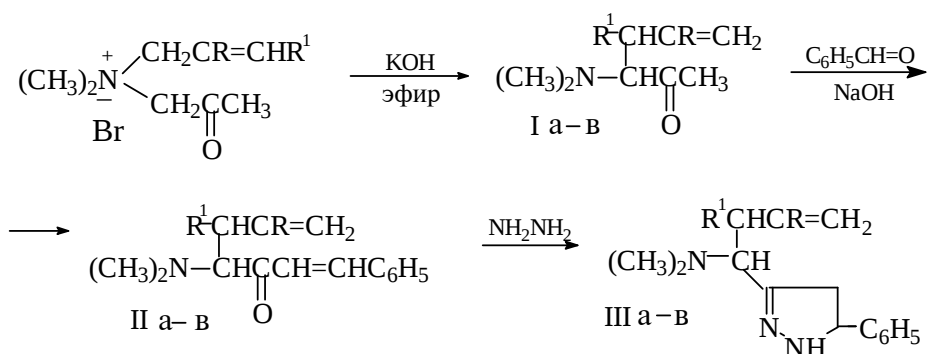
Исходные минокс-тоны	Продукты реакции	Выход, %	Т.кип., °C (Р, мм рт ст)	n_D^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I а	II а	61	140-142 (2)	1,5676	78,22	8,04	5,79	C ₁₅ H ₁₉ NO	78,56	8,35	6,11
I б	II б	67	152-154 (3)	1,5 647	79,55	8,09	5,17	C ₁₆ H ₂₁ NO	78,97	8,70	5,76
I в	II в	62	153-155 (2)	1,5665	79,58	8,10	5,21	C ₁₆ H ₂₁ NO	78,97	8,70	5,76
II а	III а	92	^a	—	73,75	8,19	17,3	C ₁₅ H ₂₁ N ₃	74,03	8,70	17,27
II б	III б	90	^a	—	74,13	9,47	16,89	C ₁₆ H ₂₃ N ₃	74,67	9,01	16,33
II в	III в	93	^a	—	74,17	9,50	16,90	C ₁₆ H ₂₃ N ₃	74,67	9,01	16,33

Примечание. ^{a)} Очень вязкие вещества, при перегонке разлагаются. Содержат 5-7% примеси (ЯМР ¹ H).

Таблица 2

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений Па-в и Ша-в

Соеди-нение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
Па	920, 965, 1620, 1640, 1820, 3035, 3090 (CH=CH ₂ , CH=CH); 700, 770, 1600, 1745, 1855, 3020, 3075 (C ₆ H ₅); 1690 (C=O).	2,30 с (6H, NCH ₃); 2,27-2,59 м (2H, CH ₂); 3,40 д.д. (1H, NCH, J ₁ 9,3; J ₂ 4,6) 4,94-5,12 м (2H, CH ₂ =), 5,75-5,88 м (1H, CH=), 7,20 д и 7,65 д (2H, CH=CH, J 18,7); 7,40-7,48 м и 7,67-7,76 м (5H, C ₆ H ₅)
П б	890, 1620, 1645, 3015, 3080 (C=CH ₂); 700, 775, 1740, 1885, 3025, 3075 (C ₆ H ₅); 1690 (C=O).	1,73 с (3H, CH ₃ C=); 2,29 с (6H, NCH ₃); 2,26-2,58 м (2H, CH ₂); 3,56 д.д. (1H, NCH, J ₁ 9,3, J ₂ 4,6); 4,73 м (2H, CH ₂ =); 7,17 д и 7,62 д (2H, CH=CH J 18,7); 7,40-7,47 м и 7,68-7,75 м (5H, C ₆ H ₅)
П в	920, 965, 1600, 1620, 1640, 3035, 3090 (CH=CH ₂ , CH=CH); 695, 770, 1600, 1740, 1855, 3020, 3075 (C ₆ H ₅); 1690 (C=O).	0,91 д и 1,08 д (3H, CH ₃ CH, J 7,1); 2,24 с и 2,28 с (6H, NCH ₃); 2,2-2,7 м (1H, CH ₃ CH); 3,10 д и 3,17 д (1H, NCH, J ₁ 9,3, J ₂ 4,6), 4,70-5,20 м (2H, CH ₂ =); 5,45-6,20 м (1H, CH=); 6,70 д, 6,97 д и 7,47 д и 7,74 д (2H, CH=CH, J 18,7); 7,0-7,5 м (5H, C ₆ H ₅)
Ша	920, 965, 1640, 3030, 3090 (CH=CH ₂); 700, 1600, 1745, 3025, 3080 (C ₆ H ₅); 1625 (C=N); 3200 (NH).	2,30 с (6H, NCH ₃); 2,34-2,58 м и 3,12-3,35 м (5H, CH ₂ , C ₆ H ₅ CH); 4,53-4,67 м (1H, NCH); 4,95-5,20 м (2H, CH ₂ =); 5,76-5,92 м (1H, CH=); 7,15-7,44 м (6H, C ₆ H ₅ , NH)
Шб	890, 1645, 3015, 3075 (CH=CH ₂); 700, 770, 1745, 1885, 3020, 3075 (C ₆ H ₅); 1620 (C=N); 3200 (NH).	1,75 д (3H, CH ₃ C=, J 10); 2,24 с и 2,28 с (6H, NCH ₃); 2,33-3,40 м (6H, CH ₂ , NCH, C ₆ H ₅ CH); 4,65-4,80 м (2H, CH ₂ =); 7,20-7,43 м (6H, C ₆ H ₅ , NH)
Шв	920, 965, 1640, 3030, 3090 (CH=CH ₂); 700, 775, 1600, 1745, 3025, 3075 (C ₆ H ₅); 1625 (C=N); 3200 (NH).	0,81 д и 1,04 д (3H, CH ₃ CH, J 7,1); 2,2-2,40 м (1H, CH ₃ CH); 2,32 с и 2,35 с (6H, NCH ₃); 2,28-3,14 м (3H, CH ₂ , C ₆ H ₅ CH); 4,70-4,82 м (1H, NCH); 4,83-5,61 м (2H, CH ₂ =); 5,73-5,98 м (1H, CH=); 7,18-7,42 м (6H, C ₆ H ₅ , NH)



I, II, III, R=R¹=H(а); R=CH₃, R¹=H (б); R=H, R₁=CH₃ (в).

Так как производные пиразолинов при перегонке практически полностью осмоляются, полученные аминопиразолины идентифицировали без перегонки.

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии (табл. 2), чистота проверена методом ГЖХ (кроме аминопиразолинов IIIа-в).

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на приборе "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ¹H – на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц.

Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16 °C/мин), длина 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Синтез производных 3-диметиламино-5-гексен-2-онов Ia-в осуществлен по прописи [4].

Конденсацию 3-диметиламино-5-гексен-2-онов Ia-в с бензальдегидом проводили согласно прописи (5). Из 0,03 моля исходного аминокетона и 3,2 г (0,03 моля) бензальдегида были получены производные 1-фенил-4-диметиламино-1,6-гептадиен-3-онов II а-в (табл. 1).

Общее описание синтеза замещенных 3-диметиламинометилпиразолинов IIIа-в. Смесь 0,02 моля производного 1-фенил-4-диметиламино-1,6-гептадиен-3-она IIа-в и 1 г (0,02 моля) гидразингидрата оставляли на ночь при комнатной температуре, на следующий день смесь нагревали на водяной бане 2 ч при 70-75°C. Отгоняли воду в вакууме водоструйного насоса, остаток выдерживали в вакууме до постоянного веса. Результаты приведены в табл. 1, а ИК и ЯМР ¹H спектры соединений III а-в – в табл. 2.

ՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱՃ 3-ԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱՍԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ԶԱՆԻՆՅԱՆ,
Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Իրականացվել է տեղակալված 3-դիմեթիլամինամեթիլպիրազոլինների սինթեզը, էլենելով տեղակալված α-դիմեթիլամինակետոններից: Ցույց է տրվել, որ տեղակալված α-

դիմեթիլամինակետոնները ալդոլային կոնդենսացիայով բենզալդեհիդի հետ առաջացնում են տեղակալված ամինամեթիլվինիլկետոններ, որոնք 75-80°C տաքացման պայմաններում հիդրազինհիդրատի հետ առաջացնում են բարձր ելքերով տեղակալված 3-դիմեթիլամինամեթիլպիրազոլիններ:

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 3-DIMETHYLAMINOMETHYLPYRAZOLINES

G. T. SARGSYAN, V. E. KARAPETYAN, A. A. JANINYAN,
J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN

Synthesis of substituted 3-dimethylaminomethylpyrazolines on the basis of substituted α -dimethylaminoketones is realized. It is shown that substituted α -dimethylaminoketones by condensation with benzaldehyde form substituted aminomethylvinylketones. These with hydrazinehydrate at 75-80°C form substituted 3-dimethylaminomethylpyrazolines with high yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Катрицкий А., Лаговская Дж. Химия гетероциклических соединений. М., ИЛ, 1963, с. 217.
- [2] Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М., Высшая школа, 1978, с. 164, 175.
- [3] Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С., Саакян А.А. // Арм.хим.ж., 1979, т.32, №8, с. 664.
- [4] Кочарян С.Т., Восканян В.С., Оганджян С.М., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1976, т.20, №5, с. 421.
- [5] Синтезы органических препаратов. Сб.1, М., ИЛ, 1949, с. 77.

СИНТЕЗ 1- ЗАМЕЩЕННЫХ 7,8-ДИМЕТОКСИ-3,4-ДИГИДРО- И 1,2,3,4 - ТЕТРАГИДРО(5Н) -2-БЕНЗАЗЕПИНОВ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, Л. П. СОЛОМИНА,
Е. А. АРАКЕЛЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

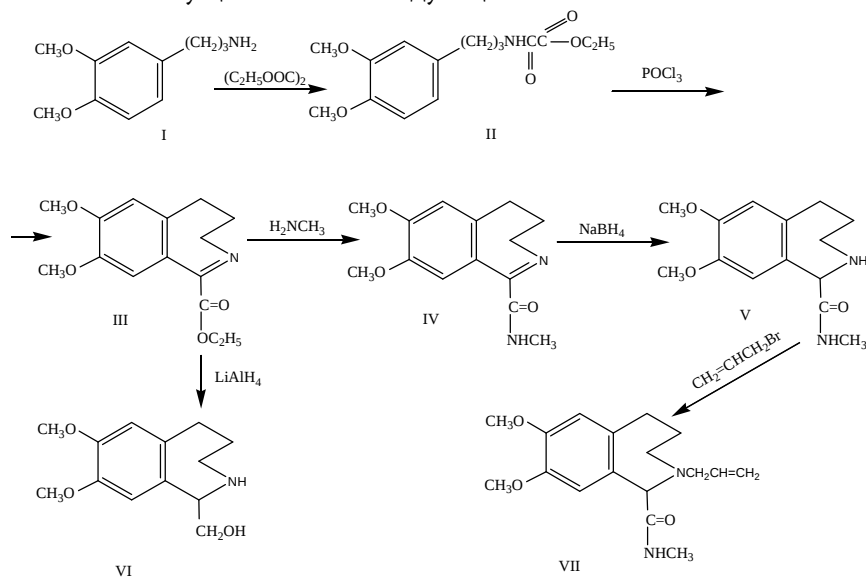
Поступило 15 XII 2003

На основе монодиметоксифенилпропиламида этилового эфира щавелевой кислоты осуществлен синтез 7,8-диметокси-2-бензазепинов, содержащих в первом положении в качестве заместителей карбэтоксильную, амидную и оксиметильную группы.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами сообщалось о путях синтеза 2-бензазепинов, содержащих спироциклоалкановые заместители в пятом положении гетероциклического кольца [1,2]. В настоящей работе исследованы возможности получения 2-бензазепинов с различными функциональными группами в первом положении.

Синтез осуществлен по следующей схеме:



В качестве исходного компонента использован 3,4-диметоксифенилпропиламин I, взаимодействием которого с диэтилоксалатом получен амидоэфир II, переведенный в условиях реакции Бишлера-Напиральского [3] в 1-карбэтокси-3,4-дигидро-2-бензазепин III, что доказано наличием в спектре ЯМР двух ароматических протонов вместо трех в исходном соединении II и отсутствием поглощения NH группы в ИК спектре. Реакцией III с метиламином выделен N-метиламид IV, избирательное восстановление которого боргидридом натрия приводит к тетрагидробензазепину V с сохранением функциональной группы в первом положении.

Полностью восстановленный 1-оксиметилтетрагидробензазепин VI получен восстановлением III алюмогидридом лития. Соединения V и VI могут служить стартовыми продуктами для дальнейших синтезов. В частности, взаимодействием V с аллилбромистым получено N-аллильное производное VII.

Чистота и структура доказаны данными физико-химического анализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР – на спектрометре "Varian T-60", внутренний стандарт – ТМС. ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", элюент – бензол-ацетон (1:1), пары аммиака, проявитель – пары йода.

Этиловый эфир N-[3-(3,4-диметоксифенил)пропиламид]-шавелевой кислоты II. К кипящему раствору 7,3 г (0,05 моля) диэтилоксалата в 100 мл хлороформа прибавляют по каплям 9,8 г (0,05 моля) амина I в 50 мл хлороформа и кипятят 10 ч. Отгоняют растворитель и маслообразный продукт перегоняют. Выход 7,7 г (70%); т.кип. 225-230°C/1 мм. R_f 0,49. Найдено, %: С 61,22; Н 7,22; N 5,18. $C_{15}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: С 61,01; Н 7,16; N 4,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (NH); 1720 (C=O); 1680 (NC=O). Спектр ЯМР 1H (CCl_4), δ , м.д.: 1,2 т (3H, CH_3); 1,8 м (2H, $CCCH_2C$); 2,5 т (2H, CH_2Ar); 3,3 м (2H, CH_2N); 3,7 и 3,79 с (6H, $2CH_3O$); 4,2 д (2H, CH_2O); 6,75 м (3H, аром.); 7,9 м (1H, NH).

Гидрохлорид этилового эфира 7,8-диметокси-3,4-дигидро (5H)-2-бензазепин-1-карбоновой кислоты (III(HCl)). Смесь 12,5 г (0,042 моля) амида II и 35 мл хлорокиси фосфора в 200 мл ацетонитрила кипятят 10 ч. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в ледяной воде и при охлаждении подщелачивают аммиачной водой. Экстрагируют бен-золом, сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 100 мл эфира, встряхивают с 10 г окиси алюминия, отфильтровывают и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид. Выход 6,7 г (50,4%); т.пл. 136-138°C (спирт-эфир).

R_f 0,48. Найдено, %: С 56,84; Н 6,86; N 4,18; Cl 10,92. C₁₅H₂₀NO₄Cl. Вычислено, %: С 57,41; Н 6,42; N 4,46; Cl 11,29. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1730 (C=O); 1640 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м.д.: 1,15 т (3Н, СН₃); 1,8 м (2Н, ССН₂С); 2,7 м (2Н, СН₂Ar); 3,0 м (2Н, NCH₂); 3,7 и 3,9 с (6Н, 2СН₃O); 4,0 м (2Н, ОСН₂); 6,95 и 7,05 с (2Н, аром.).

N-Метиламид-7,8-диметокси-3,4-дигидро(5Н)-2-бензазепин-1-карбоновой кислоты IV. Смесь 5,5 г (0,02 моля) эфира III и 15 мл насыщенного метиламином (30%) спирта кипятят 3 ч, охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Выход 4 г (76,9%); т.пл. 108-109°C (спирт). R_f 0,42. Найдено, %: С 63,30; Н 7,27; N 10,33. C₁₄H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 63,34; Н 6,80; N10,63. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3390 (NH); 1690 (C=O); 1630 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО), δ, м.д.: 2,25 м (2Н, ССН₂С); 2,45 т (2Н, СН₂Ar); 2,75 д (3Н, NCH₃); 3,3 т (2Н, СН₂N); 3,75 и 3,85 с (6Н, 2СН₃O); 6,9 и 7,05 с (2Н, аром.); 8,2 м (1Н, NH). Т.пл. гидрохлорида 178-180°C (спирт).

N-Метиламид 7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро(5Н)-2-бензазепин-1-карбоновой кислоты V. К раствору 2,6 г (0,01 моля) бензазепина IV в 50 мл метанола при температуре 0° небольшими порциями добавляют 1,1 г (0,03 моля) боргидрида натрия. Оставляют на ночь, отгоняют растворитель, остаток растворяют в бензоле, промывают водой, сушат серноокислым натрием, отгоняют растворитель, образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывают из смеси бензол-эфир (2:1). Выход 1,9 г (73%), т.пл. 123-124°. R_f 0,38. Найдено, %: С 63,85; Н 7,83; N 10,90. C₁₄H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 63,63; Н 7,57; N 10,60. ИК спектр, ν, см⁻¹: 260-3400 (NH, NH); 1660 (NC=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1,6 м (2Н, С-СН₂-С); 2,7 м (2Н, ArCH₂); 2,9 д (3Н, NCH₃); 3,1 м (3Н, NHCH₂); 3,80 и 3,83 с (6Н, 2СН₃O); 4,2 м (1Н, СН); 6,65 и 6,78 с (2Н, аром.); 7,4 м (1Н, NH);

1-Гидроксиметилден-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро(5Н)-2-бензазепин VI. К 1,4 г (0,036 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абс. эфира прибавляют по каплям 5 г (0,018 моля) бензазепина III в эфире. Смесь кипятят при перемешивании 10 ч, разлагают водой, отфильтровывают, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 2,2 г (51,4%); т.пл. 145-146°C. R_f 0,33. Найдено, %: С 65,35; Н 7,80; N 6,20. C₁₃H₁₉NO₃. Вычислено, %: С 65,79; Н 8,07; N 5,90. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3300-3500 (ОН, NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1,8 м (2Н, С-СН₂-С); 2,3 м (2Н, СН₂Ar); 3,0 м (2Н, СН₂N); 3,3 м (2Н, СН₂O); 3,80 и 3,85 с (6Н, 2СН₃O); 4,0 м (1Н, СН); 6,6 и 6,75 с (2Н, аром.). Т.пл. гидрохлорида 170-171°C.

Гидрохлорид N-аллил-N'-метиламид-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро- (5Н)-2-бензазепин-1-карбоновой кислоты (VII(HCl)). Смесь 1,3 г (0,005 моля) 2-бензазепина V, 0,6 г (0,005 моля) аллилбромид и 0,5 г (0,005 моля) триэтиламина в 20 мл этанола кипятят 5 ч. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире, промывают водой, сушат серноокислым

натрием, отфильтровывают и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид. Выход 1 г (50%); т.пл. 205-206°C. R_f 0,42. Найдено, %: N 8,45; Cl 10,62. $C_{17}H_{25}N_2O_3Cl$. Вычислено, %: N 8,22; Cl 10,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (NC=O); 1630 (C=C). Спектр ЯМР 1H (DMSO), δ , м.д.: 1,6 м (2H, C-CH₂-C); 2,75 д (3H, NCH₃); 2,9 м (4H, CH₂N + CH₂Ar); 3,1 м (2H, CH₂N); 3,75 и 3,8 с (6H, 2CH₃O); 4,4 м (1H, CH); 5,1 м (2H, =CH₂); 5,8 м (1H, =CH); 6,6 и 6,65 с (2H, аром.); 7,5 м (1H, NH).

1-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 7,8-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻ-3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՆ- ԵՎ 1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՆ (5H)-2-ԲԵՆԶԱԶԵՊԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

**Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐԺԱՆՈՎ, Լ. Պ. ՍՈԼՈՄԻՆԱ,
Ե. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ**

Թրթնջկաթթվի էսթերի դիմեթօքսիֆենիլպրոպիլամիդի հիման վրա իրականացվել է 7,8-դիմեթօքսի-2-բենզազեպինների սինթեզ, որոնք առաջին դիրքում պարունակում են որպես տեղակալիչ կարբեթօքսիլային, ամիդային և օքսիմեթիլային խմբեր:

**SYNTHESIS OF 1-SUBSTITUTED 7,8-DIMETHOXY-3,4-DIHYDRO
AND 1,2,3,4-TETRAHYDRO (5H)-2-BENZAZEPINES**

**A. A. AGHEKYAN, L. Sh. PIRJANOV, L. P. SOLOMINA,
E. A. ARAKELYAN and E. A. MARKARYAN**

On the basis of monodimethoxyphenylpropilamide of oxalic ethyl ester there was carried out syhthesis of 7,8-dimethoxy-2-benzazepines containing in the first position, as substituents, carbethoxy, carbamide and hydroxymethyl groups.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Агекян А.А., Пирджанов Л.Ш., Маркарян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №1, с. 74.
- [2] *Соломина Л.П., Пирджанов Л.Ш., Маркарян Э.А.* // Арм. хим.ж., 1984, т. 37, №4, с. 253.
- [3] *Адамс.* Органические реакции. М., ИЛ., 1953, т. 10, с. 99.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.493

СИНТЕЗ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
 α,β -ДЕГИДРОАМИНОКИСЛОТ

В. О. ТОПУЗЯН, М. С. ОВСЕПЯН, М. В. МКРТЧЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

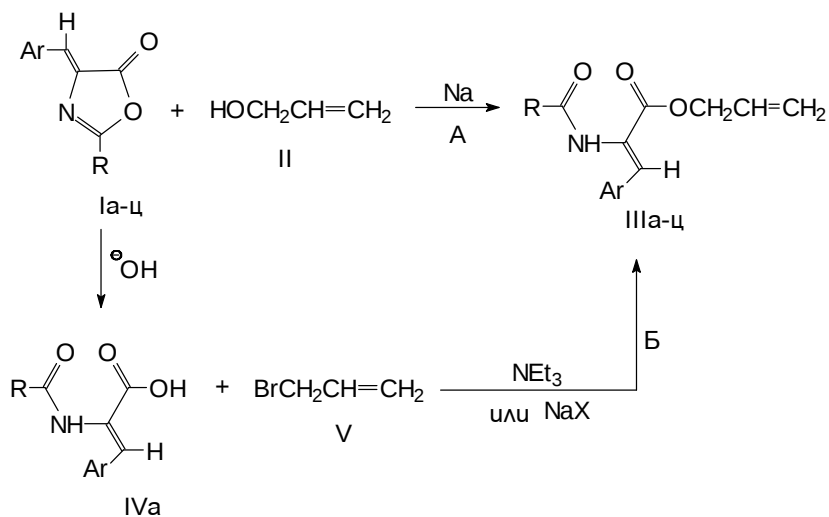
Институт тонкой органической химии им. А.Л. Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 XII 2003

Разработан удобный метод синтеза аллиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

Известно, что аллиловые эфиры аминокислот представляют интерес в качестве физиологически активных веществ [1,2], а также находят применение в пептидном синтезе [3]. Настоящая работа посвящена исследованию методов синтеза аллиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот III. В связи с этим изучена реакция 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолона (Ia R=Ar=C₆H₅) с аллиловым спиртом в присутствии его же алкоголята (метод А), количество которого варьировалось в пределах 3,5-15% (табл.1).



X= OH, HCO₃, CO₃

Как видно из табл.1, наилучшие результаты получаются при проведении реакции в диметилформамиде в течение 1,5 ч при комнатной температуре в присутствии 3,5% алкоголята. Изучена также возможность синтеза аллилового эфира IIIa взаимодействием аллилбромидом V с N-бензоил- α,β - дегидрофенилаланином IV (метод Б) с применением в качестве основания триэтиламина в этилацетате или ДМФА (табл. 2, оп. 9-12), либо карбоната, бикарбоната или гидроксида натрия в воде или смеси вода-хлороформ в условиях межфазного катализа (табл. 2, оп. 13-16). В качестве межфазного катализатора использовали триметилбензиламмоний йодид (ТМБА). Как видно из табл. 2, по методу Б наилучшие результаты получаются при кипячении кислоты IV с бромидом V в этилацетате в течение 1,5 ч.

При сравнении данных табл. 1 и 2 можно заключить, что для синтеза аллиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот III наиболее удобен метод А с использованием 3,5% раствора алкоголята в спирте II. В связи с этим аллиловые эфиры IIIб-г были синтезированы этим способом в условиях опыта 7. В ИК спектрах эфиров IIIа-г обнаружены поглощения при 1710-1720 и 1600-1640 см^{-1} , относящиеся к эфирному и амидному карбонилам, соответственно, а также поглощения при 1646-1653 см^{-1} , относящиеся к двойной связи. Поглощения NH-амидной группы обнаруживаются при 3190-3350 см^{-1} . В ЯМР ^1H спектрах эфиров IIIа-г синглетный сигнал протона β -положения проявляется при 7,18-7,32 м.д., что свидетельствует о Z-конфигурации синтезированных соединений [4].

Таким образом, предлагается удобный метод синтеза аллиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот взаимодействием ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов и аллилового спирта в присутствии 3,5% алкоголята.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре "Specord M-40", спектры ЯМР – на приборе "Varian Mercury 300". Ненасыщенные 5(4Н)-оксазолоны Ia-г получены аналогично [5].

Аллиловый эфир N-бензоил-(-дегидрофенилаланина IIIa. Метод А). Смесь 1,0 г (0,004 моля) 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолона Ia в 10 мл ДМФА (или бензола) и 0,46 г (0,008 моля) аллилового спирта, содержащего 3,5-15% алкоголята, оставляют при комнатной температуре на 0,5-15 ч, добавляют 50 мл воды, выделившийся при этом осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. В случае применения бензола в качестве растворителя после завершения реакции раствор разбавляют 50 мл бензола, промывают водой (2(25 мл), сушат сульфатом натрия и растворитель удаляют. Полученное таким

образом белое аморфное вещество перекристаллизовывают из 50% этанола (табл.1).

Таблица 1

Влияние среды, количества алкоголя и времени проведения реакции на выход аллилового эфира N-бензоил- α,β - дегидрофенилаланина IIIa при взаимодействии 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолона Ia с аллиловым спиртом в присутствии алкоголя

Опыт	Растворитель	% алкоголя	Время, ч	Выход IIIa, %
1	Бензол	7	15	73,8
2	Бензол	15	2	86,0
3	ДМФА	15	2	94,3
4	ДМФА	15	1	90,2
5	ДМФА	15	0,5	90,1
6	ДМФА	7	1	94,3
7	ДМФА	3,5	1,5	100
8	ДМФА	3,5	1	98,4

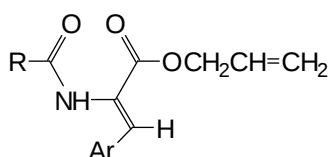
Метод Б). Смесь 1,0 г (0,0037 моля) N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IVa, 0,54 мл (0,0039 моля) триэтиламина и 0,32 мл (0,0037 моля) аллилбромид в 15 мл этилацетата оставляют при комнатной температуре на 24 ч или кипятят на водяной бане 1,5 ч. Затем осадок гидробромида триэтиламина отфильтровывают, промывают 10 мл этилацетата, объединенный этилацетатный раствор промывают водой, сушат сульфатом натрия и удаляют растворитель, а остаток перекристаллизовывают из 50% этанола (табл.2, оп. 9 и 10).

Аналогично методу Б проводят реакции в среде ДМФА (табл.2, оп. 11 и 12). Таблица 2

Влияние среды, основания, температуры и времени проведения реакции на выход аллилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IIIa при взаимодействии N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IVa с аллилбромидом

Опыт	Растворитель	Основание	Время, ч		Выход IIIa, %
			25°C	80°C	
9	Этилацетат	NEt ₃	24	–	34,8
10	Этилацетат	NEt ₃	–	1,5	78,3
11	ДМФА	NEt ₃	24	–	69,6
12	ДМФА	NEt ₃	–	1,5	43,5
13	Вода	NaHCO ₃	24	–	12,5
14	Вода	Na ₂ CO ₃	24	–	0
15	Вода/хлороформ	NaOH	24	–	1,74
16	Вода/хлороформ	NaOH	1	–	0

Таблица 3

Выходы и физико-химические константы аллиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот IIIa-ц

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т.пл., °C	(CH=C в ПМР спектре, м.д.)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
						C	H	N		C	H	N
IIIa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	100*	119-120	7,28	74,65	5,89	4,30	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃	74,25	5,58	4,56
IIIб	C ₆ H ₅	C ₄ H ₃ O**	83,0	103-104	7,25	70,01	5,42	4,34	C ₁₇ H ₁₅ NO ₄	68,68	5,09	4,71
IIIв	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	91,4	95-97	7,30	67,00	4,85	4,43	C ₁₉ H ₁₆ NO ₃	66,77	4,72	4,09
IIIг	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	86,1	137-139	7,28	62,55	4,51	3,45	C ₂₀ H ₁₆ ClNO ₅	62,26	4,18	3,63
IIIд	2-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	89,6	102-104	7,32	59,49	4,43	3,33	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₃	59,08	4,18	3,63
IIIе	3-BrC ₆ H ₄	C ₄ H ₃ O**	90,3	127-129	7,28	54,57	3,98	3,70	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₄	54,27	3,75	3,72
IIIж	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	81,9	118-120	7,30	60,02	4,00	3,01	C ₂₀ H ₁₆ BrNO ₅	55,83	3,75	3,26
IIIз	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	91,1	138-140	7,26	58,78	4,26	3,50	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₃	59,08	4,18	3,63
IIIк	4-BrC ₆ H ₄	CH=CHC ₆ H ₅	90,8	166-168	7,28	61,34	4,54	3,62	C ₂₁ H ₁₈ BrNO ₃	61,18	4,39	3,39
IIIл	4-BrC ₆ H ₅	C ₄ H ₃ O**	86,5	105-107	7,26	54,03	3,55	3,97	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₄	54,27	3,75	3,72
IIIм	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	83,3	77-78	7,28	69,87	5,56	4,43	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	71,20	5,68	4,15
IIIн	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	81,9	91-92	7,26	68,95	5,88	3,52	C ₂₁ H ₂₁ NO ₅	68,65	5,76	3,81

* см. табл.1, оп. 7; **2 – фурил; *** 5ф бромф 2ф фурил

Продолжение таблицы 3

IIIo	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ - 3,4	80,4	95-96	7,82	IIIo2	5,29	3,51	C ₂₁ H ₁₉ NO ₆	66,13	5,02	3,67
IIIп	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	84,2	126-127	7,28	71,69	6,00	4,03	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	71,20	5,68	4,15
IIIр	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	91,8	145-146	7,30	70,00	5,91	3,53	C ₂₁ H ₂₁ NO ₅	68,65	5,76	3,81
IIIс	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ - 3,4	93,0	101-102	7,18	66,50	5,32	3,45	C ₂₁ H ₁₉ NO ₆	66,13	5,02	3,67
IIIт	C ₄ H ₃ O**	C ₆ H ₅	78,7	84-86	7,22	71,05	5,48	4,34	C ₁₇ H ₁₅ NO ₄	68,68	5,09	4,71
IIIф	C ₄ H ₃ O**	C ₆ H ₄ OMe-4	82,6	124-126	7,24	66,48	5,40	4,09	C ₁₈ H ₁₇ NO ₅	66,04	5,24	4,28
IIIх	5-BrC ₄ H ₃ O***	C ₆ H ₅	81,4	135-136	7,25	54,57	4,01	3,49	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₄	54,27	3,75	3,72
IIIц	5-BrC ₄ H ₃ O***	C ₆ H ₄ OMe-4	80,2	150-152	7,28	53,55	4,27	3,31	C ₁₈ H ₁₆ BrNO ₅	53,22	3,97	3,45

Метод В). Смесь 1,0 г (0,0037 моля) кислоты IVa, 0,0037 моля карбоната натрия (бикарбоната натрия или гидроксида натрия), 0,49 мл (0,0041 моля) аллилбромид и 0,1 г ТМБА в 10 мл воды или смеси вода-хлороформ, 1:1 перемешивают при комнатной температуре 24 ч. При проведении реакции в воде выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. При проведении же в смеси вода-хлороформ реакционную смесь разбавляют 50 мл хлороформа, органический слой промывают водой (2(15 мл)), сушат хлоридом кальция, растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают из 50% этанола (табл.2, оп. 13-16).

Аналогично опыту А в среде ДМФА и в присутствии 3,5% алкоголята аллилового спирта синтезированы соединения IIIб-ц (табл.3).

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α,β -ԴԵԶԻԴՐՈԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ, Մ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Մ. Վ. ՄԿՐՏՅԱՆ և Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են չհագեցած 5(4H)-օքսազոլոնների հետ ալիլսպիրտի ու N-տեղակալված α,β -դեհիդրամինաթթվի հետ ալիլբրոմիդի ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ N-տեղակալված α,β -դեհիդրամինաթթուների ալիլ էսթերների սինթեզը նպատակահարմար է իրականացնել դիմերիլֆորմամիդում 5(4H)-օքսազոլոնի և ալիլսպիրտի փոխազդեցությամբ 3,5% ալկոհոլատի ներկայությամբ:

SYNTHESIS OF ALLYLIC ESTERS OF THE N-SUBSTITUTED α,β -DEHYDROAMINO ACIDS

**V. O. TOPUZYAN, M. S. HOVSEPYAN,
M. V. MKRTCHYAN and A. A. HOVHANNISYAN**

The reaction of allyl alcohol with unsaturated 5(4H)-oxazolones and the reaction of allyl bromide with N-substituted α,β -dehydroamino acids have been investigated. It was shown that the reaction of the 5(4H)-oxazolones with allylic alcohol in DMFA in the presence of the 3,5% alcoholat is best for synthesis of allylic esters of the N-substituted α,β -dehydroamino acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Loeffler L.F., Siaodin Z., Hall I.H. // J.Med.Chem., 1977, v.20, №12, p.1578.
- [2] Loeffler L.F., Siaodin Z., Hall I.H. // J.Med.Chem., 1977, v.20, №12, p.1584.
- [3] Fumiaki Yokokawa, Takayuki Shioiri // Tetrahedron Lett., 2001, v.43, p.8673.
- [4] Morgenstern A.P., Schutig C., Nanta Th.H. // Chem.Comm., 1969, №7, p.321.
- [5] Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1963.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №1-2, 2005** Химический журнал Армении

УДК 543.422.25

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МЕТИЛГАЛОГЕНИДОВ
В РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ**

А. А. ШАХАТУНИ

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 XI 2004

На примере метилгалогенидов показано, что, в отличие от термотропных жидких кристаллов (ЖК), в лиотропных ЖК системах каких-либо аномалий структурных параметров, определяемых методом спектроскопии ЯМР ориентированных молекул, не наблюдается. Большие отклонения значений структурных параметров от известных величин, обратно пропорциональные параметру порядка исследуемых молекул, наблюдаются только в термотропных ЖК с большой положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости и в их смесях.

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

Слабо ориентирующие лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) в настоящее время начали широко применяться как растворители в спектроскопии ЯМР для определения трехмерной структуры биологических макромолекул путем измерения остаточных констант дипольных взаимодействий (КДВ) [1-4]. Это стало возможным благодаря идее слабого ориентирования исследуемых молекул, позволившей радикально упростить спектр ЯМР и сделать КДВ измеримыми [5-6]. Добавление КДВ к группе ЯМР параметров, используемых при определении структуры биомолекул, существенно повышает достижимую точность и улучшает соответствие ЯМР структур исследованных белков и нуклеиновых кислот с данными рентгеноструктурного анализа.

Успешное применение слабо ориентирующих ЛЖК в качестве растворителя для биомолекул открыло широкие перспективы и для определения структуры больших органических молекул [7-9], что ранее казалось невозможным из-за строгого ограничения числа магнитных ядер (не более 10), накладываемого в рамках прежнего алгоритма, основанного на сильной ориентации исследуемой молекулы [10-13].

С другой стороны, нами замечено, что при исследовании структуры органических молекул с малыми размерами часто наблюдаются аномально большие отклонения определяемых структурных параметров от ожидаемых величин именно у слабо ориентированных молекул. Правда, эти кажущиеся aberrации в основном наблюдались при использовании в качестве растворителей термотропных ЖК. Вопрос о существовании и величинах подобных aberrаций в лиотропных ЖК растворителях, по нашим сведениям, до сих пор не был специально исследован.

Недавно, используя ^{13}C -обогащенный метилйодид в качестве модельной молекулы, мы показали, что разброс данных, измеренных в разных растворителях, не носит случайный характер и различен для термотропных и лиотропных ЖК [14]. В частности, в слабо ориентирующих лиотропных системах отклонения структурных данных ^{13}C -метилйодида от известных значений пренебрежимо малы, тогда как в термотропных наблюдается сильная обратно пропорциональная зависимость от параметра порядка.

При помощи экспериментов по изменению величин дипольных констант путем вращения образца под разными углами относительно магнитного поля мы также показали, что аномальный рост отклонений структурных параметров ^{13}C -метилйодида при уменьшении параметра порядка связан со специфическими свойствами используемого ЖК растворителя и не связан со свойствами дипольных взаимодействий [15].

В данной работе с целью проверки результатов, полученных в экспериментах с ^{13}C -метилйодидом в лиотропных ЖК [14], мы исследовали другие галогензамещенные метаны, традиционно используемые для исследования влияния растворителя на структуру молекулы [19-23].

При растворении в ЛЖК метилйодид частично конвертируется в метилбромид или метилхлорид, в зависимости от имеющихся в растворе ионов, что дает возможность в одном образце одновременно исследовать несколько замещенных метанов. Таким образом, имея ^{13}C -метилйодид, можно получить газообразные вещества ^{13}C -метилхлорид и ^{13}C -метилбромид в растворе, что избавляет от проблем, связанных с их получением и растворением.

Полученные указанным способом ^{13}C -метилгалогениды были исследованы в широком диапазоне концентраций и температур в пяти ЛЖК системах: SDS, CPBr, CPCI, СТАВ и СТАСІ. Угол HCH, определяемый отношением констант $D_{\text{CH}}/D_{\text{HH}}$, во всех экспериментах практически оставался постоянным и равным микроволновому значению (рис.), что полностью подтвердило результаты, полученные нами ранее [14].

Наблюдаемый факт отсутствия aberrаций в ЛЖК выгодно контрастирует с наличием больших отклонений в термотропных ЖК при тех же значениях параметра порядка.

Экспериментальные константы дипольных взаимодействий (в Гц) и рассчитанные параметр порядка S и угол HCH ^{13}C -метилхлорида и ^{13}C -метилбромид в ЛЖК при разной температуре и концентрациях

ЛЖК	Температура, °C	$\Delta\nu_Q$, Гц	D_{HH}	D_{CH}	S^{**}	$\angle\text{HCH},^\circ$
CH_3Br , $\angle(\text{HCH})_{\text{mw}}=111,17^\circ$						
CPBr	50	9,8	-24,41	-19,01	0,00470	110,84
	50	20,4	-39,73	-31,01	0,00765	110,88
	35	19,6	-45,94	-36,04	0,00885	110,96
	25	19,5	-50,58	-39,83	0,00976	111,02
	50	37,5	-58,63	-45,90	0,01129	110,93
	40	40,1	-65,79	-51,76	0,01269	111,01
CTAB	55	15	-35,90	-27,91	0,00690	110,82
	45	33,2	-61,65	-48,42	0,01189	110,98
SDS	40	65,1	-100,90	-80,15	0,01952	111,16
	20	69,7	-132,40	-105,62	0,02564	111,23
CH_3Cl , $\angle(\text{HCH})_{\text{mw}}=110,21^\circ$						
CPCl	35	24,9	-36,78	-27,39	0,00699	110,13
	50	50,4	-47,10	-35,02	0,00894	110,11
	30	50	-58,37	-43,93	0,01112	110,30
	50	50	-67,63	-50,61	0,01287	110,21
	40	40	-76,10	-57,38	0,01451	110,33
	25	25	-89,55	-67,68	0,01708	110,36
CTAC	60	40,2	-42,37	-31,60	0,00805	110,16
	23	49,5	-62,69	-47,29	0,01200	110,33
SDS	50	35,2	-44,10	-33,37	0,00842	110,38
	30	39,2	-60,03	-45,77	0,01122	110,50

* Квадрупольное расщепление D_2O в ^2H -спектре ЯМР.

** Параметры порядка даны относительно директора ЖК.

Нами также замечено, что зависимость aberrаций от параметра порядка наблюдается только в термотропных ЖК с большой положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ и их смесях (заштрихованная область на рисунке). В остальных термотропных ЖК aberrации, зависящие от растворителя и условий эксперимента (температура, концентрация), отсутствуют.

Таким образом, все пять исследованных нами лиотропных ЖК можно использовать для структурной ЯМР спектроскопии слабо ориентированных молекул в качестве растворителей. Можно использовать также нематические термотропные ЖК, за исключением тех, у которых большие $\Delta\chi$.

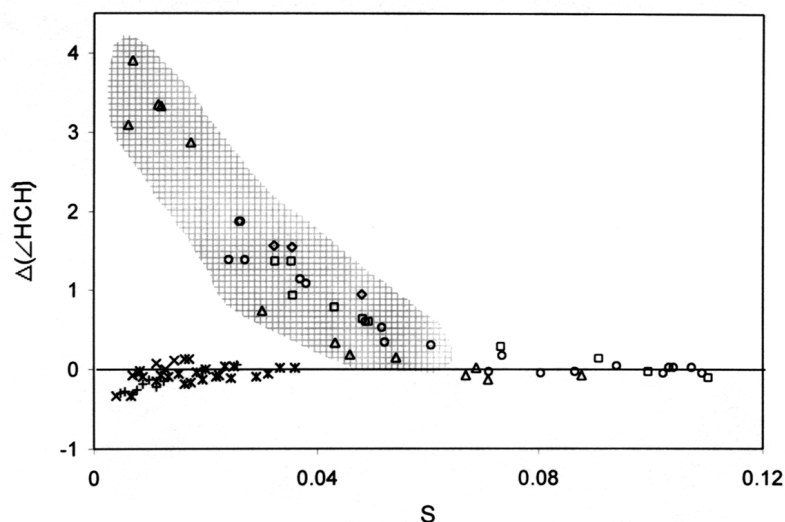


Рис. Аберрации $\Delta(\angle\text{HCH}) = 100 \times (\angle(\text{HCH})_{\text{NMR}} - \angle(\text{HCH})_{\text{mw}}) / \angle(\text{HCH})_{\text{mw}}$, в процентах, угла HCH метилгалогенидов от параметра порядка в различных термотропных и лиотропных жидкокристаллических растворителях. CH_3I ($\circ, *$); CH_3Br ($\square, +$); CH_3Cl ($\diamond, \times$); CH_3F ($\Delta, -$). Точки в заштрихованной области соответствуют измерениям в термотропных ЖК с большим $\Delta\chi > 0$ и их смесях.

Экспериментальная часть

Моногидраты цетилпиридиний бромид (CPBr), цетилпиридиний хлорида (CPCl), цетилтриметиламмоний бромид (CTAB), цетилтриметиламмоний хлорида (CTAC), а также натрий додецилсульфат (SDS), и ^{13}C -метилйодид были приобретены у Sigma-Aldrich Chemical Co. и использованы без дальнейшей очистки. 1-Гексанол и остальные реактивы, используемые для приготовления образцов, имели коммерчески доступную самую высокую чистоту. Процедура для приготовления лиотропных образцов описана детально во многих работах [16-18] и здесь не приводится.

В данном исследовании были использованы как наши данные по измерению замещенных метанов, растворенных в различных термотропных и лиотропных ЖК растворителях, так и данные, опубликованные в литературе [19-24].

ЯМР спектры высокого разрешения были получены на спектрометре Varian "Mercury-300BB". Экспериментальные дипольные константы, определенные в слабо ориентирующих лиотропных ЖК, приведены в таблице для ^{13}C -метилхлорида и ^{13}C -метилбромид, соответственно. Данные для ^{13}C -метилйодида были приведены в [14]. Все дипольные константы были поправлены с учетом гармонических колебаний. Колебательные поправки (χ_{HH} и χ_{CH} , равные 1,0192 и 1,0462 для метилбромид, 1,0150 и 1,0405 для метилхлорида, взяты из литературы [23].

Параметр порядка S и угол HCH рассчитывались с использованием данных микроволновой спектроскопии, равными для длины связи r_{CH} и угла HCH 1,0825Е и 111,17° у метилбромида; 1,0842Е и 110,21° у метилхлорида [25].

ԼՈՒԾԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՉԱԼՈԳԵՆ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՄԵԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ

Մոնոհալոգեն տեղակալված մեթանների օրինակի վրա ցույց է տրված, որ ի տարբերություն թերմոտրոպ հեղուկ բյուրեղների (ՀԲ), լիոտրոպ ՀԲ համակարգերում ուղղորդված մոլեկուլների ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով որոշված կառուցվածքային մեծությունների որևէ խտտորում չի նկատվում: Այդ մեծությունների հայտնի արժեքներից զգալի շեղումներ դիտվում են միայն մեծ դրական դիամագնիսական անիզոտրոպիա ունեցող թերմոտրոպ ՀԲ-ներում: Այդ շեղումները հակադարձ համեմատական են հետազոտվող մոլեկուլի ուղղորդվածության աստիճանին:

**SOLVENT EFFECTS ON STRUCTURAL PARAMETERS
OF MONOSUBSTITUTED HALOMETHANES IN DIFFERENT
LIQUID CRYSTALS**

A. A. SHAHKHATUNI

The structures of monosubstituted halomethanes were determined in different kind of liquid crystals at various experimental conditions by NMR spectroscopy of oriented molecules. The significant aberrations of the structural parameters, inversely proportional to order parameter of studied molecules, were observed only in thermotropic liquid crystals with large positive anisotropy of diamagnetic susceptibility and in their mixtures. In contrary to thermotropic, there is no deviation of structural parameters for lyotropic liquid crystalline solutions in wide range of temperatures and concentrations.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bax A. // *Protein Sci.*, 2003, v.12, 1, p.1.
[2] *Шахатунни А.А., Шахатунни А.Г. // Успехи химии*, 2002, т.71, №12, с.1132.
[3] Prestegard J.H., Al-Hashimi H.M., Tolman J.R. // *Q. Rev. Biophys.*, 2000, v.33, №4, p.371.
[4] De Alba E., Tjandra N. // *Progress NMR Spectr.*, 2002, v.40, №2, p.175.
[5] Tjandra N., Bax A. // *Science*, 1997, v.278, p.1111.
[6] Tolman J.R., Flannagan J., Kennedy M.A., Prestegard J.H. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1995, v.92, №20, p.9279.
[7] Thiele C.M., Berger S. // *Org. Lett.*, 2003, v.5, №5, p.705.
[8] Yan J., Kline A.D., Mo H., Shapiro M.J., Zartler E.R. // *J. Org. Chem.*, 2003, v.68, №5, p.1786.
[9] Yan J., Delaglio F., Kaerner A., Kline A.D., Mo H., Shapiro M.J., Smitka T.A., Stephenson G.A., Zartler E.R. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v.126, №15, p.5008.

- [10] *Emsley J.W., Lindon J.C.* NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents. Oxford, Pergamon Press, 1975, 367 p.
- [11] *Diehl P.*, in "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance" Grant D.M., Harris R.K. (Eds.), N.Y., John Wiley & Sons, 1996, v.7, p.4591.
- [12] *Diehl P.*, in "Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance", Domenicano A., Hargittai I. (Eds.), N.Y., Oxford University Press, 1992, p.299.
- [13] *Burnell E.E., de Lange C.A.*, (Eds.) NMR of Ordered Liquids. Norwell, MA, Kluwer Academic Publishers, 2003, 455 p.
- [14] *Shahkhatuni A.G., Shahkhatuni A.A., Panosyan H.A., Park G.H.J., Martin R.W., Pines A.* // J. Phys. Chem. A, 2004, v.108, 33, p.6809.
- [15] *Park G.H.J., Martin R.W., Sakellariou D., Pines A., Shahkhatuni A.G., Shahkhatuni A.A., Panosyan H.A.* // Chem. Phys. Lett., 2004, v.399, 1 – 3, p.196.
- [16] *Barrientos L.G., Dolan C., Gronenborn A.M.* // J. Biomol. NMR, 2000, v.16, 4, p.329.
- [17] *Prosser R.S., Losonczi J.A., Shiyanovskaya I.V.* // J. Am. Chem. Soc., 1998, v.120, 42, p.11010.
- [18] *Gaemers S., Bax A.* // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, 49, p.12343.
- [19] *Jokisaari J., Hiltunen Y.* // Mol. Phys., 1983, v.50, 5, p.1013.
- [20] *Bhattacharyya P.K., Dailey B.P.* // Mol. Phys., 1973, v.26, 6, p.1379.
- [21] *Jokisaari J., Hiltunen Y.* // J Magn. Reson., 1986, v.67, 2, p.319.
- [22] *Lounila J., Diehl P., Hiltunen Y., Jokisaari J.* // J. Magn. Reson., 1985, v.61, 2, p.272.
- [23] *Jokisaari J., Diehl P., Amrein J., Ijäs E.* // J. Magn. Reson., 1983, v.52, 2, p.193.
- [24] *Burnell E.E., Council J.R., Ulrich S.E.* // Chem. Phys. Lett., 1975, v.31, 2, p.395.
- [25] *Demaison J., Margulés L., Boggs J.E.* // Struct. Chem., 2003, v.14, 2, p.159.

ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЙ $C\equiv C$ СВЯЗИ В
НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ β,γ - АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНАХ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 XII 2004

Получены экспериментальные значения мольных погашений ацетиленовых связей 3-винил-, метил(*m*-), хлор(*p*-, *m*-), -арил-, -нафтил-, гидроксиметилзамещенных пропаргиловых аминов и их галоидных четвертичных аммониевых солей. Наблюдаемое сильное уменьшение интенсивностей полос поглощения $\nu_{C\equiv C}$ в аминах обусловлено внутримолекулярным $p-\pi$ взаимодействием неподеленной электронной пары азота и π -электронами тройной связи. В случае же четвертичных аммониевых солей, где отсутствует такое взаимодействие, наблюдается увеличение интенсивности тройной связи.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Как известно, внутримолекулярное электронное взаимодействие является основным фактором, обуславливающим конфигурацию молекулы основного состояния, от которой в сильной степени зависит реакционная способность молекулы.

Ранее нами с целью изучения влияния свободных электронных пар гетероатомов на интенсивность тройной связи были исследованы ИК спектры ацетиленовых, аллил- и винилацетиленовых спиртов, эфиров и аминов. Наблюдаемое значительное падение интенсивности поглощения тройной связи в вышеотмеченных соединениях было объяснено пространственным внутримолекулярным $p-\pi$ электронным взаимодействием [1-5]. Следует упомянуть также исследования в этой области Е.А.Гастиловича и Д.И.Шигорина [6]. В спектрах производных винилацетиленовых соединений $RYCH=CHC\equiv CH$ ($Y=S,O,N$) авторами наблюдались сильные изменения интенсивностей полос поглощений и частот колебаний $\nu_{C\equiv C}$ и $\nu_{C=C}$ в зависимости от природы гетероатома.

Было высказано предположение о существовании внутримолекулярного взаимодействия групп YCH=CH и $-\text{C}\equiv\text{CH}$ на основании данных об отклонении экспериментальных значений интенсивности от рассчитанных по аддитивной схеме.

В настоящей работе нами вовлечено в круг исследований большое число пропаргиловых аминов, содержащих по соседству с ацетиленовой связью винильную, нафтильную, гидроксиметильную *m*- и *n*- метил- или хлорфенильные группы. Одновременно в исследуемых соединениях варьировались заместители у атома азота (табл.).

Известно, что в несимметрично замещенных алкинах частоты валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ находятся в области $2210\text{--}2260\text{ см}^{-1}$ [7].

Нами установлено, что замена атома углерода в β -положении к тройной связи на атом азота не вызывает особых изменений частоты, а интенсивность меняется в пределах 1,3–3,9 ед. При переходе к соответствующим четвертичным аммониевым солям наблюдается частичное уменьшение частот колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, а интенсивность полосы возрастает в 20–40 раз.

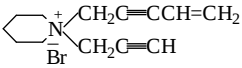
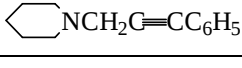
Интересные закономерности наблюдаются при изучении интенсивностей тройной связи, сопряженной с *m*- и *n*-хлорзамещенными ароматическими кольцами. В случае *m*-хлорзаместителя интенсивность тройной связи больше (3,7–3,9 ед.), чем у *n*-изомера (1,8–1,9 ед.). При переходе к *m*-метильному аналогу интенсивность тройной связи падает до 2,4–2,9 ед. Действие бензольного кольца, содержащего различные (акцепторные и донорные) заместители, можно объяснить взаимодействием π -электронных систем ароматических колец и $\text{C}\equiv\text{C}$ связи.

Установлено, что в нафтилпропаргиловых аминах интенсивность ацетиленовой связи падает практически до нуля. В этом случае также существует π - π пространственное взаимодействие.

Полное отсутствие интенсивности тройной связи наблюдается в гидроксиметилзамещенных пропаргиловых аминах, что, по-видимому, объясняется внутримолекулярным p - (взаимодействием за счет неподеленных электронных пар как азота, так и кислорода. Картина резко меняется при переходе к соответствующим четвертичным аммониевым соединениям. Так, например, в аммониевых солях строения $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{J}^-)\text{CH}_2\text{C}(\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2)$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}(\text{Cl}^-)\text{CH}_2\text{C}(\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2)$ интенсивность ацетиленовой связи равна 27 и 37 ед., соответственно, а во всех четвертичных аммониевых солях, не содержащих гидроксильных групп, она достигает 50–80 ед.

Ранее нами было установлено [1], что наблюдаемое явление носит чисто внутримолекулярный характер и не может быть удовлетворительно объяснено исходя только из электронных эффектов заместителей, эффекта поля и масс.

Спектральные характеристики (в см^{-1} и молярные коэффициенты экстинкции (в $\text{л/моль}\cdot\text{см}$ пропаргиловых аминов и их четвертичных аммониевых солей

Соединение*	Частота колебания, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, см^{-1}	Относительная интенсивность полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
		ϵ в растворе CH_2Cl_2 , CCl_4	ϵ в чистом виде
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	2230		3,56
$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	2235	3,82	3,75
	2245	52	
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2210	2,07	1,69
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2245		1,30
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ J	2240	61	
	2245	2,92	2,48
$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2237	3,61	3,56
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CHC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	2230	1,97	1,95
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ Br	2235	82	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ Br	2235	82	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ Cl	2235	81	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \end{array}$ Br	2235	56	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} \end{array}$ Cl	2235	62	

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2220		2,46
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2225		2,55
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2225		2,94
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2245		1,82
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2240		1,93
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2240		1,93
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$	2250		3,73
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$	2245		3,90
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	2230		следы
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	2235		следы
$\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	2230		следы
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2230		следы
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2230		следы
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2235		следы
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	2230		следы
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ Cl	2240	37* *	
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ J	2240	27	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2240	74	
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2235	73	

П римечания: * Исследованные соединения синтезированы Э.О.Чухаджян, Дж.В.Григорян и С.Т.Кочаряном. ** Снято в CHCl_3 .

Для исключения влияния эффекта поля нами был снят спектр бромистого метилдиэтил-(3-фенилпропаргил)аммония в различных растворителях (хлористом метиле, бензоле, диоксане, нитрометане), при этом заметного изменения интенсивности и частоты тройной связи не наблюдалось [3].

Известно [8], что межмолекулярное взаимодействие может оказывать определенное действие на интенсивность кратных связей. Однако интенсивность поглощения C=C связи в диметил-3-винилпропаргильных аминах при бесконечном разбавлении в инертном растворителе практически не изменяется.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о наличии пространственного p-π взаимодействия свободных пар электронов азота с π-электронным облаком тройной связи в пропаргильных аминах, снижающего интенсивность ацетиленовой связи. Из полученных данных можно заключить, что установление структуры пропаргильных аминов ИК спектральным методом следует проводить только после перевода их в соответствующие четвертичные аммониевые соли.

Экспериментальная часть

ИК спектры изучаемых аминов и их четвертичных аммониевых солей сняты на двухлучевых спектрофотометрах “UR-20” и “Specord UR-75”. Интенсивности полос поглощений тройной связи определены по максимуму и минимуму пропускания, с помощью которых найдены коэффициенты молярных погашений. Интенсивность полосы поглощения связи C=C измерялась в чистом виде при толщине слоя кюветы 0,111 и 0,022 мм, а для растворов в тетрахлоруглероде – с концентрацией 1,7-2,1 моль/л с толщиной 0,264 мм.

Четвертичные аммониевые соли измерялись в растворе метиленхлорида с концентрацией 0,1-0,5 моль/л при толщине 0,105 мм.

ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ՀԱՃԱԽԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ βγ - ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԻՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ

Որոշված են 3-վինիլ-, մեթիլ(մ-), քլոր (պ-, մ-), -արիլ, -նավթիլ- եւ հիդրօքսիմեթիլխմբեր պարունակող երրորդային պրոպարգիլ ամինների և մի քանի չորրորդային ամոնիումային աղերի եռակի կապերի մոլային մարման գործակիցների արժեքները: Յույց է տրված, որ պրոպարգիլային ամիններում գործում է ներմուկեկուլային p-π էլեկտրոնային փոխազդեցություն, որը խիստ իջեցնում է ագետիլենային կապի ինտենսի-

վորթյունը, նավթիլ- և հիդրօքսիմեթիլտեղակալված պրոպարգիլային ամիններում եռակի կապը չի հայտնաբերվում:

Չորրորդային ամոնիումային աղերում նշված փոխազդեցության բացակայության հետևանքով ացետիլենային կապի ինտենսիվությունը որոշակի մեծանում է, իսկ հիդրօքսիմեթիլ տեղակալված պրոպարգիլային ամոնիումային աղերում փոխազդեցությունը գործում է թթվածնի չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգի հաշվին:

OSCILLATION FREQUENCIES AND THE INTENSITY OF C≡C BOND ABSORPTION BANDS IN SOME FUNCTIONALLY SUBSTITUTED β , γ -ACETYLENE AMINES AND THEIR AMMONIUM COMPOUNDS

F. S. KINOYAN

The experimental molar extinction values of triple bonds in 3-vinyl-, methyl(m-), chlorine (m-, n-), aryl-, naphthyl-, hydroxymethyl- substituted propargyl amines and some of their quarternary ammonium salts have been obtained. It is shown that intramolecular p- π interaction works in amines, which greatly degrades the intensity of acetylenic bond. No triple bonds has been observed in naphthyl- and hydroxymethyl substituted propargyl amines. In quarternary ammonium salts where above-mentioned intramolecular interaction is not available the intensity of acetylenic bond is increased. In hydroxymethyl substituted ammonium salts the interaction occurs at the expence of non-shared oxygen electron pairs.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мушегян А.В., Кинойан Ф.С. // Арм.хим.ж., 1972, т.25, №1, с. 3.
- [2] Кинойан Ф.С., Мхитарян Г.Р., Бадамян Ш.О. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №4, с.283.
- [3] Кинойан Ф.С., Мушегян А.В., Чухаджян Э.О. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №11, с.923.
- [4] Григорян Дж.В., Галоян А.М., Кинойан Ф.С., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №5, с.306.
- [5] Кинойан Ф.С. Химия неопределённых соединений, вып. II, Изд. "Гитутюн" НАН РА, 1994, с.173.
- [6] Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н. // Усп. химии, 1973, т. 42, вып.8, с.1353.
- [7] Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, М., Мир, 1971, с.88.
- [8] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., Мир, 1965, с.73.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.322

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА С НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Н. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 2004

Взаимодействием 95% эпоксицированного полихлоропрена с 1,3-, 1,4-бензолдиаминами, 3-метоксибензоламино, 4-гидроксibenзоламино, N-этилэтанамином и N-этилбензоламино получены полимеры, содержащие 1,2-ди(3- и 4-аминофениламино-1-бутен-1,4-диильные), 1,2-ди(3-метоксифениламино-1-бутен-1,4-диильные), 1,2-ди(4-гидроксифениламино-1-бутен-1,4-диильные), 2-этилфениламино- и 2-диэтиламино-2-бутанон-1,4-диильные единицы.

Рис. 3, библи. ссылок 11

На основе эпоксида полихлоропрена (ПХП) нами были получены полимеры, содержащие тиазоловые [1], хиноксалиновые [2], α -роданкетонные [3], ацетилацетонные [4], п-диметиламинобензоламино(имино) [5] группы с полиэлектролитными, ионообменными, комплексообразующими и электропроводящими свойствами.

Полимеры, содержащие ароматические аминогруппы, широко исследуются, а некоторые из них уже нашли применение в разных областях [6,7]. Они интересны также тем, что проявляют фотопроводность, а после допирования приобретают и электропроводность [8].

С целью получения новых электроактивных полимеров, содержащих аминогруппы, в настоящей работе исследована реакция поли(2-хлороксиран-2,3-диилэтилена) (ЭПХ) с 3-метоксибензол-, 4-гидроксibenзол-, 1,3-, 1,4-бензолди-, N-этилбензол- и N-этилэтанаминами.

Экспериментальная часть

ПХП марки «Наирит» переосаждали спиртом из бензольного или хлороформного раствора ($[\eta]=0,26$ дл/г, в бензоле при 25°C), 95% эпоксицикловый ЭПХ ($[\eta]=0,12$ дл/г, в бензоле при 25°C) получали по методике [9], 1,3- и 1,4-бензолди-, N-этилбензол-, 3-метоксибензол-, 4-гидроксибензол- и N-этилэтанамин марки "ч" использовали после перегонки. ИК спектры регистрировали на спектрометре "IR Specord" (пленка и в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Тесла BS-497" с частотой 100 МГц (внутренний стандарт ГМДС) и "Mercury 300 Varian NMR".

Взаимодействие 95% эпоксициклового ПХП с N-этилэтанамином. К смеси, содержащей 1,9 г (20 ммоль) N-этилэтанамин, 2 мл бензола и 0,38 г (4 ммоль) фенола, при перемешивании медленно добавляли 2,8 мл (1 г, 9 ммоль) бензольного раствора ЭПХ. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 2 сут, затем кипятили на водяной бане с обратным холодильником в инертной атмосфере 19 ч. Содержимое реакционной колбы растворяли в спирте, обрабатывали хорошо измельченным гидроксидом калия до щелочной реакции, раствор отфильтровывали, полимер осаждали эфиром, дважды переосаждали из водного раствора диоксаном. Высушивали в вакуум-эксикаторе над КОН и P_2O_5 до постоянного веса. Выход 1,21 г (100%). Найдено, %: С 65,0; Н 8,5; N 7,15

Взаимодействие N-этилбензоламина с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Из 9,5 г (78 ммоль) N-этилбензоламина, 6 мл бензола, 1,1 г (11,7 ммоль) фенола и 15,8 мл (3 г, 28,3 ммоль) бензольного раствора ЭПХ после удаления растворителей, обработки 15% раствором поташа, отфильтрования, промывания водой до нейтральной реакции, высушивания, растворения в хлороформе и двойного переосаждения из хлороформного раствора гексаном получили 3,2 г (53%) полимера.

Взаимодействие 3-метоксибензоламина с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Из 5,7 г (46 ммоль) 3-метоксибензоламина, 1,2 г (13 ммоль) фенола, 6,3 мл (1,64 г, 15 ммоль) бензольного раствора ЭПХ получили 3,9 г (86%) полимера.

Взаимодействие 1,3-бензолдиамин с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Взяли 6,45 г (60 ммоль) 1,3-бензолдиамин, 1,2 г (12 ммоль) фенола, 3,2 мл бензола, 5 мл спирта, 6,3 мл (1,6 г, 14,4 ммоль) бензольного раствора ЭПХ. После завершения реакции удалили растворитель, осадок обработали раствором поташа, отфильтровали, фильтр промыли водой до нейтральной реакции, после сушки осадок экстрагировали диоксаном. Из диоксанового раствора полимер

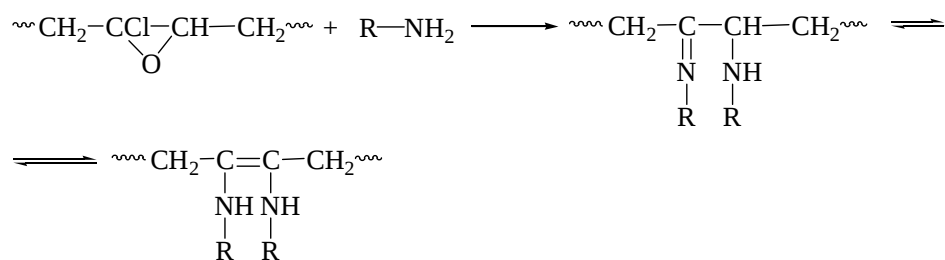
осадили водой. Растворимая часть 1,6 г, нерастворимая – 2,2 г. Выход 3,8 г (100%).

Взаимодействие 1,4-бензолдиамина с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Взяли 3,2 г (29,6 ммоль) 1,4-бензолдиамина, 0,6 г (6,0 ммоль) фенола, 1,5 мл бензола, 4,5 мл спирта и 3,1 мл (0,81 г, 7,4 ммоль) бензольного раствора ЭПХ. Получено 0,95 г растворимой и 1 г нерастворимой части. Выход 1,95 г (97%).

Взаимодействие 4-гидроксифениламина с ЭПХ. Смесь 7,6 г (75 ммоль) п-аминофенола, 8 мл спирта, 16 мл бензольного раствора 95% эпоксициклопропана, содержащего 3 г (28 ммоль) ЭПХ, выдерживали при комнатной температуре в атмосфере азота в течение дня, затем на кипящей водяной бане с водоотделителем нагревали 20 ч. К реакционной смеси добавляли 20 мл 20 % раствора гидрокарбоната калия, затем раствор фильтровали, осадок на фильтре промывали водой до нейтральной реакции. Полимер осаждали из ДМФА раствора смесью гексана с эфиром и дважды переосаждали. Выход 7,6 г (98%).

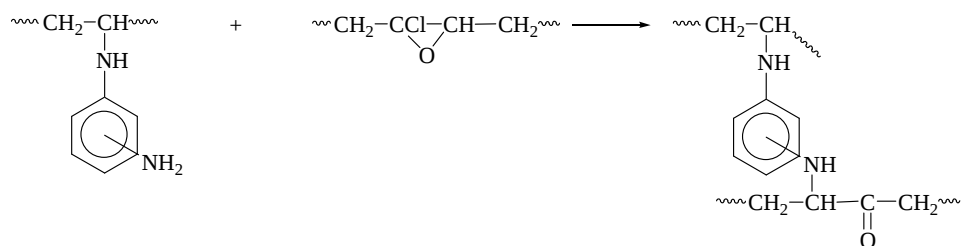
Обсуждение результатов

В случае первичных аминов реакция протекает аналогично *m*-диметиламиноанилину [5], и получаются полимеры, содержащие 1,2-ди(4-аминофениламино-1-бутен-1,4-диил) (П4АФ), 1,2-ди(3-аминофениламино-1-бутен-1,4-диил) (П3АФ), 1,2-ди(3-метоксифениламино-1-бутен-1,4-диил) (ПЗМОФ) единицы и 1,2-ди(4-гидроксифениламино-1-бутен-1,4-диил)(П4ГФ).



где R=3-CH₃O-C₆H₄-; 3- и 4-NH₂-C₆H₄-

В случае 1,3- и 1,4-бензолдиаминов получены растворимые и нерастворимые фракции. Последние образуются вследствие участия двух аминогрупп бензолдиаминов в следующей реакции:



при молярном соотношении хлороксиановых единиц к диаминам 1:4, соответственно.

Реакция первичных аминов с ЭПХ практически протекает полностью, во всех случаях отсутствуют поглощения как хлороксиановых (при 798, 900, 1125 см^{-1}), так и карбонильных (при 1700-1750 см^{-1}) групп. Известно, что хлороксиановые группы при нагревании превращаются в (-хлоркетонные группы [9]. ИК спектры (в вазелиновом масле), см^{-1} : для П4АФ- (NH) ν 3375, δ 1612, δ 1583, γ 874, 769; (C=N) ν 1658 и, возможно, 1612; для ПЗАФ – (NH) ν 3250-3535, δ 1650, δ 1520, 1110, (C=N) ν 1650; для ПЗМОФ (рис. 1) – (NH) ν 3488, δ 1599, (C=N) ν 1648 и, возможно, δ 1595, (C-O-) ν 1033, 1150, 1204 [11]; для П4ГФ – (-NH) ν 3350-3400, δ 1590-1610, 1520-1530, 1550-1560, (OH) ν 3350-3400, δ 1250, 1175), (C=N) ν 1650-1670, C_6H_4 ν (C=C)1610.

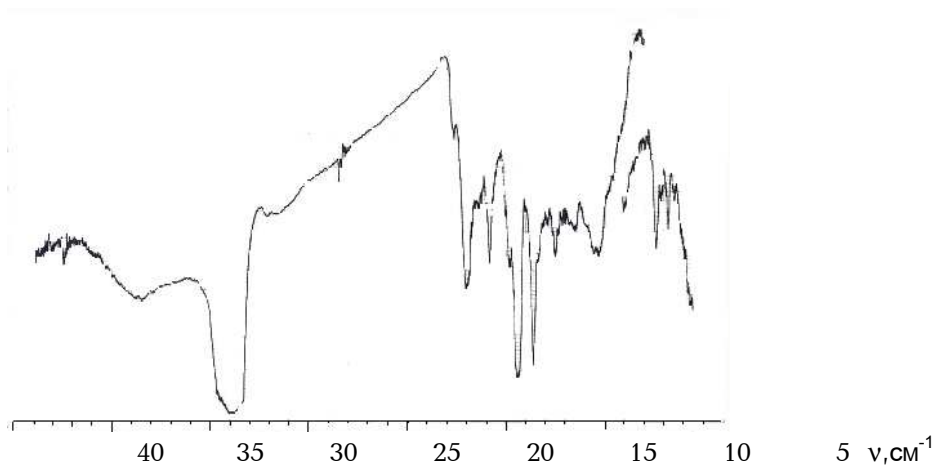


Рис. 1. ИК спектр полимера ПЗМОФ (в вазелиновом масле).

ПМР спектр (ПЗМОФ) (рис. 2) (δ , м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) 6,10-6,16 (C_6H_4), 3,70 (OCH_3), 1,10-3,20 (CH_2 и CH); 4,90 (NH).H

ПМР спектр (П4ГФ) (δ , м.д., $(\text{CF}_3\text{COO})_2$), 7,0-8,14 (C_6H_4) и 2-4,3 (CH_2 и CH). В растворе П4ГФ дейтерированного ДМФА в ароматической части спектра имеются 4 дублета при 7,10; 6,95; 6,79; 6,66 ($J=9 \text{ Гц}$), синглет при 6,75 и широкое поглощение алифатических протонов при 2,7-4,6. В ПМР спектре ПЗМОФ на 8 ароматических протонов приходится около 8 алифатических протонов, а в ПМР спектре П4ГФ отношение интенсивностей ароматических и алифатических протонов

составляет около 2:1. Эти данные показывают, что реакции протекают количественно.

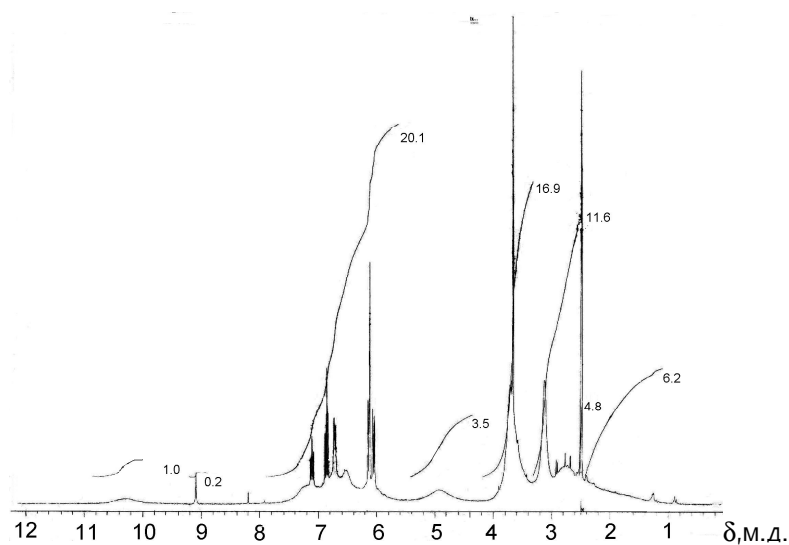
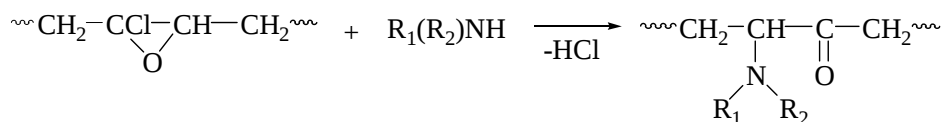


Рис. 2. ПМР спектр полимера ПЗМОФ (δ , м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$).

В случае вторичных аминов (N-этилэтанамином, N-этилбензоламин) реакция протекает аналогично низкомолекулярным хлороксиранам [10].



где $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$ -, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ - или C_6H_5 -

При взаимодействии ЭПХ с N-этилбензоламином образуется полимер, содержащий 1-N-этилбензоламино-2-бутанон-1,4-диильные единицы.

ИК спектр (пленка), cm^{-1} : $(\text{C}=\text{O})$ ν 1710, (C_6H_5) $\nu(\text{CH})$ 3050-3100, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600, 1490-1510, $\gamma(\text{CH})$ 775, $(\text{CH}$ алиф.) ν 2830, 2910, δ 1300, 1400, γ 720, поглощения при 3362 и 1552 cm^{-1} подтверждают присутствие в полимере енольных форм.

ПМР спектр (рис. 3) (CD_3Cl , δ , м.д.): CH_3 (1,20); $\text{N}-\text{CH}_2$ (3,30); C_6H_5 (6,6-6,75; 7,15-7,2); CH (4,20-4,50); CH_2 (2,06-2,64).

На основе интенсивностей протонов фенильной, метильной и $\text{N}-\text{CH}_2$ групп аминной части и $(\text{CH}$, CH_2) групп полимерной цепи рассчитан процент превращения, равный 45. Характеристическая вязкость при 25°C $[\eta] = 0,13$ дл/г.

Аналогичным образом ЭПХ реагирует и с N-этилэтанамином, образуя полимер, содержащий 1-N-этилэтанамино-2-бутанон-1,4-дииль-

ные единицы. Согласно элементному анализу полимера, процент превращения равен 68.

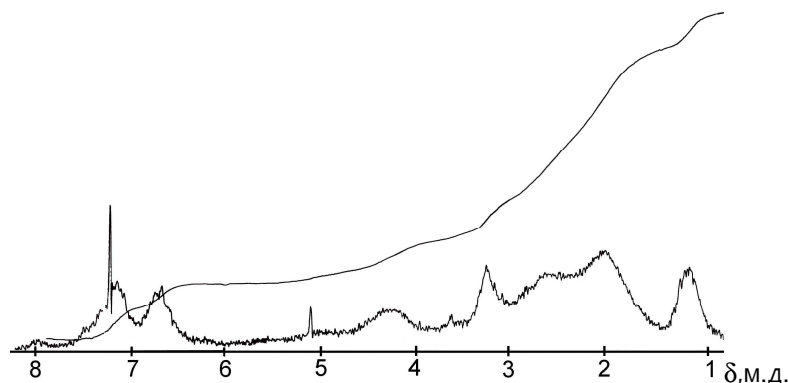


Рис. 3. ПМР спектр полимера, содержащего 1-N-этилбензоламино-2-бутанон-1,4-диильные единицы (CD_3Cl , δ , м.д.).

ИК спектр (пленка), см^{-1} : ($\text{C}=\text{O}$) (1715, (CH связи) 1940-1990, 1460, 1390 и 1690 и широкая полоса поглощения при 3200-3500, возможно, это поглощение енольной формы.

Установлено, что при взаимодействии ЭПХ с первичными аминами образуются полимеры, содержащие 1,2-ди(аминобензоламино-1-бутен-1,4-диильные), а с вторичными аминами – 2-амино-1-бутанон-1,4-диильные единицы.

В случае первичных 1,3- и 1,4-бензолдиаминов получены растворимые и нерастворимые фракции. Последние образуются вследствие участия двух аминогрупп бензолдиаминов в реакции сшивания при молярном соотношении хлороксирановых единиц к диаминам 1:4, соответственно.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՈՇ ԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

95% էպօքսիդացված պոլիքլորոպրենի հետ 1,3-, 1,4-բենզոլդիամինների, 3-մեթօքսիբենզոլամինի, 4-հիդրօքսիբենզոլամինի, N-էթիլէթանամինի և N-էթիլբենզոլամինի փոխազդեցության արդյունքում ստացվել են 1,2-դի(3- և 4-ամինաֆենիլամինա-1-բուտեն-1,4-դիիլային), 1,2-դի(3-մեթօքսիֆենիլամինա-1-բուտեն-1,4-դիիլային), 1,2-դի(4-հիդրօքսիֆենիլամինա-1-բուտեն-1,4-դիիլային) 2-էթիլֆենիլամինա- և 2-դիէթիլամինա-2-բուտանոն-1,4-դիիլային միավորներ պարունակող պոլիմերներ:

INTERACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE WITH SOME AMINES

A. A. DURGARYAN, N. A. DURGARYAN, R. A. ARAKELYAN and A. A. AVETISSYAN

It has been found that 1,2-di(3- and 4-aminophenylamino-1-buten-1,4-diyl), 1,2-di(3-methoxyphenylamino-1-buten-1,4-diyl), 1,2-di(4-hydroxyphenylamino-1-buten-

1,4-diyl), 2-ethylphenylamino- and 2-diethylamino-butanon-1,4-diyl units containing polymers were obtained by the interaction of 95% epoxidized polychloroprene with 1,3-1,4-benzenediamine, 3-methoxybenzeneamine, 4-hydroxybenzeneamine, 3-methoxybenzeneamine, N-ethylbenzeneamine and N-ethylethanamine correspondingly. In the case of reaction of polychloroprene epoxide with primary amines aminoimino- group and with secondary amines-aminoketo-group containing polymers have been obtained. Thus, the reaction of highmolecular chlorooxiranes with secondary amines processed analogues of low molecular chlorooxiranes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1988, т.42, №6, с.322.
- [2] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №6, с.301.
- [3] Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Аракелян Р.А. // ВМС, сер. Б, 1996, т.38, №2, с.340.
- [4] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Терлемезян Ж.Н., Дургарян Н.А. // ВМС, сер. Б, 1997, т.39, №9, с.1535.
- [5] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С. // ВМС, сер. А, 1990, т.32, №7, с.1425.
- [6] Shuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci., 1982, v. 45, p.113.
- [7] Хидекел М.Л., Тодрес Ж.В. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1978, т.23, №5, с.483.
- [8] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Бегинян Р.М. // ВМС, сер. А, 2000, т.42, №8, с.1361.
- [9] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е., Дургарян Н.А. // ВМС, сер.Б, 1997, т.40, №7, с.1231.
- [10] Дургарян А.А. // Изв.АН Арм.ССР, сер. хим., 1962, т.15, №6, с.535.
- [11] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с.386.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.64:581.19

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ РАСТЕНИЙ

**Ս. Ս. ՎՕՏԿԱՆՅԱՆ, Ի. Մ. ՄԱՍԿՈՎԱ, Մ. Մ. ՆՈՏՏԵՐ,
Մ. Վ. ԿՂՅԻՆԱ և Ե. Կ. ՏՏԱՏՏԱՐԱԿԻՏ**

ЗАО Ереванский НИИ “Пластполимер”, Ереван

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, Москва

Университет Крита, медицинский факультет, г. Ираклион, Греция

Поступило 25 XI 2004

Рассмотрены последние достижения в области синтеза и свойств фитоактивных полимеров – полимерных производных регуляторов роста и развития растений. Приведены известные методы синтеза полимерных производных регуляторов групп ауксинов, цитокининов, гиббереллинов и различных синтетических регуляторов. Проанализированы обнаруженные факты влияния строения фитоактивных полимеров на скорость гидролитического выделения из них низкомолекулярных регуляторов и корреляции ее с биологической активностью макромолекулярной системы.

Библ. ссылок 88.

Как известно, в настоящее время значительный интерес представляет использование в качестве рострегулирующих препаратов систем, обеспечивающих контролируемое поступление регуляторов роста растений (РРР). При этом эффективность препарата обеспечивается как поступлением активного вещества в течение длительного времени в оптимальных дозах, так и снижением возможности его побочного расходования в результате биodeградации и вымывания. Следует отметить, что в отличие от лекарственных полимеров среди полимерных систем практически отсутствуют полимеры с собственной биологической активностью, активность которых определяется собственно высокомолекулярным строением действующего вещества.

В настоящее время известно два принципиальных подхода к созданию систем, обеспечивающих контролируемое поступление РРР. Первый из них – обеспечение постепенного выделения биологического вещества за счет диффузионных факторов при использовании таких традиционных форм, как таблетки, микро- и макрокапсулы, гранулы,

пленки, мембранные системы и т. п. В то же время этот путь не является эффективным в тех случаях, когда активное вещество в малых дозах должно быть равномерно распределено по большому числу биологических объектов или в значительном объеме.

В этих случаях более эффективным является подход, заключающийся в использовании систем, обеспечивающих контролируемое поступление РРР, в которых активное вещество связано с неким носителем, обычно, полимерным, лабильной химической связью, способной к гидролизу с определенной скоростью, определяемой строением всей системы. При этом особый интерес представляют системы, обладающие растворимостью в воде. Для таких иммобилизованных систем на основе полимерных носителей, содержащих различным путем присоединенные остатки регуляторов роста растений, в 70-х годах было предложено название “фитоактивные полимеры” [1-5]. Выявленные в настоящее время преимущества таких препаратов, в частности, высокая активность при небольших дозах и концентрация, а также удобство их применения в любых формах, позволяют надеяться на их широкое применение.

Последние обзоры в данной области опубликованы более 10 лет назад [6-9]. В то же время за последние годы получен ряд новых данных, касающихся взаимосвязи активности и строения фитоактивных полимеров, что может оказать существенное влияние на создание высокоэффективных препаратов на основе фитоактивных полимеров.

Данный обзор суммирует достижения в этой области.

Строение фитоактивных полимеров

Можно представить несколько принципиальных схем введения остатка регулятора роста и развития растений в полимерную систему гидролитически лабильной связью:

- введение остатка регулятора в основную полимерную цепь;
- присоединение к концевой группе полимерного носителя;
- введение остатка регулятора в виде боковой группы цепи полимерного носителя.

Первые два пути используются значительно реже. Так, введение остатка регулятора в основную цепь полимера предполагает наличие в нем как минимум двух функциональных групп, что имеет место у незначительного числа представителей этой группы биологически активных веществ [10]. С другой стороны, введение в полимер остатка регулятора связыванием его с концевой группой носителя не позволяет получить достаточное содержание активного вещества в препарате, что заведомо приводит к повышению его массовой доли.

Значительно эффективнее введение в полимерную систему остатка регулятора в виде боковой группировки, связанной с полимером носителем гидролизуемой связью. С одной стороны, это позволяет ввести в полимер значительно большую массовую долю регулятора, что позволяет уменьшить расход препарата. С другой стороны, такое строение фитоактивного полимера позволяет достаточно легко регулировать его свойства и скорость выхода активного вещества. Например, введение в полимер дополнительных лиофилизующих групп придает всей системе растворимость в воде, что позволяет равномерно распределить препарат (особенно при его малых дозах) по большому числу биологических объектов, например, семян или черенков.

Исходя из этого можно предположить, что оптимальная модель фитоактивного полимера представляет собой цепь полимера-носителя, содержащую в виде боковой группировки связанный с ней гидролитически лабильной связью остаток регулятора, образующий после гидролитического выделения молекулу регулятора, а также боковую лиофилизующую группу.

В качестве такой группы обычно выступает гидролизуемая группа, образующаяся за счет ковалентного связывания регулятора с полимерным носителем, например, сложная эфирная, амидная, мочевиная, тиомочевинная, уретановая и т.п.

Как показал опыт, связывание регулятора роста и развития растений с полимером ионной, водородной связью или силами межмолекулярного взаимодействия является менее эффективным, поскольку не обеспечивает требуемое пролонгированное выделение активного вещества из системы.

В качестве боковой гидрофилизующей группы могут быть использованы группы, обычно используемые при создании водорастворимых полимерных биологически активных систем – гидроксильная, амидная (например, сополимеры акриламида), циклическая амидная (например, сополимеры N-винилпирролидона), карбоксильная, карбоксилатная и т. п.

Приципы и примеры синтеза фитоактивных полимеров

Рассматривая исторически развитие области фитоактивных полимеров, можно отметить, что она явилась закономерным развитием работ в области иммобилизованных гербицидов. Это связано с рядом причин.

Во-первых, интерес к иммобилизованным формам гербицидов как к возможным источникам реальных препаратов для растениеводства, развивавшийся особенно интенсивно с конца 60-х годов привел к разработке типичных методов их связывания с носителем. В первую очередь это относится к классическим работам Аллана с сотр. [11-14].

Во-вторых, строение многих хорошо известных гербицидов принципиально близко к строению типичных регуляторов роста и развития растений. Например, синтетические карбоксилсодержащие гербициды, относящиеся к группе галоидсодержащих арилоксиалканкарбоновых кислот, близки по строению к регуляторам группы ауксинов (3-индолилуксусной и фенилуксусной кислотам) и, более того, разрабатывались как антагонисты ауксинов.

Наконец, в-третьих, некоторые из соединений, использовавшиеся в качестве гербицидов, при низких концентрациях и дозах могут обладать ростстимулирующей активностью.

Поэтому на начальных стадиях исследований при синтезе полимерных производных некоторых регуляторов роста и развития растений могли быть использованы методы, разработанные для синтеза иммобилизованных гербицидов. Хотя, конечно, в дальнейшем эти методы были усовершенствованы, а синтетические подходы были расширены с учетом специфики строения различных групп регуляторов роста и развития растений.

Практически большинство используемых в настоящее время методов синтеза фитоактивных полимеров относится к двум группам – полимеризации ненасыщенных производных низкомолекулярных регуляторов роста растений и взаимодействию их или их активированных форм с подходящими носителями, обычно полимерными.

К настоящему времени описаны методы синтеза полимерных производных практически всех основных групп регуляторов роста и развития растений – фитогормонов ауксинов, цитокининов и гиббереллинов, продуцентов и предшественников гормонального этилена, ряда прочих природных веществ, обладающих рострегулирующей активностью (например, витаминов, нуклеотидов), различных синтетических аналогов фитогормонов и других синтетических регуляторов роста и развития растений.

Следует отметить, что большинство опубликованных работ, касающихся синтеза фитоактивных полимеров, рассматривает получение полимерных производных регуляторов группы *ауксинов*. Это объясняется относительной простотой строения регуляторов этой группы.

Ауксиноподобной активностью, на практике проявляющейся в стимулировании корне- и каллусообразования, обладают различные арил- и арилоксиалканкарбоновые кислоты. Из растений выделен ряд таких кислот (3-индолилуксусная, фенилуксусная), а также некоторые их производные. Наибольший интерес из их синтетических аналогов имеют 1-нафтилуксусная, 3-индолилмасляная, 2,4-дихлорфеноксиксусная кислоты и некоторые другие. Последняя из этого ряда – 2,4-дихлорфеноксиксусная кислота – обычно используется в качестве

гербицида, однако в условиях контролируемого выделения она проявляет значительную ростстимулирующую активность.

В настоящее время получено значительное число полимерных производных регуляторов данной группы. Это связано с достаточно многочисленными попытками получения препаратов гербицидного действия на основе иммобилизованных на полимерах галоидалкоксикарбоновых кислот [11-17].

В то же время работ по синтезу полимерных форм собственно фитогормональных ауксинов и их ближайших синтетических аналогов опубликовано относительно немного.

В отличие от ненасыщенных соединений арилоксиалканкарбоновых кислот [16-20], ненасыщенные производные указанных выше арилалканкарбоновых кислот полимеризуются труднее, что показано на примере винилового эфира 2-нафтилуксусной кислоты [21]. С другой стороны, такие ненасыщенные соединения достаточно легко вступают в сополимеризацию [22,23].

Несмотря на то, что описан ряд методов получения различных ненасыщенных производных карбоновых кислот ауксиновой группы [22,24,25], более перспективным методом синтеза полимерных производных таких биологически активных карбоновых кислот является использование реакций боковых групп полимерных носителей.

На начальных этапах для синтеза полимерных производных ауксинов широко использовалась реакция ацилирования гидроксилсодержащих полимеров (поливинилового спирта, различных полисахаридов и ряда других полимеров) активированными производными кислот, например, хлорангидридами [21,24,27] или непосредственно кислотами [28]. Однако не для всех карбоновых кислот этой группы получение хлорангидридов и других активированных производных является легко реализуемым процессом. В частности, это относится к карбоновым кислотам индольного ряда, интенсивно осмоляющимся в присутствии хлорирующих агентов. Поэтому перспективными представляются методы синтеза, в которых используется реакционноспособные носители, позволяющие вводить в реакцию непосредственно биологически активные кислоты или их соли.

Например, полимерные эфиры широкого ряда ауксинов получены их реакцией в среде амидных растворителей с эпоксидсодержащими носителями, содержащими звенья глицидилметакрилата или аллилглицидилового эфира [29-33].

Полимерные эфиры кислот ауксиновой группы легко могут быть получены реакцией в среде диметилсульфоксида солей кислот с полимерными носителями, содержащими активированные галоидалкильные группы, например, звенья хлорметилстирола, винил-2-хлорэтилового эфира, N-хлорметилмалеимида и т.п. [34-37] (схема 1).

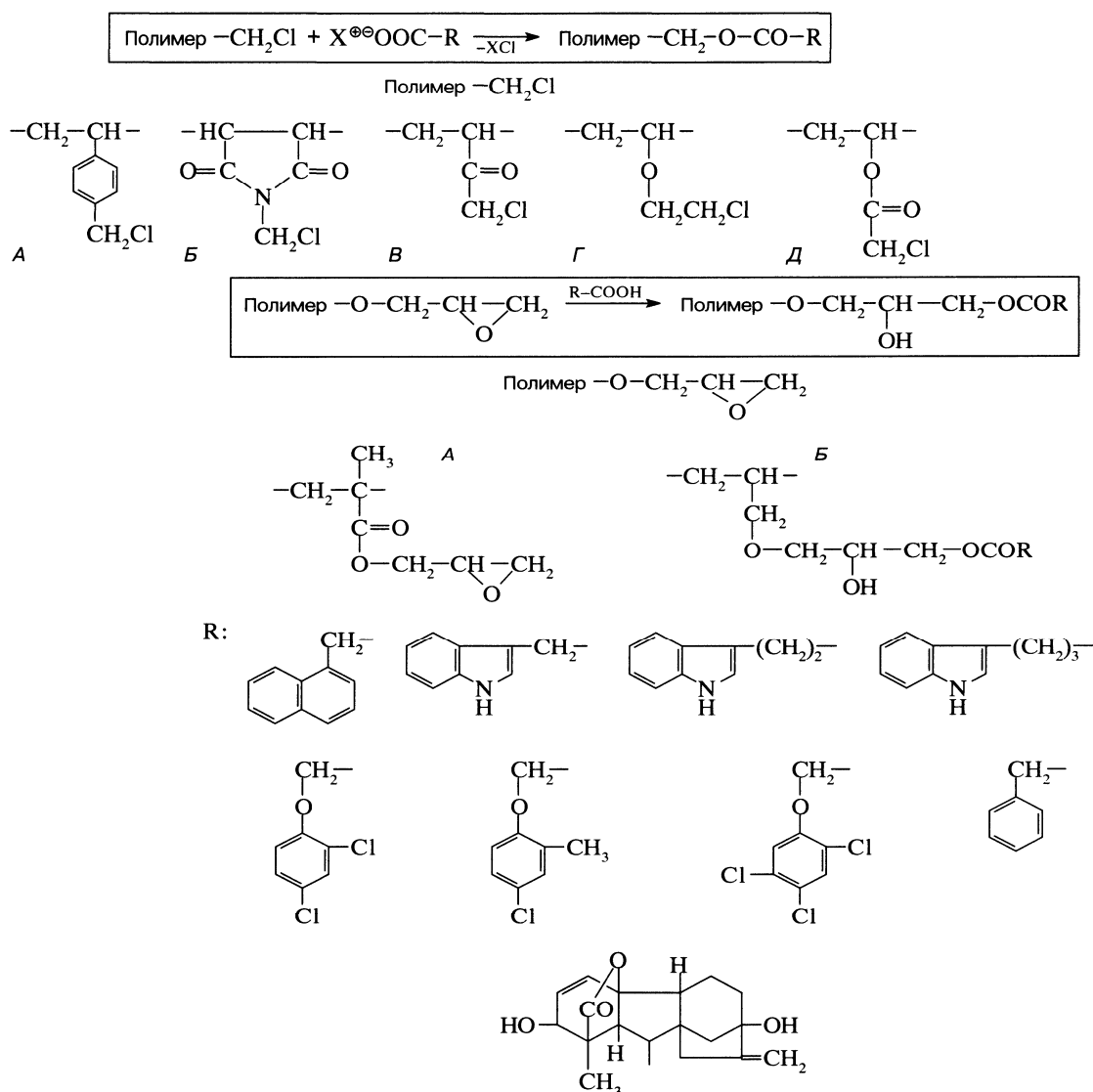


Схема 1. А-Д – типы звеньев полимерных носителей

Следует отметить, что реакции получения полимерных производных ауксинов с использованием различных реакционноспособных носителей явились удобным примером исследования осложненных реакций полимеров, когда наблюдается значительное изменение эффективных констант скоростей реакций. Например, при введении остатков арилалканкарбоновых кислот в полярные полимерные носители при проведении реакции в полярных растворителях уже на начальных стадиях процессов наблюдалось резкое уменьшение значений эффективных констант скоростей реакций, что объяснялось уплотнением макромолекулярного клубка полимерной системы и ассоциацией

макромолекул с введением в полярную макромолекулу объемных неполярных заместителей [27,37,38].

Подобные методы используются и для синтеза полимерных производных гибберелловой кислоты – наиболее известного представителя регуляторов группы *гиббереллинов*. Так, для синтеза полимерных эфиров гибберелловой кислоты были использованы эпоксидсодержащие полимерные носители – полиглицидилметакрилат (в этом случае были получены не растворимые в воде полимеры) и сополимеры аллилглицидилового эфира с N-винилпирролидоном (полимерные производные растворимы в воде) [39]. Растворимые в воде полимерные эфиры гибберелловой кислоты были получены и реакцией гиббереллата калия с сополимером акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира [8]. Описаны полимерные производные гибберелловой кислоты, полученные с участием оловоорганических полимеров [40,41].

Реакции с полимерными реакционноспособными носителями использовались и при синтезе полимерных производных регуляторов группы *цитокининов*. Цитокининовой активностью обладают некоторые 6-N-замещенные аденины и некоторые другие соединения, например, природные цитокинины 6-N-(2-фурилметил)аденин (кинетин) и 6-N-(3-метил-2-бутенил)аденин (зеатин), а также их синтетический аналог 6-N-бензиладенин (схема 2).

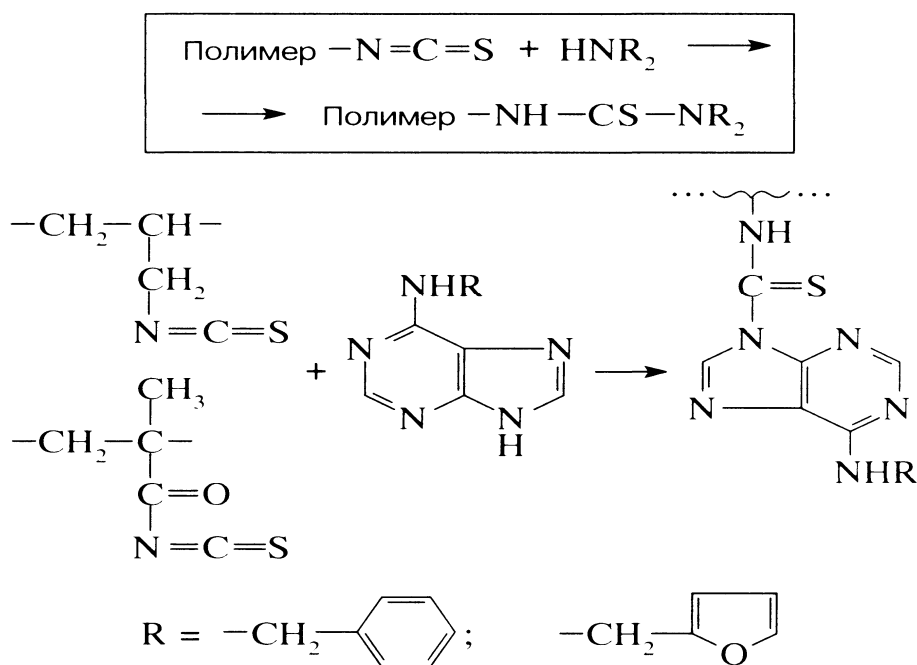


Схема 2

При реакции этих соединений с полисахаридами (целлюлоза, крахмал), содержащими хлорформатные группы, были получены

полимеры, в которых остаток активного вещества связан с макромолекулярной цепью карбаматными группами [42,43]. В качестве носителей для иммобилизации цитокининов были успешно использованы полимеры, содержащие изотиоцианатные и ацилизотиоцианатные группы. В частности, в этом случае реакцию низкомолекулярных цитокининов проводили с сополимером N-винилпирролидона и аллилизотиоцианата [44, 45].

Цитокининовой активностью обладали полимерные производные 6-N-(2,3-дигидроксипропил)аденина, полученные реакцией этого соединения с сополимером N-винилпирролидона и *л*-аллилоксибензальдегида, и полимерные производные аденозинфосфатов, полученные их реакцией с полиглицидилметакрилатом [46].

Серия работ была посвящена иммобилизации на полимерах связыванием с носителем различными типами связи предшественника фитогормонального этилена 1-амино-1-циклопропанкарбоновой кислоты. В этих исследованиях рассматривались полимеры, содержащие в боковой цепи остатки кислоты, связанные по аминогруппе с полимерной цепью амидной, имидной и карбаматной группами [47,48](схема 3).

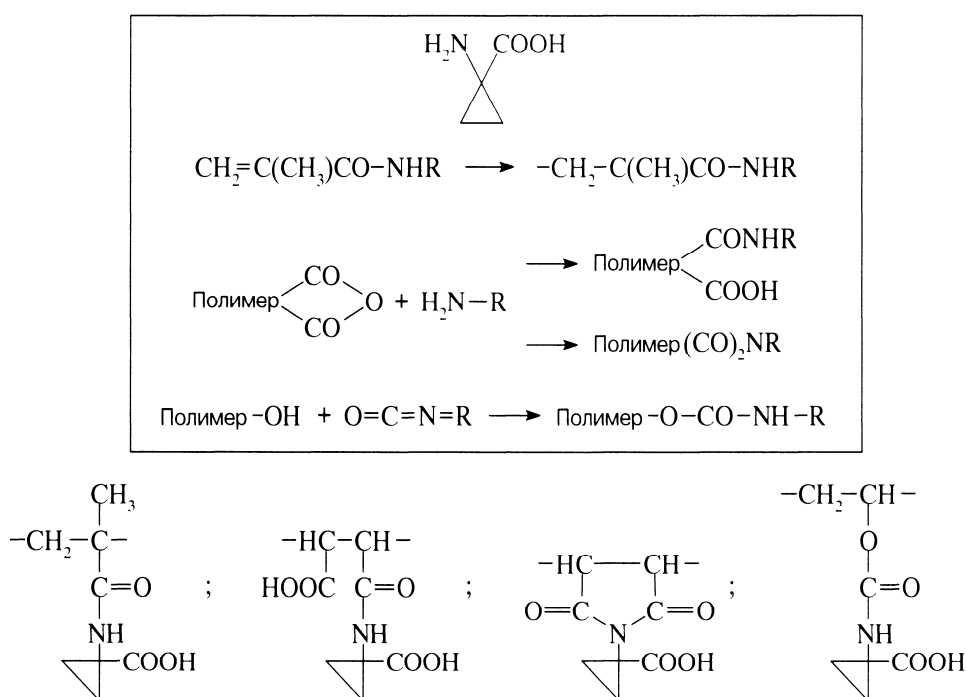


Схема 3

Из других полимерных производных различных соединений, проявлявших рострегулирующую активность по отношению к растениям, в которых остаток регулятора введен в полимер в виде боковой груп-

пировки, описаны полимерные производные фузикоцина [8], янтарной [49] сорбиновой [50] и никотиновой [51,52] кислот, гамма-пиперида [53], N,N-диметилгидразида янтарной кислоты [54], 5-этил-5-гидроксиметил-2(фурил-2)-1,3-диоксана [8], N-окиси алкалоида лутидина [8], биологически активных карбаматов [55].

Гидролиз фитоактивных полимеров

Как видно, опубликовано значительное число работ, касающихся синтеза полимеров, обладающих потенциальной способностью к регулированию роста и развития растений. Однако в большинстве случаев в них был только зафиксирован факт синтеза полимера определенного строения, и полученные полимерные системы были изучены недостаточно. В частности, это относится к исследованию гидролитического выделения активного вещества из иммобилизованной системы и, особенно, влияния строения фитоактивного полимера на скорость гидролиза. В то же время именно выделяющийся из полимера низкомолекулярный регулятор определяет наличие активности у фитоактивных полимеров, что указывает на важность исследования этого процесса.

Скорость гидролиза фитоактивных полимеров в реальных условиях, т.е. после обработки ими биологического объекта (семян, черенков листьев, целых растений), не исследовалась, что, возможно, связано с трудностями определения небольших количеств регулятора, поступившего в живой организм, особенно на начальных стадиях процесса.

С другой стороны, отдельные исследования, проведенные в модельных условиях *in vitro* в 80-х и начале 90-х годов, позволили выявить ряд особенностей строения фитоактивных полимеров, влияющих на гидролитическое выделение из них низкомолекулярного регулятора.

Например, в случае водорастворимых и водонабухающих эфиров 1-нафтилуксусной, 2,4-дихлорфеноксиксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиксусной кислот скорость гидролиза повышалась при увеличении длины бокового спейсера между макромолекулярной цепью и остатком регулятора [23,24]. В случае сополимеров акриламида и 2-гидроксиэтилакрилатного, 2-гидроксиэтилметакрилатного и 4-гидроксибутилакрилатного эфиров 1-нафтилуксусной и 3-индолилуксусной кислот гидролиз может протекать как по сложной эфирной группе, связывающей с полимерной системой остаток кислоты, так и по сложной эфирной группе между основной полимерной цепью и боковым спейсером. В последнем случае при гидролизе выделяются моноэфиры кислот и этиленгликоля или 1,4-бутандиола [23]. Для различных водорастворимых и гидрофильных полимерных эфиров ауксинов была выявлена общая тенденция снижения скорости гидролиза с повышением молекулярной

массы полимера и увеличением количества введенных в него боковых гидрофобных заместителей [23,56,57]. Для полимерных производных 1-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты скорость гидролиза зависела от типа функциональной группы, связывающей остаток кислоты с полимером [41].

Более поздние систематические исследования гидролиза полимерных эфиров ряда ауксинов позволили подтвердить характер влияния ряда особенностей строения полимеров на значение эффективной скорости гидролиза, рассчитанной для начальных стадий процесса. Так, было показано, что эффективная константа скорости гидролиза повышается при увеличении силы кислоты (водорастворимые эфиры сополимера акриламида и моновинилэтиленгликоля и 2,4-дихлорфеноксисукусной, 1-нафтилукусной, 2-нафтоксисукусной, 3-индолилукусной кислот).

Для водорастворимых поливиниловых эфиров 2,4-дихлорфеноксисукусной и 1-нафтилукусной кислот константа несколько снижалась при увеличении молекулярной массы до (20 тыс. Затем повышение молекулярной массы в значительной мере не сказывалось. С другой стороны, очень сильное влияние на значение константы оказывало количество введенных в поливиниловый спирт ароматических заместителей. В этом случае эффективная константа скорости гидролиза резко снижалась уже при введении нескольких мольных процентов заместителей [58-63].

Как было показано, существенное влияние на скорость гидролиза в водном растворе количества введенных в полимер боковых гидрофобных остатков регулятора сказывается как через уплотнение макромолекулярного клубка, так и ассоциацию макромолекул, содержащих гидрофобные фрагменты в водном растворе [38,60,61].

Особенности биологической активности и ее корреляция со строением фитоактивных полимеров

Сведения, касающиеся особенностей биологической активности фитоактивных полимеров по сравнению с низкомолекулярными регуляторами и ее корреляции с химическим строением фитоактивных полимеров, пока ограничены. Однако уже в первых работах по исследованию биологической активности полимерных производных фитоактивных полимеров было установлено, что во многих случаях при переходе к полимерной форме наблюдается смещение зоны стимулирующей концентрации в область их более высоких значений и расширение ее. Иногда ингибирования не наблюдалось даже при достаточно высоких концентрациях, при которых в случае низкомолекулярного регулятора имеет место значительная передозировка [39,42,43,62,64-67].

Позднее была показана непосредственная взаимосвязь скорости гидролиза в условиях *in vitro* и биологической активности фитоактивных полимеров. Так, на примере различных эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты было выяснено, что при высоких константах скорости гидролиза зависимость активности полимера (тест на удлинение coleoptiles пшеницы и ячменя) от концентрации не отличалась от таковой для низкомолекулярной кислоты. Причем в этом случае при высоких концентрациях наблюдалось активное ингибирование. Если константы скорости гидролиза были невысоки, то полимер не проявлял активность или она была незначительна. И наконец, при определенных промежуточных значениях констант скорости реакции наблюдался эффект стимулирования во всем исследованном диапазоне концентраций, а тенденция ингибирования отсутствовала. Более того, было установлено, что при синтезе полимеров, для которых определяемые константы скорости гидролиза укладываются в этот оптимальный диапазон, концентрационная зависимость активности показывает наличие активности в широком диапазоне концентраций и отсутствие ингибирования [59,60,68-72].

Возможность практического использования фитоактивных полимеров

В литературе описаны примеры использования фитоактивных полимеров различного строения для стимулирования различных сторон развития растений [7,10,75,76]. В частности, перспективным представляется их локальное применение как средств для обработки семян и черенков [26,73,74]. Привлекают внимание примеры, в которых описано использование фитоактивных полимеров для повышения устойчивости растений к стрессовым условиям, например, засолению почвы [26,25,77], действию отрицательных температур [78,79], дефициту влаги [80-87].

Таким образом, к настоящему времени разработаны доступные методы синтеза полимерных производных регуляторов роста и развития растений различных групп, в которых остаток регулятора связан с основной полимерной цепью гидролитически лабильной химической связью, представляющих собой типичные формы с контролируемым выделением биоактивного вещества (фитоактивных полимеров). Имеющиеся данные открывают подходы к прогнозированию скорости выделения низкомолекулярного регулятора и уровню активности в зависимости от химического строения полимера. Описанные в литературе примеры практического применения фитоактивных полимеров позволяют рассматривать их как основу для создания эффективных препаратов для растениеводства.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ ԲՈՒՅՍԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Պ. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ի. Մ. ՇԱՇԿՈՎԱ, Մ. Մ. ԼՈՏՏԵՐ,
Մ. Վ. ԿԼՅԱԳԻՆԱ և Ե. Կ. ՑԱՅԱՐԱԿԻՍ

Քննարկված են ֆիտոակտիվ պոլիմերների սինթեզի բնագավառում վերջին նվաճումները և պոլիմերային ածանցյալների հատկությունները, որպես բույսերի աճի և զարգացման կարգավորիչներ: Բերված են աուկսինների, ցիտոկինների, հիբերելլինների և տարբեր սինթետիկ խմբերին պատկանող պոլիմերային ածանցյալների, որպես կարգավորիչներ, սինթեզի հայտնի մեթոդները, որոնցում կարգավորիչի մնացորդը կապված է հիմնական պոլիմերային շղթային հիդրոլիտիկ անկայուն քիմիական կապով և իրենից ներկայացնում է կենսաբանորեն ակտիվ նյութի (ֆիտոակտիվ պոլիմերների) վերահսկվող առաջացման տիպիկ ձև: Վերլուծված են ֆիտոակտիվ պոլիմերների կառուցվածքի ազդեցությունը նրանցից ցածր մոլեկուլյար կշռով կարգավորիչների հիդրոլիտիկ անջատման արագության վրա ու նրանց հարաբերակցությունը կենսաբանորեն ակտիվ մակրոմոլեկուլյար համակարգերում: Նշված է, որ գրականության մեջ նկարագրված ֆիտոակտիվ պոլիմերների գործնական կիրառման օրինակները թույլ են տալիս դիտել նրանց որպես հիմք բուսաբուծության համար անհրաժեշտ և արդյունավետ պատրաստուկների ստեղծման գործում:

BIOACTIVE POLYMERS FOR PLANTS

P. S. VOSKANYAN, I. M. SHASHKOVA, M. M. LOTTER,
M. V. KLYAGINA and E. K. TZATZARAKIS

It is considered the latest achievements in the field of synthesis and properties of phytoactive polymers – the polymeric derivatives of plant growth and development regulators. It is given the known methods of the synthesis of polymeric derivatives of plant growth regulators of the auxin, cytokinin, gibberiline groups and various synthetic regulators, where the regulator residue is linked to the main chain by a hydrolytic labile chemical bond and represents the typical forms of controlled release the bioactive substances (phytoactive polymers). It is analysed the discovered facts of the structure influence of phytoactive polymers on the rate of hydrolytic release the low-molecular weight regulators and correlation it with the biological activity of macromolecular system. It is noticed, that the described in literature examples of practical utilization of phytoactive polymers allow to consider them as a base for creating efficient products for plant growth.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Shtilman M.I.* (1977). Proc. of VI Intern.Symp. „Polymers-77“. Varna, 1977, p.66.
- [2] *Коршак В.В., Штильман М.И.* Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М., Наука, 1984, 261 с.
- [3] *Shtilman M.I.* 31st Macromol. Symp. IUPAC. Merseburg, 1987, v.VIII, p.269.
- [4] *Shtilman M.I.* 16th Intern.Symp. on Contr.Release of bioact.mater. Chicago, 1988, CRS, p.110.
- [5] *Shtilman M. I., Shashkova I.M., Yarmish M. Yu., Kornakov M. Ya.* X Anniver. Symp. „Polymers-89“. Varna, 1989, p.399.
- [6] *Shtilman M.I.* Immobilization on polymers. VSP: Utrecht-Tokyo, 1993, 479p.
- [7] *Tsatsakis A.M., Shtilman M.I.* // Plant Growth Regulation, 1993, v.14, №1, p.69.
- [8] *Штильман М.И.* // Высокомолекулярное соединение, Сер. В, 1995, т.37, №5, с.902.

- [9] *Tsatsakis A.M., Shtilman M.I.* // Plant morphogenesis, Eds.K.Angelakis and Tran Thah Van, Plenum.Publ Co. New-York – London, 1993, p.255.
- [10] *Manolova N., Ignatova M., Sepulchre M., Spassky N., Rahskov I.* In: Int.Symp. on Polycondensation "Polycondensation'96", 1996, p.209.
- [11] *Allan G.G., Chopra C.S., Neogi A.N., Wilkins R.M.* // Nature, 1971, v. 237, p. 349.
- [12] *Allan G.G., Beer J.W., Cousin M.J., Mikels R.A.* // In: A.F.Kydonieus, Controlled Release Technologies. CRC prec Inc, BocaRaton, Florida, 1980.
- [13] *Allan G.G., Chopra C.S., Neogi A.N., Wilkins R.M.* // Tappi, 1971, v. 51, p. 1293.
- [14] *Allan G.G., Chopra C.S. and Friedhoff J.F.* // Chem. Technol., 1973, v. 3, p. 171.
- [15] *McCormick C.L., Anderson K.W., Hutchinson B.H.* // J.Macromol. Sci. Chem., 1983, C22, p.57.
- [16] *Harris F.M., Post L.K.* // ACS Polym.Prepr., 1975, v. 16, p. 622.
- [17] *Harris F.W., Dykes M.R., Baker J.A., Alabaugh A.E.* ACS Symp.Ser., Controlled Release Pestic. Symp 53, 1977, p. 102.
- [18] *Georgieva M.P., Georgieva E.* // Angew Macromol Chem., 1978, v. 66, p.1.
- [19] *Akelah A., Selim A.* // Chimica el industria, 1987, v. 69, p. 62.
- [20] *Issa R., Akelah A., Rehab A., Solaro R., Chielini E.* // J.Contr.Rel., 1990, v. 13, p.1.
- [21] *Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Минченко И.Э.* // Высокомол. соединения, сер. А., 1980, т.22, №5, с.982.
- [22] *McCormick C.L., Kim Ki Soo* // J.Contr.Rel., 1988, v. 7, p.101.
- [23] *McCormick C.L., Kim Ki Soo, Ezzell S.A.* // J.Contr.Rel., 1988, v. 7, p.109.
- [24] *Rehab A., Akelah A., Issa R., Solaro R., Shielini E.* // J.Contr.Rel., 1991, v.17, №2, p.113.
- [25] Eur.Pat. N. 0609638A1, EPO Bulletin 94/32, 10.08.94, Int.Cl. 5 A01N25/10, Appl. N.93600016.5, 1993.
- [26] *Kirdar E., Allahverdiev S.* // Acta Agricult. Scandinavica, Sect. B, 2003, v. 53, №4, p.200.
- [27] *Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Бестужева Т.А.* // Высокомол. соединения, сер. Б, 1977, т.19, №10, с.734.
- [28] *Manolova N., Ignatova M., Sepulchre M., Spassky N., Rahskov I.* In: Int.Symp. on Polycondensation "Polycondensation'96", 1996, p.209.
- [29] *Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Малышева Л.И.* // Высокомол. соединения, сер. Б, 1978, т. 20, №4, с. 243.
- [30] *Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Помазанова А.М.* // Высокомол. соединения, сер. А, 1979, т. 21, №1, с.42.
- [31] *Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Денисова Л.А., Зарезова Г.Н.* // ДАН СССР, 1982, т.266, №2, с.367.
- [32] *Коршак В.В., Штильман М.И., Сапунов В.Н., Восканян П.С., Саркисян М.Б., Селиванова И.М.* // Высокомол. соединения, сер. Б, 1986, т. 28, №3, с. 525.
- [33] *Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Саркисян М.Б., Селиванова И.М.* // Высокомол. соединения, сер. Б, 1985, т.27, №7, с.513.
- [34] *Jakubke H.-B., Bush E.* // Zeitschrift fur Chem., 1973, v.13, №3, p.105.
- [35] *Коршак В.В., Штильман М.И., Крамар В.В., Лялюшко Н.С., Ярошенко И.В.* // Высокомол. соединения, сер. Б, 1980, т.22, №10, с. 791.
- [36] *Штильман М.И., Саркисян М.Б., Tsatsakis A.M., Michalodimirakis E.N., Dais Ph.* // Высокомол. соединения, сер. А, 1995, т.37, №1, с.29.
- [37] *Штильман М.И., Саркисян М.Б., Тсатсакис А.М., Скуратов Н.А.* // Изв. вузов. Химия и хим.техн., 1993, т.36, №1, с.42.
- [38] *Rizos A.K., Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Brown W.* // Polymer, 1998, v.39, №8-9, p.1753.

- [39] Муромцев Г.С., Штильман М.И., Павлова З.М., Зарезова Г.Н. // Физиология и биохимия культурн. растений, 1990, т.22, №1, с. 55.
- [40] Stewart H.H., Carraher C.E., Soldani W.J., Recklenber L., Miao S.L. // In: Metal Containing Polymeric Materials, Charles V. Pitman, eds. Plenum Press, 1996.
- [41] Carraher C.E., Stewart H.H. In: Tailored Polymeric Materials for Controlled Delivery Systems, Ian McCulloch and Shalaby W. Shalaby, eds, Plenum Press, 1998.
- [42] Bitner S., Perry I., Knobler Y. // Phytochemistry, 1977, v.16, №3, p.305.
- [43] Bitner S., Perry I., Knobler Y. // Chem. Ind., 1979, v.61, №4, p.291.
- [44] Коршак В.В., Штильман М.И., Тарасов В.Н., Лившиц А.Я., Селиванова И.М. // Изв. вузов. Химия и хим.технол., 1983, т.26, №4, с.502.
- [45] Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Shashkova I.M., Yurchenko S.V. 25th Intern.Symp.on Contr.Release of Bioact. Materials, Las-Vegas, 1998, CRS, p.5428.
- [46] Коршак В.В., Штильман М.И., Тарасов В.Н. // Высокомол. соединения, сер. Б, 1981, т.23, №9, с.715.
- [47] Романовская О.И., Штильман М.И., Курушина Н.В., Корнаков М.Я. // Изв. АН Лат.ССР, 1986, №4, с. 36.
- [48] Штильман М.И., Корнаков М.Я., Тсатсакис А.М., Курушина Н.В., Залукаева Т. // Высокомол. соединения, сер. А, 1992, т.34, №10, с.17.
- [49] Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Кравченко Ю.А. // Высокомол. соединения, сер. Б, 1976, т.18, №11, с.856.
- [50] Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. // Высокомол. соединения, сер. Б, 1977, т.19, №3, с.234.
- [51] Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. // Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1982, т.25, №8, с. 984.
- [52] Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Восканян П.С. // Изв. вузов Химия и хим. технол., 1981, т.24, №4, с.479.
- [53] Muhamedova R.F., Zhubanov B.A., Boiko G.I., Shtilman M.I., Bratunec A. Xth Anniversary Symposium "Polymers'89". Sofia, 1989, p.399.
- [54] Georgieva E.S., Georgieva M.P., Karanov E. // Dokl.Bulg.Sci., 1977, v.30, №11, p.1597.
- [55] Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Chimishkyan A.L., Schepens P.J., Tevlin A.B. Proc. 21th Int.Soc.Contr. Release of Bioactive Mater. Nice, 1994, p.847.
- [56] Тсатсакис А.М., Штильман М.И., Шашкова И.М. // Высокомол.соединения., сер. Б, 1992, т.34, №11, с.32.
- [57] Tsatsakis A.M., Paritsis C.N., Shtilman M.I., Shashkova I.M., Alegakis Th., Roubelakis-Angelakis K.A. // Plant growth regulation, 1995, v.17, №2, p.167.
- [58] Штильман М.И., Tsatsakis A.M., Хачанян А.А., Восканян П.С., Selala M., Шашкова И.М. // Высокомол.соединения., сер. Б, 1996, т.38, №6, с.1076.
- [59] Штильман М.И., Tsatsakis A.M., Vlahos J.C., Хачанян А.А., Dragassaki M., Восканян П.С., Шашкова И.М. // Высокомол. соединения., сер. А, 1997, т.39, №11, с.1761.
- [60] Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Alegakis A.K., Voskanyan P.S., Shashkova I.M., Rizos A.K., Krambovitis E. // J. Mater. Sci., 2002, v.37, №21, p.4677.
- [61] Rizos A.K., Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Brown W. // Polymer, 1998, v.39, №39, p.4729.
- [62] Штильман М.И., Восканян П.С., Кабанов В.В., Кошелев Ю.П., Саркисян М.Б., Денисова Л.А. // РЖХим., 1985, 21, т 374 (депон.рукопись №5498-85).
- [63] Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Shashkova I.M., Paritsis K.N. Proc.of 19th Int. Soc.Contr.Release of Bioactive Mater., Orlando, 1992, p.1253.
- [64] Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Hachyanyan A.A., Voskanyan P.S., Shashkova I. Proc. Int. Soc. Contr. Release of Bioactive Mater. Seattle, 1995, p. 365.
- [65] Paritsis K.N., Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Angelakis K.A., Shashkova I.M., Michalodimitrakis E. Proc.Intern.Conf.on Plant Morphogenesis, Iraklion, 1992, p.139.

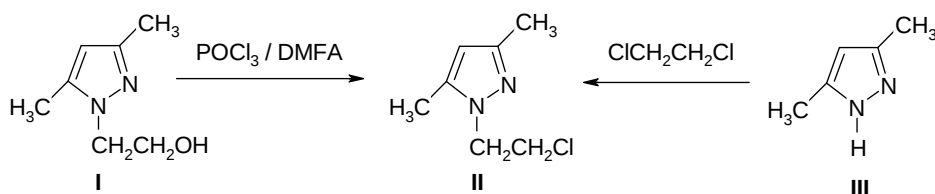
- [66] *Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Dais P., Shashkova I.M., Alegakis Th.* 17th Intern.Symp. on Contr. Release of bioact.mater., Reno, 1990, p. 67.
- [67] *Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Paritsis K., Dais P., Shashkova I.M., Tsakalov A.* Proc. 20th Int.Soc.Contr.Release of Bioactive Mater., Washington, 1993, p. 210.
- [68] *Штильман М.И., Тсатсакис А.М., Влахос Дж., Драгасаки М., Шашкова И.М., Лоттер М.М.* // Физиология растений, 1998, т. 45, №1, с.108.
- [69] *Shtilman M.I., Tsatsakis A.M.* III Europ.Symp.on Polym., Varna, 1989, p.61.
- [70] *Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Michalodimitrakis E., Shashkova I.M., Kornakov M.Ya., Yarmish M.Yu.* 18th Intern. Symp. on Contr.Release of Bioact.Mater., Amsterdam, 1991, p.605.
- [71] *Shtilman M.I., Tzatzarakis M., Vlahos J.C., Shashkova I.M., Dragasaki M., Tsatsakis A.M.* Proc.22th Int. Soc.Contr.Release of Bioactive Mater., Kyoto, 1996, p.33.
- [72] *Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Vlahos J., Hachanyan A.A., Voskanyan P.S., Dragassaki M., Shashkova I.M.* 24th Intern. Symp.on Contr.Release of Bioact. Materials, Stockholm, 1997, p.729.
- [73] *Vlachakis I., Shtilman M.I., Shashkova I.M., Tsatsakis A.M., Kalogridi A.* // Progress Agr.et Viticole, v.34, №20, p.439.
- [74] *Kornakov M.Ya., Shtilman M.I., Tsakalov A., Zalukaeva T.P., Vlahakis J.* Proc. 20th Int.Soc.Contr.Release of Bioactive Mater., Washington, 1993, p.400.
- [75] *Tsatsakis A.M., Shtilman M.I., Angelakis K.A., Shashkova I.M.* 2 Congress in Chem.of Greece and Cyprous. Athenes, 1990, p. 155.
- [76] *Shtilman M.I., Allahverdiev S.R., Tsatsakis A.M., Grigoryuk I.O., Voskanyan P.S., Shashkova I.M., Sadovskii S.N.* IXth International Symposium on Biomedical Science and Technology, Kemer-Antalya, 2002, p.47.
- [77] *Allahverdiev S., Shtilman M., Sultanova S., Zeinalova E., Rasulova D., Halilova H.* XIII National Biochemistry Congress of Turkish Biochemical Society Antalya, 1996, p.612.
- [78] *Кузина Г.В., Карникова Л.Д., Штильман М.И., Калинина Г.А., Трунова Т.И.* // Физиология растений, 1986, т.33, №3, с. 547.
- [79] *Трунова Н.И., Бочарова М.А., Кузина Г.В., Карникова Л.Г. Калинина Г.А., Штильман М.И., Антипов М.В., Коршак В.В.* // ДАН СССР, 1986, т.286, №2, с. 508.
- [80] *Мануильская С.В., Григорюк И.П., Михно А.И., Штильман М.И., Коршак В.В.* // ДАН СССР, 1988, т.298, №6, с. 1513.
- [81] *Григорюк И.П., Шматько И.Г., Штильман М.И., Кириченко В.П., Коршак В.В.* // Физиология и биохимия культурн.растений, 1990, т.22, №1, с. 59.
- [82] *Григорюк И.П., Курик М.М., Шматько И.Г., Мануильский В.Д., Штильман М.И.* // Физиология и биохимия культурн.растений, 1990, т. 22, №3, с. 211.
- [83] *Григорюк И.П., Савинский С.В., Ткачев В.И., Гуляев В.И., Шматько И.Г., Штильман М.И.* // Докл. Укр.АН, 1991, №2, с. 141.
- [84] *Grigoryuk I.A., Shmat'ko I.G., Shtilman M.I., Antipov M.V., Yarmish M.Yu.* Int.Symp.on Plant Growht Regul. Bulgaria, Smolyan, 1986, p.61.
- [85] *Григорюк И.П., Шматько И.Г., Кириченко В.П., Ткачев В.И., Штильман М.И.* // Физиология и биохимия культурн. растений, 1996, т.28, №5-6, с. 343.
- [86] *Grigoryuk I.P., Shmatko I.G., Kirichenko V.P., Tkachev V.I., Shtilman M.I.* // Physiol. Biochem. Cult. Plants, 1996, v.28, №5-6, p.343.
- [87] *Grygoryuk, I.P.* The XXXIst Annual meeting of ESNA Greece, Crete, Hany, 2001, p.117.
- [88] *Grigoriuk I.P., Nyzhnyk T.P., Myts'ko V.M., Boitseshina N.I., Shtilman M.I.* // Ukrainian Botanical Journal, 2001, v.58, №4, p. 430.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.784.1.07

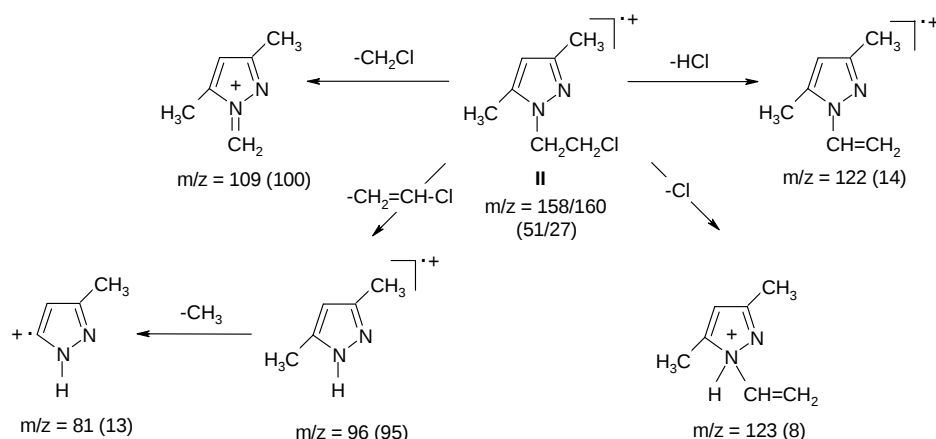
К ВОПРОСУ ФОРМИЛИРОВАНИЯ 1-(β-ОКСИЭТИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА ПО МЕТОДУ ВИЛЬСМАЙЕРА-ХААКА

Нами установлено, что 1-(β-оксиэтил)-3,5-диметилпиразол **I** не подвергается формилированию в условиях Вильсмайера-Хаака [1]. Полученные данные, по-видимому, обусловлены уменьшением нуклеофильности кольца вследствие кватернизации пиридинового азота. Образуется лишь продукт замещения гидроксильной группы атомом хлора в β-оксиэтильной группировке. Как нами ранее было показано, 1-(β-хлорэтил)-3,5-диметилпиразол **II** легко подвергается формилированию [2,3].



Строение соединения **II** доказано встречным синтезом [4] путем алкилирования 3,5-диметилпиразола **III** 1,2-дихлорэтаном в условиях межфазного катализа, данными ЯМР ^1H и масс-спектрометрии, элементного анализа и методом ГЖХ.

Максимальным по массовому числу соединения **II** в масс-спектре является дублет 158/160 (m/z), в котором соотношение интенсивностей свидетельствует о присутствии атома Cl в молекуле. Максимальным по интенсивности является пик иона, соответствующий процессу элиминирования $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ радикала из молекулярного иона с миграцией H-атома. Указанные процессы очень характерны для соединений, имеющих третичную аминогруппу. Учитывая вышесказанное, а также структуру, подтвержденную методом ЯМР ^1H исходного соединения, и условия реакции, полученному веществу можно приписать структуру **II**. Схему масс-спектрометрического распада можно представить следующим образом:



Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Varian “Mercury-300” в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Анализ методом ГЖХ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1 м, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbox-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C. Масс-спектр снят на приборе “MX-1321A” (прямой ввод, энергия ионизации 60 эВ).

1-(β-Хлорэтил)-3,5-диметилпиразол II. К нагретой до 90°C смеси 0,1 моля соединения I и 0,6 моля диметилформамида при перемешивании в течение 1 ч осторожно прибавляли 0,2 моля хлорокси фосфора так, чтобы температура экзотермической реакции не превышала 120°C. Охлажденную ледяной водой смесь нейтрализовали водным раствором ацетата калия. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток разгоняли в вакууме. Выход 82,2%, т.кип. 80°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,4980, d_4^{20} 1,1057. Найдено, %: С 52,87; Н 7,03; N 17,74. Вычислено, %: С 53,00; Н 6,94; N 17,67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1540 (кольцо), 770 (C-Cl). ЯМР ^1H спектр (ДМСО- D_6 , 300 МГц) δ , м. д., J (Гц): 2,11 с (3H, 3-CH₃), 2,23 с (3H, 5-CH₃), 3,93 т (2H, $J=6,0$; NCH₂), 4,10 т (2H, $J=6,0$; CH₂Cl), 5,67 с (1H, 4-H). Масс-спектр (m/z , 1 отн., %): 160(27), 158(51), 123(8), 122(14), 109(100), 96(95), 81(3).

ՎԻԼՍՄԵՅԵՐ-ՀԱԱԿԻ ՄԵԹՈԴՈՎ 1-(β-ՕՔՍԻԷԹԻԼ)-3,5-ԴԻՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻ ՖՈՐՄԻԼԱՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ս. Կ. ԱՆԹԱՆՈՍՅԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1-(β-օքսիէթիլ)-3,5-դիմէթիլպիրազոլը Վիլսմէյէր-Հաակի պայմաններում չի ենթարկվում ֆորմիլման, ինչն ըստ երևույթին պայմանավորված է պիրիդինային ազոտի կվատերնիզացման արդյունքում պիրազոլային օդակի նուկլեոֆիլության նվազմամբ:

ABOUT FORMILATION OF 1-(OXIETHYL)-3,5-DIMETHYLPYRAZOLE BY METHOD OF VILSMAYER-HAAK

**H. S. ATTARYAN, S. K. ANTANOSYAN, R. T. GRIGORYAN,
S. S. MARTIROSYAN and S. G. MATSOYAN**

It is estimated that 1-(oxuetyl)-3,5-dimethylpyrazole does not go with conditions of Vilsmyer-Haak formilation that is obviously conditioned by the decrease of pyrazol ring's nukleophilicity as a result of quaternization of pyridine azot.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Общий практикум по органической химии / под ред. А.Н. Коста. М., Мир, 1965.
- [2] *Аттарян О.С., Гавалян Б.В., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г.* // *Арм. хим. ж.*, 1988, т. 41, №8, с. 496.
- [3] *Мартirosян С.С., Аттарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.* // *Хим. ж. Армении*, 2004, т. 57, №3, с. 95.
- [4] *Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // *ЖПХ*, 1986, №6, с. 1296.

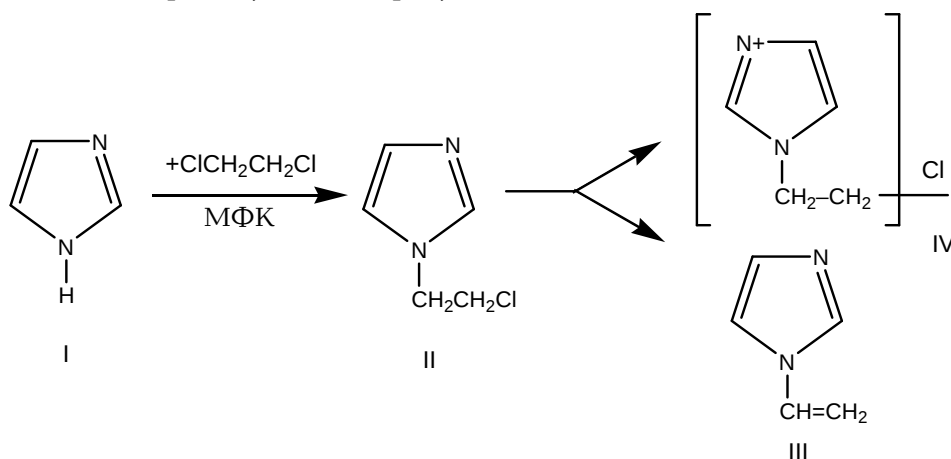
Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван
Поступило 12 XI 2004

**О. С. АТТАРЯН
С. К. АНТАНОСЯН
Р. Т. ГРИГОРЯН
С. С. МАРТИРОСЯН
С. Г. МАЦОЯН**

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

Несмотря на большое практическое значение N-винилимидазолов [1-6] единственным методом их получения является прямое винилирование имидазолов ацетиленом как под давлением [7-11], так и в газовой фазе [12].

Нами разработан метод получения N-винилимидазола алкилированием имидазола I дихлорэтаном с последующим дегидрохлорированием в условиях межфазного катализа (МФК)* без выделения промежуточного продукта II.



Проведенные исследования показали, что в условиях избытка дихлорэтана и щелочи в качестве мажорного продукта в результате алкилирования-дегидрохлорирования образуется винилимидазол III с выходом ~50%. Промежуточное образование 2-хлорэтилимидазола II зарегистрировано методом ГЖХ; последний при перегонке подвергается кватернизации с образованием соединения IV.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе "Mercury-300 Varian" 300 МГц (CD_3SO), внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре "Perkin Elmer 1600 FTIR" для мономеров в тонком слое полимерных образцов в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛЗХМ-8МД", колонка 1,5 м x 3 мм, заполненная инертном AW-HMD (0,20-0,25 мм) пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин.

N-Винилимидазол. Смесь 6,8 г (0,1 моля) имидазола, 156,8 г (1,6 моля) дихлорэтана, 8,0 г (0,2 моля) едкого натра, 6,0 г ТЭБАХ при 70-80°C перемешивали в течение часа. Затем в течение 2 ч по каплям добавляли 40 г (1 моля) едкого натра в 50 мл воды и продолжали перемешивание в течение 5 ч. К смеси добавили 60 мл воды и экстрагировали хлороформом, хлороформный слой высушили хлоридом кальция и после удаления растворителя остаток разогнали в вакууме. Выход N-винилимидазола 4,7 г (50%), т. кип. 71(С/3 мм, n_D^{20} 1,5300, d_4^{20} 1,039 [13].

N-ՎԻՆԻԼԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ՄԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ՄԵԹՈԴ

Ս. Ֆ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՅՈՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՍՏԱԹՅԱՆ

Միջֆազ կատալիզի պայմաններում առաջարկված է առանց միջանկյալ նյութի առաջացման N-վինիլիմիդազոլի ստացման եղանակ՝ դիքլորէթանով իմիդազոլի ալկիլացման և հաջորդող դեհիդրոքլորացման միջոցով: Դիքլորէթանի և հիմքի ավելցուկի պայմաններում ալկիլացման-դեհիդրոքլորացման արդյունքում ստացվում է վինիլիմիդազոլ, որի ելքը կազմում է ~50%: 2-Քլորէթիլիմիդազոլի միջանկյալ առաջացումը գրանցվել է ԳՀԲ-ի մեթոդով, այն թորման ժամանակ ենթարկվում է կվատերնիզացիայի:

NEW METHOD OF SYNTHESIS OF N-VINILIMIDAZOLE

S. F. KHACHATRYAN, O. C. ATTARYAN, M. S. MACOYAN,
F. S. KINOYAN and G. V. ASRATYAN

Suggested is a method for obtaining N-vinylimidazole in conditions of interphase catalysis without intermediate material by alkylation of imidazol with dicloethane and proceeding by dihydrochlorination. In excess conditions of dicloethane and alkali as a result of dehydrochlorination vinylimidazole is created, with 50% exit product. The intermediate initiation of 2-cloretylimidazol was recorded with GLS method, which during the evaporation is undergone the kvaternization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Juergen D.H., Sigbary P., Volkmar W., Gerd R, Michael K, Andeas S., Заявка 3706515 ФРГ // РЖХим., 1988 (21С350).
- [2] Консулов В. // Химия и индустрия, 1987, т. 59, №9, с. 390.

- [3] *Overberger C.G. Salomone J.c., Yaroslavsky S.J.* //Amer.Chem Soc., 1967, v. 89, p. 6231.
- [4] *Kunitake T., Okakatu Y.* // Amer.Chem Soc., 1976, v. 98, p.7793.
- [5] Пат. ¹208079, 2118960 (1998). РФ// РЖХим., 2000 (4С219).
- [6] *Ласкорин Б.И., Жукова А.Г., Гришин О.Н., Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Островский С.А.* // 1982, т. 55, 13, с. 535.
- [7] Пат. ФРГ 1179210 (1986) // РЖХим., 1986 (23Н276П).
- [8] Яп. пат. 10822 (1962) // РЖХим., 1968 (6Н287П).
- [9] Пат. ФРГ 1179210 (1962)// РЖХим., 1963 (14Ж218).
- [10] *Шостаковский М.Ф., Сквасцова Г.Г., Глазкова Н.П., Домнина Е.С.* // ХГС, 1969, №6, с.1070.
- [11] *Иванов В.А., Калмыков В.В., Лопух И.Б., Харетогов Г.В.*// Изв. вузов, хим. технология. 1975, №5, с. 846.
- [12] *Шельцин В.В., Флид Р.М., Ваисмен И.Л., Шапировская Т.П.* А.с. 268431 СССР // Б.И. 1970, №14.
- [13] Aldrich 2003-2004, с. 1915.

Институт органической химии
 НАН Республики Армения, Ереван
 Ереванский государственный
 медицинский институт им. М. Герации
 Армянский институт прикладной химии
 “Ариак”, Ереван

С. Ф. ХАЧАТРЯН
О. С. АТТАРЯН
М. С. МАЦОЯН
Ф. С. КИНОЯН
Г. В. АСПАТЯН

Поступило 25 I 2005

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №1-2, 2005** Химический журнал Армении

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.1 547.1+547.3+547.7

**К ВОПРОСУ КЛАССИФИКАЦИИ РЕАКЦИЙ
И РЕАГЕНТОВ ПО ИНГОЛЬДУ**

А. А. ГЕВОРКЯН, К. А. ПЕТРОСЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и И. Д. КАННИНГАМ

Институт органической химии НАН Республики Армении, Ереван
Университет Сарри, Гилфорд GU2 5XH, Химический факультет, Великобритания

Поступило 16 V 2004

Исследования по определению области приложения и ограничения принципов обобщенного правила элиминирования (ОПЭ) [1-3] показали, что при их учете удастся выявить и решить задачи [4-13] (в том числе не касающиеся элиминирования), о существовании которых трудно подозревать в рамках современных теоретических воззрений [14-21]. По всей видимости, обусловлено это тем, что, с одной стороны, принципы ОПЭ адекватно описывают природу донорно-акцепторного взаимодействия, происходящего с молекулой на пути ее превращения в продукт реакции, а с другой – той генетической связью, что существует между всеми типами органических реакций [14-21].

Очередная нетривиальная задача, которую удастся решить благодаря учету принципов, лежащих на основе ОПЭ, – выявление и исправление неточности в классификации реакций и реагентов К. Ингольда [14]. Поясним суть проблемы более подробно.

Как известно, согласно версии Ингольда [14], классификация реагентов и реакций проводится по признаку свойств реагента, являющегося инициатором химического превращения. Иначе говоря, взаимодействие считается нуклеофильным, если оно начинается благодаря большей активности нуклеофильного участника реакции, а электрофильной – если в ней решающую роль играет электрофил. В обоих случаях пассивный (атакуемый) компонент реакции называется субстратом. Например, в реакции брома с нафталином реагентом является

бром, а субстратом – нафталин по той причине, что это взаимодействие начинается и происходит именно благодаря высокой электрофильной активности брома, а не нуклеофильности кратных связей нафталина. Аналогично во взаимодействии, происходящем в условиях бимолекулярного элиминирования между метилатом натрия и хлоралканами, реагентом является метилат натрия, поскольку реакция происходит именно благодаря его высокой нуклеофильной активности, а не скрытой электрофильности углерода связи C-Cl.

Важным дополнением этого определения считается уточнение Ингольда о том, что *“можно чисто условно считать одно из двух реагирующих веществ “реагентом”, а другое “субстратом”, т.е. веществом, на которое воздействует реагент”* [14].

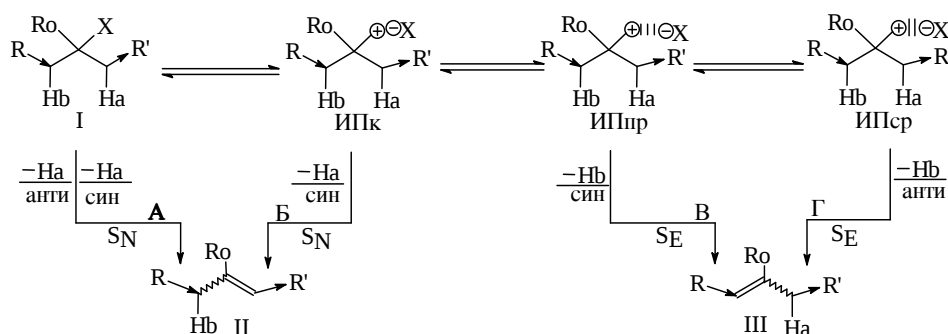
Это определение реакций и реагентов, так же как и приведенное выше уточнение, получило безоговорочное признание в органической химии (см. например [14-21]). Даже ИЮПАК [22] посчитал эту точку зрения настолько безупречной, что внес ее в свой глоссарий по терминологии по физической органической химии.

При рассмотрении этих представлений в свете принципов ОПЭ мы обнаружили, что с ними можно согласиться лишь частично, поскольку то уточнение, которое сделал Ингольд, и считается общепринятым [14-22], равносильно легализации приписки истинно электрофильной реакции к формально нуклеофильному и, наоборот, – истинной нуклеофильной реакции – к формально электрофильному типу взаимодействия; такая неопределенность нередко становится скорее источником дезориентации, чем путеводителем в установлении истинного механизма химического превращения. Наиболее очевидный пример тому – допущение существования так называемого мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 [14-21]. Согласно [14], этот тип реакции якобы реализуется в сольволитических условиях, т.е. по мере того, как из субстрата зарождаются электрофильные карбокатионы. Однако выясняется, что с точки зрения основных положений ОПЭ (и просто здравого смысла) существование такого типа превращения принципиально невозможно. Поясним нелогичность ситуации на примере принципов ОПЭ.

Как известно [1-5], ОПЭ основывается на том факте, что в модельной молекуле (I) соблюдается строгая зависимость между электронными свойствами заместителей, условиями реакции и регио- и стереохимией элиминирования. Если свойства заместителей молекулы (I) и условия реакции противодействуют гетеролизу связи C-X (C-нуклеофуг) так, что в реакцию вступает сама ковалентная молекула, наблюдается образование алкенов (II); если те же факторы, напротив, содействуют гетеролизу связи C-X до зарождения противоположных по сродству типов ионных пар, образуется смесь алкенов (II) и (III).

Соотношения последних находятся в регулярной зависимости от условий реакции и природы заместителей. В условиях, благоприятствующих зарождению контактной ионной пары (ИПк), образуются алкены (II), а в более благоприятных для развития гетеролиза, когда зарождаются пространственно- и сольватно-разделенные ионные пары (ИПпр и ИПср), – алкены (III). Иными словами, исходная молекула (I) и каждая из ее ионных пар (ИПк, ИПпр и ИПср) при элиминировании проявляют дискретные свойства: ковалентная молекула (I) и ее контактная ионная пара ИПк образуют алкены (II) (пути А и Б), а ионные пары ИПпр и ИПср – алкены (III) (пути В и Г); ИПк и ИПпр депротонируются *только* по схеме син-, а ИПср – *только* по схеме анти-элиминирования. Лишь сама ковалентная молекула (I) может депротонироваться как по схеме син-, так и анти-элиминирования (пути А и Б) [4].

Выявление этой дихотомии в поведении исходной молекулы (I) и ее ионных пар позволяет сделать ряд выводов, каждый из которых имеет прогностическую силу (см. например [6-13]). Но с точки зрения затронутой выше проблемы наиболее примечательно то, что алкены типа (III) образуются *только* по механизму *электрофильно-контролируемого* (S_E) превращения и *только* из *ионных пар ИПпр и ИПср*, а алкены (II) – *только* из самой ковалентной молекулы (I) или из ее контактной ионной пары ИПк и *только* по механизму *нуклеофильно-контролируемого* (S_N) их превращения.



R – электронодонор; R' – электроноакцептор; Ro – может иметь любые свойства R и R'; H_a – более, а H_b – менее протоноактивный атом водорода.

Таким образом, становится очевидным, что если механизм внутримолекулярной реакции ИПпр и ИПср с нуклеофилами (с электронами соседней связи C-H) является электрофильным процессом, то аналогичное *межмолекулярное* взаимодействие, каким по существу является сольволитическое замещение, обозначаемое символом S_N1 , не может быть нуклеофильным. Следовательно, осознание дезориентирующей роли такой неточности в определении природы (движущей силы) химической реакции и ее устранение **необходимость**.

ՄԻ ԴԻՏԱՐԿՈՒՄ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԻՆԳՈԼԴՅԱՆ

ԴԱՍԱԿԱՐԳՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ի. Դ. ՔԱՆՆԻՆԳՀԱՄ

Պոկման ընդհանրացման կանոնի սկզբունքների օգտագործման շրջանակների որոշման ընթացքում հաջողվել է ցույց տալ, որ նրա օգնությամբ հնարավոր է բացահայտել և լուծել նաև այնպիսի խնդիրներ, որոնց գոյությունը դժվար է կանխատեսել դասական պատկերացումների հիման վրա: Դա պայմանավորված է նրանով, որ առաջարկվող սկզբունքները մի կողմից իրատես են նկարագրում այն երևույթները, որոնք ռեակցիաների միջանկյալ վիճակներում տեղի են ունենում մոլեկուլների հետ, իսկ մյուս կողմից՝ այն գենետիկական կապով, որը գոյություն ունի բոլոր տեսակի քիմիական ռեակցիաների միջև: Առաջնորդվելով այդ մոտեցման սկզբունքներով հնարավոր է եղել նաև բացահայտել մի անձնություն, որը գոյություն ունի ռեակցիաների և ռեագենտների Բնգոլդյան դասակարգման մեջ: Բնչպես հայտնի է, համաձայն այդ դասակարգման ռեակցիայի ֆիլությունը (բնույթը) որոշվում է ռեակցիա հարուցող մասնիկի (ռեագենտի) բնույթով: Եթե այն էլեկտրոֆիլ բնույթի է՝ ռեակցիան կոչվում է էլեկտրոֆիլ, իսկ եթե նրա հարուցիչը նուկլեոֆիլային բնույթի է՝ նուկլեոֆիլ: Մակայն ժամանակին Բնգոլդը իր այս բնորոշմանը հավելել է նաև հետևյալը. «կարելի է գուտ պայմանականորեն ռեակցիոն մասնիկներից մեկին համարել «ռեագենտ», իսկ մյուսին՝ «սուբստրատ», այսինքն՝ մասնիկ, որի վրա ազդում է ռեագենտը»:

Սույն աշխատանքում ցույց է տրվում, որ սկզբունքային բնույթի բնորոշման մեջ նման անհետևողականությունը անթույլատրելի է և անընդունելի, քանի որ այն վերաբերվում է ոչ թե ինչ որ պայմանավորվածության, այլ մասնիկների բնատուր հատկությանը: Դա նշանակում է, որ նման մոտեցումը հավասարազոր է օրինականացնելուն, որ նուկլեոֆիլ կամ էլեկտրոֆիլ մասնիկը մեկ անվանվի էլեկտրոֆիլ, մեկ՝ նուկլեոֆիլ: Ահա թե ինչու անհնար է, որ բնության մեջ գոյություն ունենա մասնիկ, որն էլեկտրոֆիլ բնույթով օժտված լինելով հանդերձ՝ բացահայտի նուկլեոֆիլ ռեակցիա և՛ հակառակը: Հետևապես՝ բնության մեջ իրական S_N1 տիպի նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիա գոյություն ունենալ չի կարող, իսկ նկատված անձնության վերացումն անհրաժեշտություն է:

ON THE INGOLD'S CLASSIFICATION OF REACTANTS AND REACTIONS

A. A. GEVORKYAN, K. A. PETROSYAN, A. S. ARAKELYAN and I. D. CUNNINGHAM

During the investigation on the scope and limitations of the Unified Rule of Elimination (URE) it becomes possible to show that the principles of this Rule have general utility for all types (substitution, addition, elimination and rearrangement) of organic reactions. This is motivated by the fact that the URE principles adequately describe the donor-acceptor interactions occurring in transition states and due to the genetic relation existing between the mechanisms of organic reactions.

These ion-pair principles allow also to reveal the correctness in the classification of reactions and reagents in organic chemistry as illustrated in this paper for the 'so called' S_N1 reaction.

It is known that, according to the established (Ingold's) versions, the classification of reagents and reactions is based on the properties of interacting molecules. In other words, a reaction is considered as a nucleophilic one, if it starts due to the nucleophilicity of the reagent. Conversely, the reaction is recognized as an electrophilic one, if it is initiated by the electrophilic particle. In both cases the "passive" component of reaction is termed "substrate". However, according to Ingold "it is, of course, a pure

convention as to which of two interacting substances is regarded as “the reagent”, and which “the substrate”, that is, the substance on which the reagent acts”.

Ingold’s definition without doubt is rather entrenched in organic chemistry. Even the IUPAC commission adopted this point of view and introduced it into glossaries of terms of physical organic chemistry. However, we believe that Ingold’s this “clarification” leads to uncertainty and can rather disorientate, than serve as a guiding principle for the determination of organic reaction mechanisms.

The most obvious example of this inaccuracy is the assumption on so-called monomolecular nucleophilic substitution, designated as S_N1 . This type of reaction is realized under solvolytic conditions, when from the substrate an **electrophilic carbocationic** species are generated. In the second stage of reaction, these species interact with a nucleophile, leading to substitution product. However, comparing the traditional view with the ion-pair principles of the URE, one can see that the existence of a true S_N1 mechanism is **impossible**. Really in these conditions the species are generated (spatially and solvate separated ion pairs – see the URE principles), the reactions of which with nucleophiles (electron donors) may be only electrophilic in nature. It means that the registration of the properties (nucleophilic in the nature), which are dramatically opposite to those naturally inherent properties (the electrophilic ones) to these particles, must be excluded at all, and the existence of the true S_N1 type monomolecular substitution in nature is impossible. Hence the comprehension of the disorientating role in the definition of the reaction nature (of the driving forces) and its elimination is necessity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М. // ЖОрХ, 1987, т. 23, №8, с. 1660.
- [2] Геворкян А.А., Аракелян А.С. Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №3, с. 204.
- [3] Gevorgyan A.A., Arakelyan A.A., Cockerill A.F. Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [4] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х. // ЖОХ, 2001 т. 71, вып. 5, с. 776.
- [5] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А. // ЖОХ, 2000, т. 70, №10, с. 1757.
- [6] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. // ЖОХ, 2002, т. 72, №5, с. 821.
- [7] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А. // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 2, с. 315.
- [8] Геворкян А.А., Саргсян М.С. // ЖОрХ, 1990, т. 26, вып. 8, с. 1810.
- [9] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г. // ЖОХ, 1997, т. 67, вып. 6, с. 1050.
- [10] Геворкян А.А., Казарян П.И., Авакян С.В., Симонян Э.С. // ХГС, 1989, №3, с. 309.
- [11] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г. // Арм.хим.ж., 1994, т. 47, №1-3, с. 152.
- [12] Геворкян А.А. Тезисы международной конференции по фотохимии памяти Дж. Чамичиана, Ереван, 13-14 октябрь, 1997, с. 12.
- [13] Геворкян А.А., Аракелян А. С., Авакян О.В., Обосян Н.Г. // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 2, с. 315.
- [14] Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, 1056 с.

- [15] Днепро́вский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии, Л., Химия, 1979, 520 с.
- [16] Lowry Th.H., Richardson S.K. Mechanism and theory in organic Chemistry. New York, 1981, 506 p.
- [17] Saunders W.H., Cockerill A.F. Mechanism of Elimination Reactions, New York, 1973, 480 p.
- [18] Cockerill A.F., Harrison R.G. in Chemistry of Double-Bonded Functional Groups. London; New York; Sydney; Tokyo, 1977. Suppl. A. p.149.
- [19] McLennan D.J. // Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2999.
- [20] Eliel E.L., Wilen S.H. Stereochemistry of Organic Compounds, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, Wiley & Sons, 1994, 1267 p.
- [21] Потапов В.М. Стереохимия, М., Химия, 1988, 464 с.
- [22] Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 5, Физическая органическая химия. М., 1985, 380 с.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՐՄԻՆՆԵՐԻ ՀԱՅԵՐԵՆ ԹԱՐԳՄԱՆՈՒԹՅԱՆ
ՄԻ ՔԱՆԻ ԹԵՐԱՅՈՒՄՆԵՐԸ**

ԱԼԵՔՍԱՆԴՐ ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտ, Երևան

Բնական գիտությունների բնագավառում կատարվող թարգմանությունները հարյուրամյակների հարուստ փորձ ունեն։ Նրանցից ամենաուսանելին այն է, որ եթե թարգմանությունը չի ապահովում տերմինների միանշանակություն, տեղեկատվությունը մեծամեծ թյուրիմացությունների ու սխալների աղբյուր է դառնում։ Այդ հանգամանքը նկատի առնելով ոչ հեռու անցյալում գիտական հոդվածները գրվում էին միայն լատիներենով [1]։ Սակայն որոշ ժամանակ անց գիտակցվեց, որ դա նույնպես խնդրի լուծում չէ։ Քիմիկոսները այդ խնդիրը շրջանցեցին միայն մասնակիորեն հրաժարվելով լատիներենից։ Բարեփոխման էությունը կայանում է նրանում, որ պահպանվում են տերմինների լատինական և հունական հենքերը (տերմինները որպես կանոն տառադարձվում են), իսկ փաստացի նյութը ներկայացվում ազգային լեզուներով [2]։ Կենսաբաններն ու բժիշկները, ինչպես հայտնի է, նույնպես յուրովի լուծեցին այդ խնդիրը. նրանք ազգային հետ պարտադիր համարեցին նաև տերմինների լատինական գրելաձևը։

Քիմիկոսների այդ սկզբունքն արդեն անցել է երկու հարյուրամյակների փորձությունների շրջան և արդարացվել բազմակողմանիորեն։ Դրա լավագույն ապացույցը դեռևս 19-րդ դարում մշակված քիմիական անունների անվանակարգման (տերմինոլոգիայի) համակարգն է, որով քիմիկոսները մինչև օրս առաջնորդվում են՝ առանց որևէ լուրջ դժվարության։ Հետագայում անվանակարգման այդ մոտեցումն ավելի է ճշգրտվել և կատարելագործվել Մաքուր և Կիրառական Քիմիայի Միջազգային Միության (IUPAC- ի) կողմից և դարձել անառարկելի ուղեցույց (իհարկե, որոշակի դրույթների սահմաններում) գիտական և ուսումնական գրականության համար [3,4]։ Անվանակարգման այդ սկզբունքները արտակարգ պարզ են ու հստակ։ Այդ է պատճառը, որ շատ հազվադեպ է, որ նրանք մասնագետին կանգնեցնեն որևէ երկմտանքի առաջ։ Դա նույնպես իր հիմնավորումն ունի. տերմինների ընտրությունը և թարգմանությունը միշտ էլ կատարվել է բնագավառի լավագույն գիտական կողմից միայն։ Այդպիսով կանխվել են (չնայած ոչ միշտ [5]) այն թյուրիմացությունների մեծ մասը, որոնք կարող էին անտեղյակության հետևանքով սողոսկել գրականություն և

ապակողմնորոշել ինչպես գիտնականներին, այնպես էլ մանկավարժներին և ուսանողությանը:

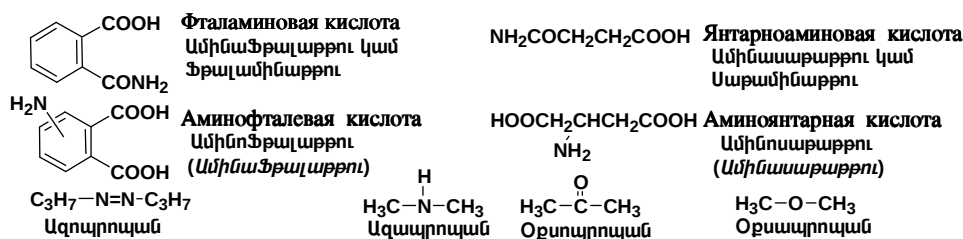
Սակայն, անտեսելով այդ հանգամանքը, վերջին տասնամյակներում Հայաստանում քիմիական տերմինների այնպիսի թարգմանություններ են առաջարկվել (և զարմանալի կերպով ընդունելության արժանացել), որոնք այսօր իսկ զավեշտի և լուրջ մտահոգությունների առարկա են դարձել [6-19]: Պատճառը մեկն է. հայ քիմիկոսների մի մասը, և՛ անգամ՝ որոշ լեզվաբաններ, կարծում են, թե կարելի կամ հնարավոր է անտեսել այն «փոքրիկ» նրբությունները, որոնց մասին խոսվեց վերևում: Այսինքն՝ վարվում են այնպես, որ կարծես թե թարգմանությունների վերոհիշյալ սկզբունքները և փորձը գոյություն չունեն կամ հնարավոր է ազգային լեզուներով (տվյալ դեպքում՝ հայերենով) ստեղծել սեփական քիմիական տերմինաշար՝ առանց անհաղթահարելի հակասությունների մեջ մտնելու ընդունված միջազգային անվանակարգության և միջազգային քիմիական հանրության հետ:

Դուրս է գալիս, որ այլ ազգերի քիմիկոսները նման խնդիր իրենց առաջ դնել չեն համարձակվում, իսկ հայ քիմիկոսների համար դա որևէ դժվարություն չի ներկայացնում: Արդյունքում բավականին հաճախակի են դարձել այնպիսի թարգմանությունները, որոնց համաձայն կարծես թե առաջնայինը թարգմանել-հայերեն դարձնելն է ինչքան հնարավոր է շատ «օտարալեզու» բառեր ու տերմիններ՝ նույնիսկ եթե այդպիսով անտեսվում են քիմիական տերմինոլոգիայի միջազգայնորեն կանոնակարգված սկզբունքները [6,7]: Իրավիճակը առավել է ահագնանում, երբ թարգմանիչը բավարար չափով չի տիրապետում լեզուներից որևէ մեկին և՛ մանավանդ՝ առարկային (նման փաստերի մասին տես ստորև): Այս ամենի արդյունքում ակադեմիական հրատարակություններում և նույնիսկ դպրոցական դասաքրքերում [6-19] սկսել են երևան գալ այնպիսի «հայացված»-աղավաղված տերմիններ, որոնց գոյությունն ու գործածությունը սխալ և անթույլատրելի պետք է համարել:

Ակնառու լինելու համար խնդիրը քննարկենք կոնկրետ օրինակների վրա: Սկսենք քննարկումը ռուսական և եվրոպական լեզուներում «օ» տառով ավարտվող ռադիկալների անունների հայերեն թարգմանություններից: Առաջնորդվելով զուտ հայերենի քերականությամբ, հայ թարգմանիչներից ոմանք այն մտայնությունն են ստեղծել, թե իբրև ավելի ճիշտ է ասել «ամինամիացություն» (ամինաթթու, ամինաշաքար և այլն), քան ամինմիացություն (ամինոթթու, ամինոշաքար և այլն): Մինչդեռ այդ մոտեցումը իր թվացյալ ճշմարտությամբ հանդերձ սկզբունքային բնույթի հակասությամբ մեջ է քիմիական տերմինաշինության ներքին կանոնների ու օրինաչափությունների հետ [3,4]: Մասնավորապես նա անտեսում է, որ քննարկվող բառերում «օ»-ն ոչ թե հոդակապի դեր ունի, այլ միջազգայնորեն ընդունված միջոցի, որի օգնությամբ ցույց է տրվում, որ այդ սկզբունքով կազմված բառերում խոսքը ոչ թե բառարմատների, այլ նրանցից սերված, սակայն բոլորովին այլ անուններ ունեցող բեկորների (ռադիկալների) մասին է: Նման պարագայում ոչ հայերենի և ոչ էլ որևէ այլ ազգային լեզվի հոդակապ այդպիսի տարբերակում ոչ ակնկալում է, ոչ էլ ունակ է այն փոխանցել ընթերցողին: Փորձել լուծել բնագավառի համար այնպիսի կարևորության մի խնդիր, ինչպիսինը թարգմանությունն է,

առանց գիտակցելու, որ ազգային լեզուների քերականությունները (այդ թվում հայերենինը) և քիմիական տերմինների շինարարությունը բոլորովին տարբեր սկզբունքների հիման վրա են կառուցված, անհնար է:

Այս ամենի մեջ ավելի համոզվելու համար ենթադրենք թե ճիշտ են մեր թարգմանիչները: Այդ դեպքում պետք է կարծել, թե «аминосоединение»-ամինացություն (անգլերեն «amino compound») տերմինի նմանությամբ պետք է որպես «ա» թարգմանել նաև բոլոր այդպիսի «օ» «հոդակապ» ունեցող ռադիկալների անունները: Այլապես անիմաստ է մեկ կամ մի քանի բառ թարգմանել մի, իսկ մյուսները՝ այլ կանոնով կամ թողնել «առանց թարգմանության», ինչպես դա հաճախ է արվում հայ իրականության մեջ [6-19]): Դրանից հետևում է. որ այնպիսի բառեր, ինչպիսիք են «аминокислота», «азосоединение», «оксосоединение» և այլն, հայերենում պիտի թարգմանել-դարձնել ամինաթթու, ազամիացություն, օքսամիացություն և այլն: Եթե այդ սկզբունքը բավականին օրինաչափ է և ընդունելի հայերենի քերականության տեսակետից, սակայն՝ ոչ քիմիական տերմինաբանության առումով: Պատճառն այն է, որ (ինչպես ասվեց) օրգանական քիմիայում վաղուց է ընդունվել անվանակարգության մի ձև [3,4], ըստ որի տառափոխանակության և՛ հատկապես՝ նույն «օ»-ն (այսինքն՝ հայ թարգմանիչների կողմից «հոդակապի» տեղ ընդունվող տառը) «ա»-ով փոխարինելու միջոցով սկզբունքային բնույթի տեղեկություն է հաղորդվում մոլեկուլի կառույցի մասին: Դրա հետևանքով նման բառերի մեջ «օ»-ն որպես «ա» թարգմանելը խարխուլում է քիմիական տերմինաբանության միջազգայնորեն ճանաչում ստացած սկզբունքները: Այդ հանգամանքի անտեսումը հանգեցնում է տերմինների միանշանակության խախտման, խառնաշփոթությունների ու ամենատարբեր սխալների: Այդպիսով հայ ընթերցողը (դպրոցականը, ուսանողը, ուսուցիչը և անգամ՝ դասախոսն ու գիտնականը) մոլեկուլի կառուցվածքի մասին ստանում է մի (իրականում՝ սխալ), իսկ թարգմանության սկզբունքներին հետևող երկրների քիմիկոսները՝ բոլորովին այլ (ճիշտ) ինֆորմացիա: Օրինակ «ազո»-ն՝ «ազա» կամ «ոքսո»-ն՝ «օքսա», «ամինո»-ն՝ «ամինա» թարգմանելով մոռացվում կամ անտեսվում է (որի իրավունքը մասնագետը չունի), որ խոսքը ոչ թե միևնույն, այլ սկզբունքորեն իրարից տարբերվող քիմիական մասնիկների մասին է: Հիրավի՝ «ազոն»-ն՝ ցուց է տալիս, որ մոլեկուլում գոյություն ունի ազոտի կրկնակի կապով իրար միացած երկու ատոմներից բաղկացած խմբավորում ($N=N$), իսկ «ազան»՝ ընդամենը միայն ազոտի մեկ ատոմ, այն էլ եթե այն գտնվում է ածխածնային շղթայում: Նույն ձևով՝ «օքսո»-ն ցուցանում է մոլեկուլում կարբոնիլային խմբի ($C=O$ -ի) առկայությունը, իսկ «օքսա»-ն՝ դարձյալ թթվածնի ատոմի առկայություն, սակայն՝ եթե այն եթերային բնույթի է և գտնվում է շղթայի ներսում:



Օրինակ, ամինոթթթությունները կարող էին անվանվել «*ամինաթթուներ*», եթե ամինի (այսինքն՝ R_3N- ի) և նրա ռադիկալի (R_2N- ի) անունները նույնը լինեին: Մինչդեռ հայտնի է, որ ամինի և նրա ռադիկալների անունները տարբեր են. առաջինի անունը «ամին» է, իսկ երկրորդինը՝ «ամինո»: Դրա համար էլ այդ «ո»-ի (կամ «օ»-ի) մեջ սովորական հոդակապ ակնկալելը և այն որևէ ազգային լեզվով թարգմանելը անթույլատրելի է (պարզապես կոպիտ սխալ է): Բացի դրանից, չգիտես ինչու, հայ թարգմանիչները անտեսում են, որ օրգանական քիմիայում գոյություն ունեն նաև իսկական ամինային միացություններ – «ամինամիացություններ», որոնք բոլորովին էլ ամինոթթություններ չեն [3] (տես սխեման): Դրանք այսպես կոչված ամինային թթուներն են (ռուսերեն՝ «аминные кислоты», անգլերեն՝ «aminic acids»): Հիբավի (տես սխեման), ոչ ամինաֆթալաթթուն (ֆթալամինաթթուն) է ամինոֆթալաթթու, ոչ ամինասաթաթթուն (սաթամինաթթուն)՝ ամինոսաթաթթու: Դրանք բոլորովին տարբեր դասերի պատկանող միացություններ են, որն անտեսելը հանգեցնում է կոպիտ սխալների: Դրանում համոզվելու համար բավական է իրար հետ համադրել սխեմայում բերվող ամինո- և ամինաթթուների իրական բանաձևերն ու նրանց անունները հայ թարգմանիչների կողմից առաջարկվող մեկերի (շեղատառերով բերվածների) հետ: Այսպիսով ակնառու է դառնում այն սխալ թարգմանությունների էությունն ու անհեռանկարայնությունը, որը հանիրավի տարածում է ստանում Հայաստանում:

Սույն մոտեցման մի այլ տարօրինակությունն էլ այն է, որ նրա կողմնակիցները, առանց որևէ հիմնավորում տալու, այդպիսի «հոդակապ» ունեցող տերմինների մի մասի «օ»-ն «թարգմանում» են հայերեն, իսկ մյուսներում՝ «անտեսում» [6,7]:

Նույնպիսի անհիմն ու վնասաբեր կամայականություն է կատարվում նաև որոշ թվականների [թվային նախդիրների («числовые префиксы»)] թարգմանությունների ժամանակ [6-19]. գտնում են, իբրև թե պետք է ասել ածխածնի երկօքսիդ, անագի քառաքլորիդ, միամեր, բազմամեր և այլն և ոչ թե՝ ածխածնի դիօքսիդ, անագի տետրաքլորիդ, մոնոմեր, պոլիմեր և այլն: Մինչդեռ այս խնդրում նույնպես «հայամետության» որևէ կարիքը չկա: Դրանում համոզվելու համար չպետք է չիմանալուն տալ գիտական անվանակարգության մի այլ տարրական դրույթ, ըստ որի քիմիական տերմիններում բացի «թարգմանելի» թվականներից ընդունված է գործածել նաև «սեփական» (միջազգայնորեն ընդունված) քիմիական թվականներ [2-4]: Դա ոչ թե պատահական, այլ բազմակողմանիորեն կշռադատված ընտրություն է, որը պայմանավորված է միայն մի հանգամանքով. վաղուց է հասկացվել, որ նման բառերի ազգային լեզուներով կատարվող թարգմանությունների ժամանակ ծագում են խառնաշփոթություններ, որոնցից խուսափելը գործնականորեն անհնար է:

Հիբավի, եթե պարզագույն անօրգանական և օրգանական միացությունների դեպքերում կարելի է ինչ որ չափով ընդունելի համարել, որ երկաթի դիքլորիդը, երկաթի տրիքլորիդը, ածխածնի տետրաքլորիդը և նման այլ միացություններ անվանվեն երկաթի երկքլորիդ, երկաթի եռքլորիդ, ածխածնի քառաքլորիդ և այլն, ապա ավելի բարդ օրինակների դեպքերում նման «հետևողականությունը», մանավանդ օրգանական մոլեկուլների պարագայում, հանգեցնում է լուրջ

տարաձայնությունների: Օրինակ, ինչպե՞ս պետք է թարգմանել «гексафторгексан»-ը: Բնական է, որ եթե տետրաքլորածխածինը «թարգմանում-դարձնում են» քառաքլորածխածին, ապա երևի թե՛ «гексафторгексан»-ն էլ պիտի դարձնել վեցաֆտորհեքսան, կամ՝ էլ ավելի «հայացված» վեցաֆտորվեցան: Չենք կարծում, թե նման տերմինները երբևէ ավելի ընդունելի կդառնան, քան հեքսաֆտորհեքսանը: Մանավանդ որ քիմիան այս հարցում հարյուր տարուց ավելի է, որ ունի իր փորձությունների շրջան անցած և համընդհանուր ճանաչում գտած սկզբունքները [2-4]: Խախտել այդ սկզբունքները ոչ ոքի իրավունք չի վերապահվում: Այդ պատճառով և ոչ մի ազգային լեզվում ոչ հեքսանն է թարգմանվում «վեցանի», ոչ էլ որևէ այլ թվային նախդիր (տես աղյուսակը և [2-4,20]): Իսկ եթե որևէ փորձ, այնուամենայնիվ, արվում է, այն ավարտվում է կատարյալ անհաջողությամբ [6]: Հիրավի, եթե իրենք իսկ «մոտեցման» ջատագովներն են дигидропирирол-ը դարձնում ,երկհիդրոպիրոլե, իսկ «декагидронафталин»-ը և «пентахлорфенол»-ը՝ դեկահիդրոնաֆտալին (իսկ ինչու՞ ոչ «տասահիդրոնաֆտալին») և պենտաքլորֆենոլ (և ինչու՞ ոչ «հինգաքլորֆենոլ»), եթե «полимер»-ին մեկ անվանում են պոլիմեր, մեկ՝ «բազմաչափակ» և այլն, ապա անատարկելի է դառնում, որ այդ մոտեցումը ավելի շատ խառնաշփոթ է առաջ բերում, քան կատարում միանշանակ ու հավաստի տեղեկատվության դեր: Մանավանդ երբ այդպիսի թարգմանությունների կողքին ավելանում են նաև այնպիսի «ստեղծագործություններ», ինչպիսիք «гексаметилендиамин»-ը «հեքսամեթիլեներկամին» կամ «պիրազոլ»-ը «երկազին» դարձնելն է: Թե ինչն է պատճառը, որ այս «մոնո»-ներն ու «դի»-երը այլ թվականների համեմատությամբ այսքան մեծ «առավելությունների» են արժանանում, այդպես էլ մնում է անհայտ: Հանդուրժել նման ամենաթողությունը այն աստիճանի, որ քիմիական մեծ ավանդույթներ ունեցող երկրում նման ձևով «հայացված»-աղավաղված տերմինների թիվը հասնի հարյուրավոր ու հազարավոր անունների [6-19], առնվազն զարմանալի է: Մանավանդ երբ գործնականորեն անհնար է այդ օրապակաս սկզբունքի օգտին որևէ գիտական արդարացում գտնել:

Օրգանական քիմիայում օգտագործվող թվային նախդիրների ցանկ

Բազմապատկան ֆակտորը	Թվային նախդիրները			
	Անգլերեն	Գերմաներեն	Ռուսերեն	Հայերեն
1	Mono	Mono	Моно	մոնո
2	Di	Di	Ди	դի
3	Tri	Tri	Три	տրի
4	Tetra	Tetra	Тетра	տետրա
5	Penta	Penta	Пента	պենտա
6	Hexa	Hexa	Гекса	հեքսա
7	Hepta	Hepta	Гепта	հեպտա
8	Octa	Okta	Окта	օկտա
9	Nona	Nona	Нона	նոնա
10	Deca	deka	Дека	դեկա

Նույն միջազգայնորեն ընդունված սկզբունքի չիմացության (թե անտեսման) արդյունք է նաև այն հանգամանքը, որ տետրաեդրը թարգմանում են որպես քառանիստ: Մինչդեռ, ոչ տետրաեդրը, ոչ օկտաեդրը և ոչ նման մի այլ տերմին, որի հիմքում հունական կամ լատինական բառարմատներով կազմված թվերն են, այլ լեզուներով թարգմանվելու կարիքը չունեն (տես աղյուսակը) [2-4,20]: Այսինքն՝ թարգմանելը չի արգելվում և լավ կլիներ, որ խնդիրը լուծվեր այդ ճանապարհով: Օրինակ, ո՞վ և ինչու՞ պիտի դեմ լինի, որ հայերեն և ոչ թե հունական թվականներով ասվեն միավալենտ, երկվալենտ, եռավալենտ (ընդհանուր դեպքում՝ բազմավալենտ) և այլ սահմանափակ կիրառություն ունեցող բառերը: Սակայն, ինչպես ասվեց վերևում և ցույց են տալիս կոնկրետ փաստերը, նման մոտեցումները այլ դեպքերում (որպես կանոն), հանգեցնում են տերմինների միանշանակության խախտման և գիտական տեքստի ընկալման դժվարությունների: Այս ամենից զատ թվականների թարգմանության մեջ կա ևս մի նրբերանգ, որը հայերեն թարգմանությունների ժամանակ դարձյալ անտեսվում է: Դա այն է, որ քիմիական տերմինոլոգիայի, ասենք, «տրի»-ն (հունական «երեք»-ը), նշանակում է ոչ թե «սովորական երեք», այլ «եռապատիկ» (ընդհանուր դեպքում՝ «բազմապատիկ»): Օրինակ, «трихлорметан»- ի դեպքում համարժեք թարգմանությունը ոչ թե եռաքլոր-, այլ եռակիքլորմեթանն է, իսկ իրապես ճիշտ (միջազգայնորեն ընդունելի) թարգմանությունը՝ հատկապես՝ տրիքլորմեթանը: Զի կարելի աչքաթող անել նաև այն հանգամանքը, որ քիմիայում ընդունված է իրարից զանազանել նաև միևնույն տեղակալիչի բազմապատկում ցուցանշող տարատեսակները՝ «բի»-ն՝ «դի»-ից ու «բիս»-ից, «տրին»՝ «տրիս»-ից և այլն, որոնք միշտ չէ որ իրար համարժեք են:

Վերոհիշյալ սկզբունքները չխախտելու նկատառումով է նաև, որ բոլոր Եվրոպական լեզուներում, օրինակ, «ֆոտոքիմիան» անվանվում է ֆոտոքիմիա [20] և ոչ թե «լուսաքիմիա», ինչպես հայ թարգմանիչներն են մեզ առաջարկում. կարծես թե ռուսերենում կամ այլ եվրոպական լեզուներում «լույս» բառ գոյություն չունի և նրանք միայն «ճարահատյալ» են «լուսաքիմիա»-ին ֆոտոքիմիա անվանում: Դա միևնույն է, թե մի քանի տարի հետո էլ այս սկզբունքներից անտեղյակ մեկը նկատի, որ «յոդը» մանուշակագույն է նշանակում և առաջարկի այն ներկայացնել իր «հայկական» «տարբերակով» (ասենք՝ «մանիշ» [7]), որը բնութագրական է քիմիական տերմինալոգիայի ձևավորման նախնական, սակայն ոչ նրա ներկա զարգացման փուլին, երբ անհրաժեշտ է նկատի առնել բոլոր երկրների կուտակած դրական փորձը և ոչ թե կրկնել արդեն մի անգամ թույլատրված և փակուղի տանող սխալները: Սակայն դա երբեք էլ չի նշանակում, թե թարգմանություններ անելն արգելվում է և պիտի միայն տառադարձումներ կատարել: Բոլորովին: Մանավանդ երբ դրա կանխելն անհնար է: Բայց դա չի էլ նշանակում, թե կարելի է ամենաթողությունը թարգմանության սկզբունք՝ դարձնել՝ քիմիական գիտության մեջ անխափան աշխատող պայմանավորվածությունները խախտելու համար: Օրինակ, եթե մեկը կարծում է, թե կարելի է «էլեկտրոլիզը» թարգմանել-դարձնել «էլեկտրատարալուծում» («հիդրոլիզը»՝ ջրատարալուծում», կատալիզատորը՝ կատալիզորդ, ինդիկատորը՝ հայտանյութ, «պիրոմետալուրգիան»՝ «ջերմամետալուրգիա», ռեագենտը՝ ազդանյութ, էկզոթերմիան՝ ջերմանջատիչ, էնդոթերմիան՝ ջերմակլանիչ, դելոկալիզացիան՝ ապատեղայնացում, ստերեոքիմիան՝ տարածա

քիմիա, վալենտականությունը՝ արժեքականություն և այլն [6-19]), թող անի ու հասկանալի դարձնի այդ բառերի իմաստը աշակերտի ու ուսանողի համար, սակայն՝ չհամարի, որ դրանք միջազգայնորեն ճանաչում ստացած տերմինների [2-4.20] հայկական համարժեքներ են: Մանավանդ որ վերոհիշյալ «թարգմանությունների» ճնշող մեծամասնությունը ոչ էությամբ է հնարավոր թարգմանություն համարել, ոչ իմաստով:

Այսպիսի թարգմանություններում ամենաթողությունը այն աստիճանի է հասել, որ հայ թարգմանիչները համարձակվում են անգամ դպրոցական դասագրքերում այլումինումը դարձնել «այլումին» (և պաղլեդածին), անփոփոխ թողնելով նատրիումը, կալիումը, մագնեզիումը և այլն: Հենց այդպիսի «ինքնագործունեության» թերացումներն են քիմիական հանրությանը ստիպել, որ առաջություն տրվի հատկապես միջազգայնորեն կանոնակարգված տարբերակներին (էլեկտրոլիզ, էկզոթերմիա, էնդոթերմիա, հետեոցիկլ, տետրաէդր, կատալիզատոր, ինդիկատոր և այլն):

Նույնպիսի անհանդուրժելի թերացումներ կան նաև լատիներենի կամ հունարենների հենքի վրա կառուցված և համընդհանուր ճանաչում գտած բազմաթիվ այլ տերմինների, նախդիրների ու վերջածանցների «հայադարձումների» մեջ: Որպեսզի ավելի ակնառու դարձնենք, թե նման մոտեցումը իրականի փոխարեն ինչ որակի ու բովանդակության տեղեկատվություններ են փոխանցում հայ ընթերցողին, բերենք տերմինաբանական «դե»-ն «հայերենով փոխարինելու» օրինակը: Ըստ տերմինների «հայացման» ջատագովների «дегидрирование»-ն պետք է թարգմանել որպես «ջրածնազերծում»: Մինչդեռ դա նշանակում է, որ այդպիսով անտեսվում է, որ «ջրածնազերծելը» հայերենում ունի «ջրածնազուրկ» անելու իմաստ, իսկ «դեհիդրումը» ընդամենը միայն ջրածնի կամ նրա մոլեկուլի պոկում: Այսպես՝ պրոպանի դեհիդրում ասելով քիմիկոսը հասկանում է պրոպիլենի, պրոպինի կամ պրոպադիենի առաջացում, այսինքն՝ հետևալ ռեակցիաներից որևէ մեկը. $\text{MeCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{MeCH}=\text{CH}_2$ կամ $\text{MeCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, կամ $\text{MeCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{MeC}\equiv\text{CH}$: Հակառակ դրան, ջրածնազերծումը՝ ածխի գոյացման գործընթաց է միայն (այսինքն՝ ռեակցիա ըստ սխեմայի. $\text{MeCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 3\text{C}+4\text{H}_2$): Նույն ձևով՝ մոլեկուլի դեքլորացումը քլորի մոլեկուլի կամ նրա մեկ ատոմի պոկում է նշանակում, բայց բոլորովին էլ՝ ոչ մոլեկուլի քլորազերծում: Օրինակ, $\text{MeCHClCHCl}_2 \rightarrow \text{MeCHC}=\text{CHCl}$ սխեման դեքլորացման ռեակցիա է, իսկ $\text{MeCHClCHCl}_2 \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHCl} \rightarrow \text{MeC}\equiv\text{CH}$ փոխարկումը՝ քլորազերծման: Միննույն ժամանակ, եթե խոսք է գնում, ասենք, մոլեկուլը ինչ որ բանից «զերծելու» մասին, իհարկե, կարելի է և պետք է այդպիսի ածանցում կատարել: Այսպես, եթե պետք է թարգմանել «дезалкилирование»-ն, ապա (անկասկած) լավագույն տարբերակը «դեալկիլացման» հետ միասին կարող է լինել նաև «ալկիլազերծելը»: Սակայն պիտի իմանալ նաև, որ նման տարբերակներն էլ են ունենում իրենց ներքին «խութերը»: Այդ տեսակետից առավել ցուցադրական են «հայացված» տերմինների հետադարձ թարգմանությունները: Հիրավի, կարող է որևէ օրգանիկ-քիմիկոս բանաձևել «թարգմանության ընթացքում ծնված» օկտոբենզոլի, 1,3,5-տոքսոբենզոլի կամ երկօքսոբենզոլների կառուցվածքները [6]: Երբեք: Սակայն, եթե թարգմանիչը այդ նյութերի անունները

գրեր միայն այնպես, ինչպես ընդունված է ամբողջ աշխարհում, ապա որևէ կասկած չէր լինի այն մասին, որ տվյալ դեպքում խոսքը «սովորական» ֆենոլի, պիրոգալոլի, պիրոկատեխինի, ռեզորցինի և հիդրոլիսինոնի մասին է: Նման առեղծվածի երևան գալու պատճառները երկուսն են: Բացի քիմիական տերմինների ազգայինով դարձնելու սկզբունքները խախտելուց, թարգմանիչը չի գիտակցել, որ օրգանական և կոորդինացիոն քիմիաներում ընդունված է միևնույն բեկորների անունները ներկայացնել ոչ թե նույն, այլ տարբեր ձևերով: Այսինքն՝ այն ինչ ճիշտ է լիզանդի անունի համար, բոլորովին անընդունելի ու սխալ է օրգանական ռադիկալների տերմինոլոգիայի տեսակետից: Հայատառ գրականության մեջ այսպիսի թարգմանչական խոտանների օրինակները բազմաթիվ են ու բազմատեսակ [6-19]: Ուստի, բավարարվելով վերոհիշյալով, կարելի է անել հետևյալ եզրակացությունը:

Ժամանակակից քիմիայում օգտագործվող լատինական և հունական հենքեր ունեցող տերմինները գովազդային հոլովակների բառերը չեն, որոնք ցանկության դեպքերում կարող են հորինվել հայագետի կամ բնագավառի մասին սիրողական մակարդակ ունեցող անհաստների կողմից, այլ գիտականորեն հիմնավորված սկզբունքի իսկական անկյունաքարեր, որոնց փոխարինումը «հայկական (ազգային) համարժեքներով» կարող է հանգեցնել «գիտության պատի ճաք տալուն» (տվյալ դեպքում՝ քիմիական անվանակարգության): Այդ սկզբունքներն արդեն անցել են բազմամյա ու բազմատեսակ փորձությունների շրջան և ստացել միջազգային ճանաչում [2-4,20]: Նրանք լայնորեն օգտագործվում են աշխարհի բոլոր երկրներում (այդ թվում՝ Ռուսաստանում) և առայսօր որևէ այլընտրանք չունեն: Ավելին՝ մենք այն կարծիքին ենք, որ այդպիսի տարբերակ չի հաջողվի գտնել անգամ մոտակա հարյուրամյակներում: Դա նշանակում է, որ քիմիական տերմինների «հայացման» և հայերենի քերականության սկզբունքներով «վերաձևելու» պրակտիկան որևէ հեռանկար չունեցող միամիտ, դեպի փակուղի տանող ու հետադիմական մոտեցում է, որն ընդունակ է միայն գլխացավանքներ ծնելու հայ ընթերցողի (և ոչ միայն նրա) համար: Այսինքն՝ դաս քաղելով արդեն կատարված սխալներից, այլևս պետք է վերջ տալ քիմիական տերմինների թարգմանության այն արատավոր պրակտիկային, որի արդյունքում ծառացած խնդիրները ոչ թե լուծվում, այլ խճճվում են: Իսկ այդպիսի մոլորություններից գերծ մնալու միակ ուղին համընդհանուր ճանաչում գտած սկզբունքների [2-4] ոչ թե տառին, այլ ոգուն հետևելն է միայն: Ավելորդ է ասել, սակայն հատկապես այդպես են խուսափում նմանատիպ վրիպումներից աշխարհի բոլոր երկրների քիմիկոսները [2-4,20]: Համենայն դեպս, անթույլատրելի է հայերենի քերականության սկզբունքներն օգտագործել մասնագիտական տերմիններ աղավաղելու և գիտական տեղեկատվությունը սխալ կամ անհասկանալի դարձնելու համար:

НЕКОТОРЫЕ НЕДОСТАТКИ ПЕРЕВОДА ХИМИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ НА АРМЯНСКИЙ ЯЗЫК

АЛЕКСАНДР ГЕВОРКЯН

В последние десятилетия в армянский язык вкрались такие переводы химических терминов (в том числе, в учебники средних школ), в которых почти полностью игнорируются вековой опыт и традиции химической литературы. Это обстоятельство приводит к большой путанице терминов и названий соединений и дезориентирует не только учащихся, но и преподавателей и ученых. Суть подхода в том, что на армянский язык переводится все то, что в состоянии сделать переводчик. Дело дошло до того, что на армянский стали “переводить” даже префиксы и такое “соединительное гласное,” как “о,” совершенно не подозревая, что такая замена на “армянский эквивалент” (т.е. на букву “а”) приводит к безоговорочному искажению всей сути строения молекулы. Таким образом, уже на стадии перевода одно соединение “превращается” в молекулу совершенно иного строения. Например, предлагается “аминосоединение” и родственные ему молекулы называть “аминасоединениями,” совершенно игнорируя то обстоятельство, что, помимо аминосоединений, в органической химии существуют также аминовые кислоты (а армянский перевод именно это и подразумевает), которые аминокислотами не являются! Проигнорировав другое важное положение химической номенклатуры, аналогичную произвольность допускают также при переводе числовых префиксов. Речь о положении, согласно которому, в химии принято применять числовые префиксы, в основе которых лежат числительные греческого или латинского происхождения. Вопреки этому, в армянских переводах предлагается заменить эти числа на армянские эквиваленты. Даже тетраэдр предлагается перевести на “четырёхгранник”, а фотохимию – в “светохимию” и т.д. Как будто в западных и русском языках нет собственных числительных или слова “свет,” и они только “вынужденно” эти числа называют по-гречески (или на латыни), а фотохимию – фотохимией и т.д. На конкретных примерах показано, к какому абсурду приводит это пренебрежение опытом мировой практики перевода химической литературы, и рекомендуется следовать не букве, а духу принципов, рекомендованных Международным Союзом Чистой и Прикладной Химии (IUPAC) по номенклатуре. По крайней мере, считается непозволительным использовать положения грамматики армянского (национального) языка для создания путаницы в химических терминах на армянском языке. Это тенденция возврата к неоправдавшим себя методам времен становления химической науки, от которой следует отказаться возможно скорее и бесповоротно.

SOME SHORTCOMINGS IN THE CHEMICAL TERMS TRANSLATIONS INTO ARMENIAN

ALEXANDER GEVORKYAN

During the recent several decades in the Armenian the great number of chemical terms were suggested (even in middle school primer-books), which mislead the pupil and even the teachers and scientists. The essence of the approach is almost total translation into Armenian the terms by ignoring the conventional principles on the chemical nomenclature and traditions, accepted in the chemistry previously. Even if it concerns the Greek and Latin prefixes, even though this is not practiced in the Western languages and is not recommended by IUPAC commission on the terminology. The shortcoming becomes more evident, if (not seldom) only the part of the terms are translated, leaving the second ones in those original states. To be more informed on the subject some spectacular examples of such “translations” are demonstrated (in the back “translation” from Armenian) below: monomer - “*onemer*,” polymer – *multymer*; trichloromethane – *threechloromethane*; pentachlorophenole – “*fivechlorophenole*” and so on. This approach evidently leads to range of mistakes and confusions, which must be stopped without fail. At any rate it is unallowable to use the Armenian grammar for the creation of misunderstandings and confusions in the chemical terms.

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- [1] Ломоносов М.В. Полное собрание сочинений. Труды по физике и химии, т. 1, 1738-1746. М., Изд. АН СССР, 1951. 727 с.
- [2] Fieser L., Fieser M. Style Guide for Chemists. Reinholds, N.Y., 1966, 116 p.
- [3] Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 1-2, М., 1979.
- [4] Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру, М. Химия, 1983г. 223.
- [5] Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннигам И.Д. // Հայաստանի քիմիական հանդես, 2005, հ. 58, №1-2, էջ 137.
- [6] Սևոյան Թ.Շ., Աբրահամյան ժ.Բ. Ռուս-Հայերեն քիմիական տերմինների բառարան. Երևան, ՀԳՄ, 2001.
- [7] Այվազյան Հ.Մ., Գրիգորյան Ս.Կ. Հայկական քիմիական անվանակարգության բարեփոխման հիմնախնդիրները. Հայկ. Հանրագիտ., Երևան, 1998, էջ 132.
- [8] Հայկական Սովետական Հանրագիտարան, հատոր 1, էջ 209, 218, 358. Երևան 1974.
- [9] Հայկական Համառոտ Հանրագիտարան, հատոր 1, էջ 180, Երևան, 1990.
- [10] Հայաստանի քիմիական հանդես, 1960, հ.13, էջ139, 146, 153, 190, 205; 1970, հ. 23. էջ 526, 533, 549; 1975. հ.28, էջ 215, 221; 1994, հ.47, էջ 54 և այլն:
- [11] Հայաստանի քիմիական հանդես, 2000, հ. 53, 1-2, 63.
- [12] Հայաստանի քիմիական հանդես, 2001, հ. 54, 3-4, 96.
- [13] Հայաստանի քիմիական հանդես, 2002, հ. 55, 4,58; 84; 92.
- [14] Հայաստանի քիմիական հանդես, 2003, հ. 56, 1-2, 9; 64; 72; 78; 85; 102; 114.
- [15] Սահակյան Լ., Ադամյան Վ. Քիմիա, Հանրակրթական դպրոցի 7-րդ դասարանի դասագիրք, Երևան, Արևիկ, 2001.
- [16] Խաչատրյան Ա., Գրիգորյան Ֆ. Ընդհանուր քիմիայի հիմունքներ, Հանրակրթական դպրոցի 10-րդ դասարանի դասագիրք, Երևան, Միտք, 2001.
- [17] Ավետիսյան Ա., Խաչատրյան Լ. Օրգանական քիմիա, Հանրակրթական դպրոցի 9-րդ դասարանի դասագիրք, Երևան, Միտք, 2001.
- [18] Խոնդենկո Գ.Պ. Քիմիայի ձեռնարկ բուհեր ընդունվողների համար, Երևան, Լույս, 1984.
- [19] Սահակյան Լ., Խաչատրյան Ա., Բելլերյան Ն., Սարգսյան Վ. Շտեմարան, Երևան, Զանգակ, 2001.
- [20] Химический словарь на 6 языках. Варшава, 1966, 1326 с.

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, использо-

ванные 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

Նորելյաններ

Գևորգյան Ա.Ա. 3

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանրաշյան Ա.Հ., Մարկարան Է.Ռ. Ինքնաբոցավառման ռիթմում սլրոպանի
հալելումների առկայությամբ մեթան-թթվածնային խառնուրդների
փոխարկման յուրահատկությունները 5

Մանրաշյան Ա.Հ., Մկրայելյան Ա.Ժ. Ծծմբի երկօքսիդի հալելումների
ազդեցությունը ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի
ֆենոմենոլոգիայի վրա 18

Ավետիսյան Ա.Մ., Մանրաշյան Ա.Հ. Մեթանի օքսիդացումը SO_2 -ի
հալելումներով չիթային պայմաններում 26

Խաչատրյան Հ.Լ. $BN-B_4C$ կոմպոզիցիոն կերամիկական նյութերի ստացումն
այրման ռեժիմում 38

Կիրակոսյան Ա.Ղ. Տանտալի բարձր ջերմաստիճանային կարբիդացման
պրոցեսի ջերմանջատման կինետիկան 46

Հարությունյան Մ.Մ., Պանյուշկին Վ.Տ. Me^{2+} իոնի ազդեցությունը ջրային
լուծույթներում n -կարադաթթվի հետ լանթանոիդների իոնների
կոմպլեքսացության թերմոդինամիկ չափորոշիչների վրա 53

Անօրգանական քիմիա

Հովհաննիսյան Է.Բ., Կուրախանյան Ս.Ս., Հովհաննիսյան Կ.Բ.
Մակրոծակոտկեն ադսորբցիոն-տարողունակ SiO_2 -կրողների սինթեզը և
կառուցվածքի ուսումնասիրությունը 61

Օրգանական քիմիա

Դանազուլյան Գ.Հ., Մկրտչյան Ա.Դ. 2-(Պիրազոլ-1'-իլ)-4-մեթիլ-5-
էթօքսիկարբոնիլ պիրիմիդինների ռեցիկլիզացիան, որն ուղեկցվում է
պիրիմիդինային օղակի ածխածնի առումի տեղակալմամբ 70

Չորանյան Ժ.Ա. Թեփուկաթևավորների ֆերոմոններ (z)-դոդեցենիլ- և (z)-9-
տետրադեցենիլացետատների սինթեզը 78

Սարգսյան Գ.Տ., Կարապետյան Վ.Է., Ջանինյան Ա.Ա., Գրիգորյան Ջ.Վ.,
Քոչարյան Ս.Տ. Տեղակալված 3-դիմեթիլսամինամեթիլպիրազոլինների
սինթեզը 82

Ալեկյան Ա.Ա., Պիրջանով Լ.Շ., Սուլմինա Լ.Պ., Առաքելյան Ն.Ա.,
Մարգարյան Է.Ա. 1-Տեղակալված 7,8-դիմեթօքսի-3,4-դիհիդրո- և
1,2,3,4-տետրահիդրո (5H)-2-բենզադեպինների սինթեզ 87

Թուփուզյան Վ.Օ., Հովսեփյան Մ.Ս., Մկրտչյան Մ.Վ., Հովհաննիսյան Ա.Ա. N -
Տեղակալված α, β -դեհիդրոսամինաթթուների ալիլ էսթերների սինթեզը 91

Շախաբունի Ա.Ա. Լուծիչի ազդեցությունը մոնոհալոգեն տեղակալված
մեթանների կառուցվածքային մեծությունների վրա տարբեր հեղուկ
բյուրեղներում 97

Բինոյան Ֆ.Մ. Նոսկի կապի կլանման հաճախականությունը և
ինտենսիվությունը մի քանի ֆունկցիոնալ տեղակալված β, γ -
ացետիլենային ամիններում և ամոնիումային միացություններում 103

Պոլիմերների քիմիա

Դուրգարյան Ա.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա., Առաքելյան Ռ.Հ., Ավետիսյան Ա.Ա.
Պոլիբրոմպրենի էպօքսիդի փոխազդեցությունը որոշ ամինների հետ 109

Ոսկանյան Պ.Ս., Շաշկովա Ի.Մ., Լուստեր Մ.Մ., Կլյազինով Մ.Վ.,
Ցալցարակիս Ե.Կ. Կենսաբանորեն ակտիվ սոլիմերներ բույսերի համար 116

Նամակներ խմբագրությանը

Արթուրյան Հ.Ս., Անբանոսյան Ս.Կ., Գլխգորյան Ռ.Թ., Մարտիրոսյան Ս.Ս., Մազոյան Ս.Գ. Վերաբեր-Հասակի մեթոդով 1-(β -օքսիէթիլ)-3,5- գիմեթիլպիրազոլի ֆորմիլման հարցի շուրջ.....	131
Խաչատրյան Ս.Ֆ., Արթուրյան Հ.Ս., Մազոյան Ս.Ս., Հասրաթյան Գ.Վ. N-վի նիլիմիդազոլի սինթեզի նոր մեթոդ.....	134

Քննարկման կարգով

Գևորգյան Ա.Ա., Պետրոսյան Կ.Ա., Առաքելյան Ա.Ս., Բաննինգհամ Ի.Դ. Սը դիտարկում ռեազենտների և ռեակցիաների Ինդուլյան դասակարգման մասին.....	137
Գևորգյան Ա.Ա. Քիմիական տերմինների հայերեն թարգմանության մի քանի թերացումներ.....	143

Կուռուկներ հեղինակների համար	153
------------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

Геворкян А.А.	3
--------------------	---

Общая и физическая химия

Манташян А.А., Маркарян Э.Р. Особенности превращения метан-кислородных смесей в режиме самовоспламенения в присутствии добавок пропана	5
Манташян А.А., Микаелян А.Ж. Влияние добавок диоксида серы на феноменологию цепной реакции окисления водорода.....	18
Аветисян А.М., Манташян А.А. Окисление метана с добавками SO_2 в струевых условиях.....	26
Хачатрян Г.Л. Синтез композиционных материалов BN- B_4C в режиме горения.....	38
Киракосян А.Г. Кинетика тепловыделения при высокотемпературной карбидизации тантала.....	46
Арутюнян М.М., Панюшкин В.Т. Влияние иона Mg^{2+} на термодинамические параметры комплексообразования ионов лантанондов с <i>n</i> -масляной кислотой в водных растворах	53

Неорганическая химия

Оганесян Э.Б., Караханян С.С., Оганесян К.Б. Синтез и исследование структуры макропористых адсорбционно-емких SiO_2 -носителей.....	61
--	----

Органическая химия

Данагулян Г.Г., Мкртчян А.Д. Рециклизации 2-(пиразол-1'-ил)-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов, сопровождающиеся замещением атома углерода пиримидинового кольца	70
Чобанян Ж.А. Синтез (z)-7-додеценил- и (z)-9-тетрадеценилацетатов — феромонов чешуекрылых	78
Саргсян Г.Т., Карапетян В.Е., Джанинян А.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. Синтез замещенных 3-диметиламинометилпиразолинов	82
Агекян А.А., Пирджанов Л.Ш., Соломина Л.П., Аракелян Е.А., Маркарян Э.А. Синтез 1-замещенных 7,8-диметокси-3,4-дигидро- и 1,2,3,4-тетрагидро(5H)-2-бензазепинов.....	87
Топузьян В.О., Овсепян М.С., Мкртчян М.В., Оганесян А.А. Синтез аллиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот.....	91
Шахатуни А.А. Влияние растворителя на структурные параметры метилгалогенидов в различных жидких кристаллах	97
Киноян Ф.С. Частоты колебаний и интенсивности полос поглощений $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в некоторых функционально замещенных β,γ -ацетилсеновых аминах и аммониевых соединениях.....	103

Химия полимеров

Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Аветисян А.А. Взаимодействие эпоксицированного полихлоропрена с некоторыми аминами	109
Восканян П.С., Шашкова И.М., Лоттер М.М., Клягина М.В., Тсатсаракис Е.К. Биологически активные полимеры для растений	116

Письма в редакцию

Аттарян О.С., Антаносян С.К., Григорян Р.Т., Мартиросян С.С., Мацюян С.Г. К вопросу формилирования 1-(β -оксиэтил)-3,5- диметилпиразола по методу Вильсмайера-Хаака	131
Хачатрян С.Ф., Аттарян О.С., Мацюян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В. Новый метод синтеза N-винилимидазола	134

В порядке дискуссии

Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннингем И.Д. К воп- росу классификации реакций и реагентов по Ингольду	137
Геворкян А.А. Некоторые недостатки перевода химических терминов на армянский язык	143

Правила для авторов	153
---------------------------	-----

CONTENTS

Anniversaries

<i>Gevorgyan A.A.</i>	3
-----------------------------	---

General and Physical Chemistry

<i>Mantashyan A.A., Markaryan E.R.</i> The peculiarities of methane-oxygen mixtures transformation with propane additives in the self-ignition mode	5
<i>Mantashyan A.A., Mikayelyan A.G.</i> Influence of sulfurous gas on phenomenology of hydrogen oxidation chain reaction.....	18
<i>Avetisyan A.M., Mantashyan A.A.</i> Oxidation of methane with SO ₂ additives in flow conditions.....	26
<i>Khachatryan H.L.</i> Combustion synthesis of BN-B ₄ C composite ceramic materials	38
<i>Kirakosyan A.G.</i> The kinetics of heat release at high temperature carbidization of tantalum	46
<i>Arutunyan M.M., Panyushkin V.T.</i> Influence of Mg ²⁺ ion on thermodynamic parameters of lanthanide ion complexation with n-butyric acid in aqueous solutions	53

Inorganic Chemistry

<i>Hovhannisyan E.B., Karakhanyan S.S., Hovhannisyan K.B.</i> Synthesis and structure research of macroporous adsorbtion-capacious SiO ₂ -carriers.....	61
--	----

Organic Chemistry

<i>Danagulyan G.G., Mkrtchyan A.D.</i> Recyclizations of 2-(pyrazole-1'-yl)-4-methyl-5-ethoxycarbonylpyrimidines accompanied by substitution of a pyrimidine ring carbon atom	70
<i>Chobanyan J.A.</i> The synthesis of (z)-7-dodecenyl- and (z)-9-tetradecenyl acetates pheromones of <i>lepidoptera</i>	78
<i>Sargsyan G.T., Karapetyan V.E., Janinyan A.A., Grigoryan J.V., Kocharyan S.T.</i> Synthesis of substituted 3-dimethylamino-methylpyrazolines.....	82
<i>Aghekyan A.A., Pirjanov L.Sh., Solomina L.P., Arakelyan E.A., Markaryan E.A.</i> Synthesis of 1-substituted 7,8-dimethoxy-3,4-dihydro and 1,2,3,4-tetrahydro (5H)-2-benzazepines	87
<i>Topuzyan V.O., Hovsepyan M.S., Mkrtchyan M.V., Hovhannisyan A.A.</i> Synthesis of allylic esters of the N-substituted α,β -dehydroamino acids	91
<i>Shahkhatuni A.A.</i> Solvent effects on structural parameters of monosubstituted halomethanes in different liquid crystals	97
<i>Kinoyan F.S.</i> Oscillation frequencies and the intensity of C $\equiv$ C bond absorption bands in some functionally substituted β,γ -acetylene amines and their ammonium compounds	103

Polimeric Chemistry

- Durgaryan A.A., Durgaryan N.A., Arakelyan R.A., Avetissyan A.A.*
Interaction of polychloroprene epoxide with some amines..... 109
- Voskanyan P.S., Shashkova I.M., Lotter M.M., Klyagina M.V., Tzatzarakis E.K.* Bioactive polymers for plants 116

Letters to Editors

- Attaryan H.S., Antanosyan S.K., Grigoryan R.T., Martimasyan S.S., Matsuyan S.G.* About formilation of 1-(oxiethyl)-3,5-dimethylpyrazole by method of Vilsmyer-Haak..... 131
- Khachatryan S.F., Attaryan H.S., Macoyan M.S., Kinoyan F.S., Asratyan G.V.* New method of synthesis of N-vinylimidazole 134

For Discussion

- Gevorkyan A.A., Petrosyan K.A., Arakelyan A.S., Cunningham I.D.* On the Ingold's classification of reactants and reactions..... 137
- Gevorkyan A.A.* Some shortcomings in the chemical terms translations into armenian 143

- Rules for Authors** 153